

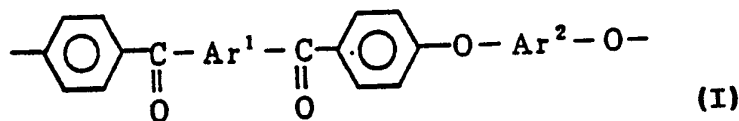


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類5 C08G 65/40 // D01F 6/66 H01B 3/42</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 90/14379</p> <p>(43) 国際公開日 1990年11月29日(29. 11. 1990)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00650 (22) 国際出願日 1990年5月22日(22. 05. 90)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平1/127742 1989年5月23日(23. 05. 89) JP 特願平1/331138 1989年12月22日(22. 12. 89) JP 特願平1/331139 1989年12月22日(22. 12. 89) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 松村俊一 (MATSUMURA, Shunichi)[JP/JP] 〒740 山口県岩国市尾津町2-55-4 Yamaguchi, (JP) 伊藤誠司 (ITO, Seiji)[JP/JP] 〒740 山口県岩国市山手町2-9-2 Yamaguchi, (JP) 稲田博夫 (INATA, Hiroo)[JP/JP] 〒741 山口県岩国市平田6-49-5 Yamaguchi, (JP) 定延治朗 (SADANOBU, Jiro)[JP/JP] 〒740 山口県岩国市室の木町4-74-8 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 * DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: POLY(ARYLENE ETHER KETONE), METHOD OF ITS PRODUCTION, AND ITS USE

(54) 発明の名称 ポリ(アリーレンエーテルケトン)、その製造法およびその用途



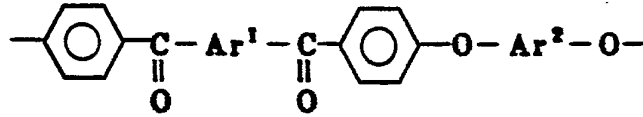
(57) Abstract

A poly(arylene ether ketone) mainly comprising repeating units represented by general formula (I), wherein Ar¹ represents a 1,5-, 2,6- or 2,7-naphthalene ring or a combination thereof, and Ar² represents a p-phenylene, p,p'-biphenylene, or 1,5-, 2,6- or 2,7-naphthalene ring or a combination thereof. This polymer has a high secondary transition point and excellent solvent resistance and moldability, and can be molded into, for example, heat-resistant fiber and electrical insulation film.

* 追って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

本発明のポリ(アリーレンエーテルケトン)は、下記一般式



(式中、Ar¹は1, 5-, 2, 6-もしくは2, 7-ナフタレン環又はそれらの組合せを表わし、そして

Ar²はp-フェニレン、p, p', -ビフェニレンもしくは1, 5-, 2, 6-もしくは2, 7-ナフタレン環又はそれらの組合せを表わす。)

で示される繰返し単位を主として有する。

このポリ(アリーレンエーテルケトン)は、二次転移温度が高く、且つ、耐溶剤性、成形性に優れており、耐熱性繊維、電気絶縁フィルム等に成形し得る。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ バナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CM カメルーン
DE 西ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ

MG マダガスカル
ML マリ
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
US 米国

明 細 書

ポリ（アリーレンエーテルケトン）、その製造法およびその用途

技術分野

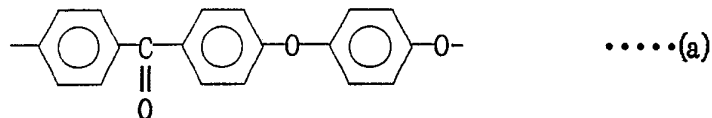
本発明はポリ（アリーレンエーテルケトン）、その製造法およびその用途に関する。更に詳しくは、二次転移温度が高く、耐溶剤性に優れ且つ優れた成形性を備えたポリ（アリーレンエーテルケトン）、その製造法並びに繊維、フィルム、その他の成形品等へのその用途に関する。

背景技術

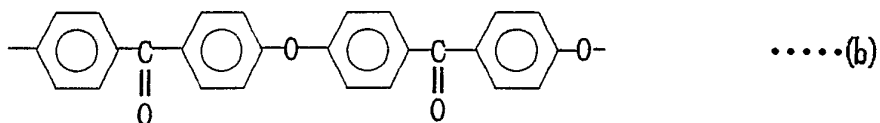
ポリアリールエーテルケトンは、耐薬品性、耐酸性、耐アルカリ性、寸法安定性、機械的特性に優れ、エンブラ、繊維、フィルム、複合材料マトリクス等として種々検討されている。

ポリアリールエーテルケトンとしては、従来、アリール基がフェニル基であるポリマーが多く知られている。

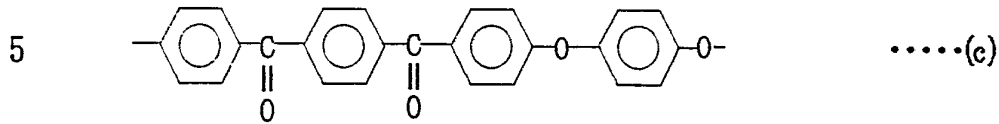
すなわち、4,4'-ジハロベンゾフェノンとヒドロキノンとを反応させて下記式(a)



で表わされる繰返し単位からなるポリアリールエーテルケトンを製造する方法（特開昭54-90296号）、4,4'-ジハロベンゾフェノンと4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンとを反応させて下記式(b)



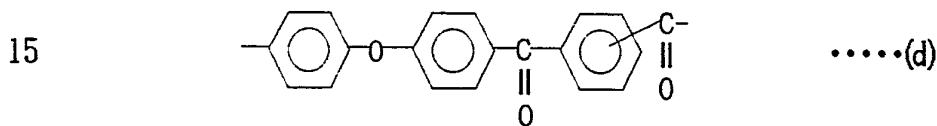
で表わされる繰返し単位からなるポリアリールエーテルケトンを製造する方法（特公昭57-22938号）、およびビス（p-ハロベンゾイル）ベンゼンとハイドロキノンを反応させて下記式(c)



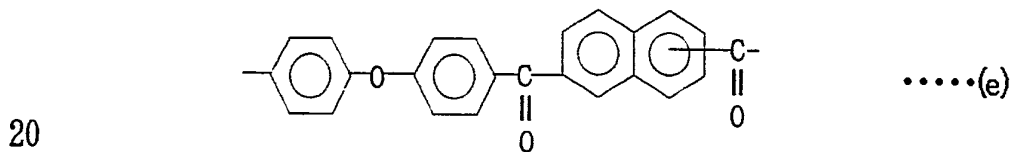
で表わされる繰返し単位からなるポリアリールエーテルケトンを製造する方法（特開昭53-34900号、特開昭53-97094号）が知られている。

10 これらのポリアリールエーテルケトンの耐熱性は必ずしも充分ではなく、一層優れた耐熱性を有するポリアリールエーテルケトンの開発が望まれている。

特開昭64-29427号公報には、下記式(d)



で表わされる構成単位15~90モル%を下記式(e)



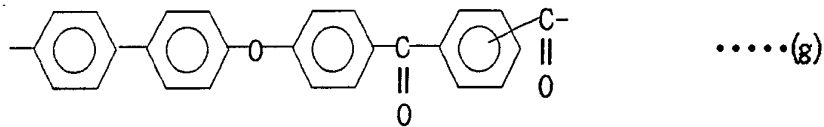
で表わされる構成単位10~85モル%からなる芳香族ポリケトン共重合体が開示されている。

特開昭64-31828号公報には、上記式(e)で表わされる構成単位50~85モル%と下記式(f)

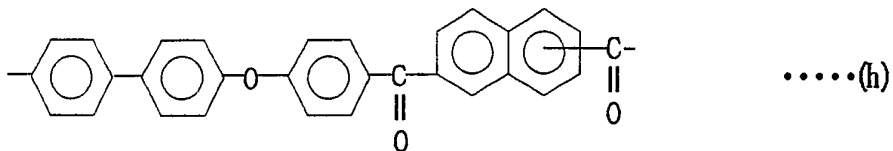


5 で表わされる構成単位 15 ~ 50 モル% からなる芳香族ポリケトン共重合体が開示されている。

また、特開昭 64-33132 号公報には、下記式(g)



10 で表わされる構成単位 15 ~ 40 モル% と下記式(h)

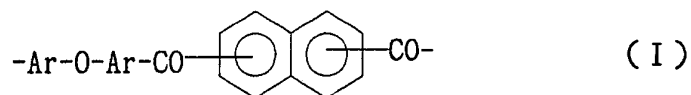


15 で表わされる構成単位 60 ~ 85 モル% からなる芳香族ポリケトン共重合体が開示されている。

上記 3 種の芳香族ポリケトン共重合体はいずれも熱変形温度が高いことがそれぞれの公開公報に記載されている。

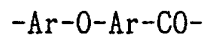
さらに、1989年6月1日に国際公開された WO 89/04848 号公報には、

20 (a) 99 ~ 100 モル% の繰返し単位



および

(b) 1 ~ 90 モル%の繰返し単位



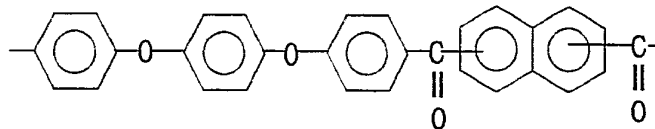
(II)

ここで各 Ar は独立に m-もしくは p-フェニレンであるか又は複数のフェニレン環が直接結合又は -O- もしくは -CO- 基によつて一緒に結合されているジ-もしくはポリ-m-もしくは p-フェニレン基である、

からなるアリーレンエーテルケトン共重合体並びに上記式 (I) の繰返し単位のみからなるホモポリマーが開示されている。

しかしながら、上記式 (I) の繰返し単位が下記式

10



で表わされる繰返し単位であるホモポリマーについては同公報には、何ら記載されていない。また、本願の発明者が同公報に開示された製造方法すなわち相当するナフタレンジカルボン酸ハライドと 4,4'-ジフェノキシベンゼンとを反応させる方法によれば上記繰返し単位のホモポリマーは得られないことが明らかとなつた。

発明の開示

本発明の目的は、新規なポリ(アリーレンエーテルケトン)を提供することにある。

本発明の他の目的は従来公知のポリ(アリーレンエーテルケトン)よりも高い耐熱性を備えた新規なポリ(アリーレンエーテルケトン)を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、二次転移温度が高く、にもかかわらず融

点がさほど高くなくそれ故成形性に優れたポリ（アリーレンエーテルケトン）を提供することにある。

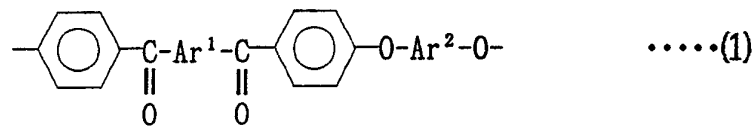
本発明のさらに他の目的は、結晶性であるにもかかわらず結晶化が比較的遅いため、例えば熔融成形後の加工例えば熔融成形して得られたフィルム5の熱延伸等を容易に且つ円滑に行うことができるポリ（アリーレンエーテルケトン）を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記ポリ（アリーレンエーテルケトン）を製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記ポリ（アリーレンエーテルケトン）10の上記の如き優れた性能を利用すべく本発明の上記ポリ（アリーレンエーテルケトン）からなる繊維、フィルム等を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかとなるう。

15 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、
下記式(1)

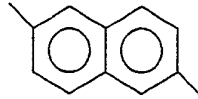


20 ここで Ar^1 は 1,5-、2,6-もしくは2,7-ナフタレン環又はそれらの組合せを表わし、そして
 Ar^2 は p-フェニレン、p,p'-ビフェニレンもしくは1,5-、2,6-もしくは2,7-ナフタレン環又はそれらの組合せを表わす、
で表わされる繰返し単位から主としてなり、且つ濃硫酸中30℃で測定

した固有粘度が少くとも0.3であることを特徴とする結晶性ポリ（アリーレンエーテルケトン）によつて達成される。

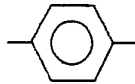
上記式(1)において、 Ar^1 は1,5-、2,6-もしくは2,7-ナフタレン環又はそれらの組合せを表わす。これらのうち、下記式

5



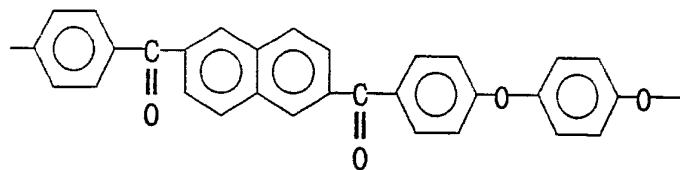
で表わされる2,6-ナフタレン環が特に好ましい。

また、上記式(1)において、 Ar^2 はp-フェニレン、p,p'-ビフェニレン、1,5-、2,6-もしくは2,7-ナフタレン環又はそれらの組合せを表わす。これらのうち、下記式：



で表わされるp-フェニレンが特に好ましい。

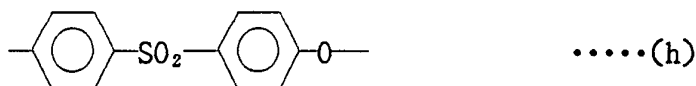
15 しかして、上記式(1)で表わされる繰返し単位としては、下記式：



20 で表わされる繰返し単位（式(1)中、 Ar^1 が2,6-ナフタレン環でありそして Ar^2 がp-フェニレンである場合に相当する）が就中好ましい。

本発明の結晶性ポリ（アリーレンエーテルケトン）は上記式(1)で表わされる繰返し単位から主としてなる。上記式(1)の繰返し単位以外の繰返し単位としては、例えば前記公知の繰返し単位(a)~(g)および下記式(h)を

挙げることができる。



本発明の結晶性ポリ（アリーレンエーテルケトン）としては、上記式
5 (1)の繰返し単位を全繰返し単位当り少くとも70モル%、特に少くとも
80モル%含有するものが好ましい。とりわけ、本発明の結晶性ポリ（ア
リーレンエーテルケトン）としては、上記式(1)の繰返し単位から実質的
になるものが好ましい。

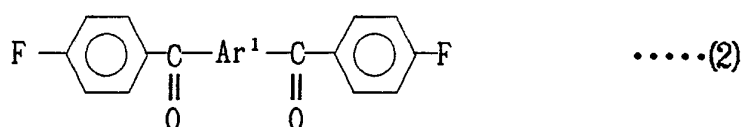
本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）は濃硫酸中30℃で測定
10 した固有年度(inherent viscosity, η_{inh})が少くとも0.3である。

固有年度は好ましくは少くとも0.4であり、より好ましくは少くとも
0.5である。固有粘度の上限値は好ましくは2.0であり、より好ま
しくは1.5である。好適な成形性は上記の如き適当な固有粘度を示す
ポリ（アリーレンエーテルケトン）によつて達成される。

15 本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）は二次転移温度が高いこ
とをその特徴的性質の一つとして有している。その二次転移温度（T_g）
は示差熱分析法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)によ
り、好ましくは少くとも170℃を示し、より好ましくは少くとも17
5℃を示す。また、融点（T_m）はDSCにより好ましくは300℃～
20 380℃の間を示し、より好ましくは320～370℃の間を示す。

本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）は、本発明によれば、

下記式(2)



ここで、 Ar^1 の定義は上記式(1)に同じである、
 で表わされるビス（*p*-フルオロベンゾイル）ナフタレンと
 下記式(3)



- 5 ここで Ar^2 の定義は上記式(1)に同じである、
 で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物とから主としてなる原料を、不
 活性媒体中、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩よりなる
 群から選ばれる少くとも一種のアルカリ性化合物の存在下、300～
 360℃の範囲の温度に加熱して重縮合せしめ上記式(1)で表わされる繰
 10 返し単位から主としてなり且つ濃硫酸中30℃で測定した固有粘度が少
 くとも0.3である結晶性ポリ（アリーレンエーテルケトン）を生成す
 る、ことを特徴とする方法によつて製造できる。

- 上記式(2)において、 Ar^1 の定義は上記式(1)に同じである。式(2)で表
 わされるビス（*p*-フルオロベンゾイル）ナフタレンは、それ故、ビス
 15 -1,5-（*p*-フルオロベンゾイル）ナフタレン、ビス-2,6-（*p*-
 フルオロベンゾイル）ナフタレン、ビス-2,7-（*p*-フルオロベ
 ンゾイル）ナフタレンおよびそれらの組合せを包含する。

- また、上記式(3)において、 Ar^2 の定義は上記式(1)に同じである。式
 (3)で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物は、それ故、ヒドロキノン、
 20 4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,5-ジヒドロキシナフタレン、
 2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレンおよ
 びこれらの組合せを包含する。

本発明方法によれば、上記式(2)のビス（*p*-フルオロベンゾイル）ナ
 フタレンと上記式(3)の芳香族ジヒドロキシ化合物とから主としてなる原

料を、不活性媒体中アルカリ性化合物の存在下に、加熱することにより実施される。

上記式(2)および(3)の化合物以外に使用することのできる他の原料化合物は、例えば4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、1,4-ビス(p-フルオロベンゾイル)ベンゼン、4,4'-ビス(p-フルオロベンゾイル)ジフェニル、1,3-ビス(p-フルオロベンゾイル)ベンゼン、4,4'-ビス(p-フルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-フルオロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-クロル-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-(p-フルオロベンゾイル)-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、2-(p-フルオロベンゾイル)-6-ヒドロキシナフタレン、4-クロル-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン等を挙げることができる。

15 上記式(2)および(3)の化合物は上記式(2)のビス(p-フルオロベンゾイル)ナフタレン1モル当り上記式(3)の芳香族ジヒドロキシ化合物0.98~1.02モルの割合で使用するのが好ましい。

前記他の原料化合物を使用する際にも、原料中の化合物の組成比率は互に反応してアリアルエーテルケトン重合体鎖が形成されるような割合
20 で使用されることは容易に理解されよう。

上記式(2)および(3)の化合物は、原料全体の少なくとも70モル%、特に少なくとも80モル%含有するものが好ましい。

反応に用いられる不活性媒体としては、例えばジフェニルスルホン、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等を挙げることができる。こ

これらのうち、ジフェニルスルホンが特に好ましく用いられる。

アルカリ性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩又は重炭酸塩が用いられる。これらは一種又は二種以上組合せて使用することができる。アルカリ性化合物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム等を好ましいものとして挙げるることができる。これらのうち、炭酸カリウムおよび炭酸ナトリウムが特に好ましい。これらのアルカリ性化合物は、原料中のフッ素原子の全部を捕捉するのに十分な割合、好ましくは原料中のフッ素原料とほぼ等当量のアルカリ金属原子となる割合で用いられる。

反応は最終的に300～360℃の範囲の温度に加熱することにより実施される。原料が300℃よりも低い沸点を持つ化合物例えばヒドロキノンを含有する場合には、300℃以下例えば200～250℃の温度で先ず反応を行ない、次いで最終的に300～360℃の温度とするのが好ましい。反応の進行とともに反応系内に副生物としてアルカリ金属フッ化物が生成し、他方、本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）が目的とする生成物として生成される。

重合反応が所望の程度まで進行したのち、場合により、反応系内に一官能性の末端停止剤を添加して、生成した重合体の末端水酸基を末端停止剤で封鎖することができる。一官能性の末端停止剤としては、例えばp-クロロベンゾフェノン、p-フルオロベンゾフェノンあるいは塩化メチル等を好ましいものとして挙げるることができる。末端停止した重合体は、成形時例えば熔融成形時に良好な安定性を示す。

重縮合反応後、反応系からの本発明のポリ（アリーレンエーテルケト

ン)の単離は、例えば反応系を固化したのち、必要により粉碎し、不活性媒体および副生したアルカリ金属フッ化物を例えばアセトン、メタノールおよび水等により、同時に又は逐時に抽出除去することによつて行うことができる。

- 5 なお、本発明方法で用いられる上記式(2)のビス(p-フルオロベンゾイル)ナフタレンは、例えば(A)相当するナフタレンジカルボン酸の酸ハロゲン化物と、該酸ハロゲン化物の2モル倍以上のフルオロ化ベンゼンを、ルイス酸の存在下に、反応溶媒中で反応させるか又は(B)ナフタレンと、ナフタレンに対し2モル以上のp-フルオロベンゾイル
- 10 ルハライドとをルイス酸の存在、反応溶媒中で反応させる、いずれかの方法によつて有利に製造することができる。

上記方法(A)、(B)の具体的方法は以下に記載する実施例から明らかとなろう。

- 本発明のポリ(アリーレンエーテルケトン)は、その優れた耐溶性
- 15 および高い二次転移温度を利用すべく種々の分野に使用することができる。例えば、本発明のポリ(アリーレンエーテルケトン)は、繊維、フィルム、繊維強化複合体のマトリックス樹脂あるいはその他の成形物品の製造のために有利に使用される。

- 本発明のポリ(アリーレンエーテルケトン)の繊維は、該ポリ(アリー
- 20 レンエーテルケトン)から熔融成形により製造することができる。例えば、該ポリマーを $T_m + 20^\circ\text{C} \sim T_m + 100^\circ\text{C}$ (但し、 T_m はポリマーの融点)の温度で熔融させて紡糸口金を通して熔融押し、冷却固化後巻取ることにより得られる。口金の直下には、紡出糸を徐冷するための加熱筒を設けることが好ましい。加熱筒内の雰囲気温度は $T_m - 5$

0 °C ~ 600 °C が好ましい。熔融紡糸によつて得られた未延伸繊維は、引き続き、該ポリ（アリーレンエーテルケトン）のガラス転移点（ T_g ）以上、融点（ T_m ）以下、好ましくは $T_g - 10$ °C 以上 $T_m - 20$ °C の加熱媒体中、または加熱媒体の接触下で熱延伸することにより、優れた

5 機械的性質を発現するようになる。延伸は一段もしくは多段で行うことができる。多段延伸は、好ましくは、一段目の延伸を $T_g - 10 \sim T_c - 5$ °C、二段目の延伸を $T_c \sim T_m - 20$ °C、さらに好ましくは一段目の延伸を $T_g - 10 - T_c - 5$ °C、二段目を $T_c \sim T_c + 60$ °C、三段目を（ $T_c + 67$ °C もしくは二段目の延伸温度 + 20 °C のうち高い方の

10 温度） $\sim T_m - 20$ °C とすることにより、より高い配向を得ることができる。ここで T_c は DSC で測定した未延伸糸の結晶化温度である。

本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）の繊維は、その原料ポリマーの主鎖にナフタレン環を有しており、フェニレン基よりのみからなるポリエーテルケトンからなる繊維に比して、二次転移温度が高く、かつ

15 延伸配向により $1,000 \text{ kg/mm}^2$ を超えるヤング率を発現する耐熱性、機械特性に優れた繊維である。

本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）の繊維は、広く産業用繊維として用いることができる。例えばモノフィラメントとして、耐熱・耐摩耗性ブラシ、ドライヤーキャンバス、耐摩耗・高弾性ガット等に有用であり、またマルチフィラメントとしては、耐熱・耐薬品フィルター及びパツキン、更にはガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維等の無機

20 繊維や芳香族ポリアミド繊維等の高強度・高弾性繊維との複合材料用マトリックス等に有用である。例えば、本発明の繊維と高強度・高弾性繊維との交織交編物を本発明の繊維の融点以上の温度で熱プレスすること

により、ポリ（アリーレンエーテルケトン）がマトリックス樹脂である繊維強化複合材料とすることができる。本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）のフィルムは、該ポリ（アリーレンエーテルケトン）を溶解成形で製膜することにより製造することができる。

- 5 上記のポリ（アリーレンエーテルケトン）のフィルムは未延伸でも使用することができるが、二軸配向結晶化させることにより、更に耐熱性と機械強度の高いフィルムとすることができる。延伸は同時二軸、逐次二軸延伸のいずれで行うことも可能であり、更に多段延伸も有効である。延伸温度は未延伸フィルムの $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_m - 20^\circ\text{C}$ （但し、 T_g は2次転移温度）で行うことが好ましい。同時二軸の場合には、さらに好ましくは $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_c + 80^\circ\text{C}$ （但し、 T_c は結晶化温度）が好適である。逐次二軸の場合には一段目の延伸温度 $T_1 = T_g - 10 \sim T_c + 10^\circ\text{C}$ 、二段目の延伸温度 $T_2 = T_1 + 10^\circ\text{C} \sim (T_c + 100^\circ\text{C}$ または $T_m - 20^\circ\text{C}$ のうち低い方の温度）とするのがより好適である。
- 15 延伸倍率は特に限定するものではないが、面積倍率が4倍以上、特に6倍以上とすることが好ましい。延伸フィルムは、該ポリ（アリーレンエーテルケトン）の結晶化温度以上融点以下で熱処理することが好ましい。熱処理温度は、 $T_c + 10^\circ\text{C} \sim T_c + 100^\circ\text{C}$ の範囲が特に好ましい。必要に応じ弛緩熱処理することができる。この二軸配向結晶化により4
- 20 $00 \text{ kg} / \text{mm}^2$ をこえるヤング率を発現し、熱敵性質もさらに改善される。

本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）のフィルムは、好ましくは二軸配向結晶化により、動的粘弾性測定（1 Hz）における $\tan \delta$ ピーク温度は 160°C を超えるものとなる。

本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）は、その原料ポリマーの主鎖にナフタレン環を有しており、フェニレン基のみからなるポリエーテルケトンに比して、二次転移温度が高く、かつ良好な熔融成形性を有している。そして延伸配向により従来市販のポリエチレンテレフタレートフィルムに匹敵する高い機械的性質を具備するフィルムを与える。例えば160℃を超える二次転移温度と400kg/mm²を超えるヤング率をあわせもつフィルムとすることができる。

本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）のフィルムは、これらの特性を生かし各種の用途に広く用いることができる。例えば、電気絶縁材料用途、モータ絶縁、電線被覆用として、また使用温度の高い高品位のコンデンサーに用いることができる。また、フレキシブルプリントサーキット用途、磁気記録用のベースフィルム、感熱転写用等のフィルムに用いることができる。

本発明のポリ（アリーレンエーテルケトン）は、さらに繊維強化複合体のマトリックス樹脂として用いることができ、あるいは耐熱性容器、電絶部品等の成形物品等の素材としても有用である。

以下実施例により本発明をさらに詳述する。

実 施 例

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、実施例は説明のためのものであつて、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中「部」は「重量部」を意味する。また、ポリマーの固有年度 (η_{inh}) は濃硫酸を溶媒とし、0.5g/dlの濃度で30℃にて測定した。更にまた、ポリマーの二次転移点 (T_g)、融点 (T_m) はDSCを用い、10℃/分の昇温速度で測定した。

実施例 1

(1) 1,5-ナフタレンジカルボン酸クロライド68部と、フルオロベンゼン150部、 $FeCl_3$ 6.4部、ニトロベンゼン250部を5時間還流しながら攪拌、混合した。その後反応混合物をメタノール1500部中にあけ、沈澱を濾過した。1,5-ビス(P-フルオロベンゾイル)ナフタレンの収量は60部であつた。キシレンで再結晶した生成物の融点は214.5°C、元素分析は重量%でC77.4%、H3.82%、F10.2%であつた。また、生成物はIR(ヌジヨール法)およびNMR(ジメチルスルホキシド-d₆溶媒)の測定によつても確認された。

(2) 上記(1)で得られた1,5-ビス(P-フルオロベンゾイル)ナフタレン5.59部、ハイドロキノン1.65部、およびジフェニルスルホン13.3部を攪拌装置および留出系を備えた反応器に入れ、窒素置換した後250°Cに加熱した。約5分後内容物は融解し、均一な溶液となつた。次に無水炭酸カリウム2.1部を添加し、常圧下窒素気流中250°Cで30分反応した後330°Cまで昇温し180分反応させた。得られた反応物を冷却し、これを粉碎して粒径500 μ m以下のチップとし、該チップをアセトンに還流下で2回、水還流下で2回、更にアセトン還流下で1回抽出処理し、ジフェニルスルホンおよび無機塩を除去し、次いで150°Cで3時間乾燥した。得られたポリマーは $\eta_{inh} = 1.0$ 、 $T_g = 192^\circ C$ 、 $T_m = 291^\circ C$ であつた。

実施例 2

(1) 2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライド70部と、フルオロベンゼン74部、 $AlCl_3$ 74部、ニトロベンゼン200部を10時

間 80 °C で攪拌反応した。その後反応物をメタノール 1000 部中
にあげ、沈澱を濾過した。生成物は 2,6-ビス (p-フルオロベンゾイル)
ナフタレンであり、収量は 78 部であつた。ジメチルホルムアミドで再
結晶した生成物の融点は 265 °C、元素分析は重量%で C 77.2%、
5 H 3.90%、F 10.1% であつた。また、生成物は IR (ヌジヨール
法) および NMR (ジメチルスルホキシド-d₆ 溶媒) の測定によつて
も確認された。

(2) 上記(1)で得られた 2,6-ビス (p-フルオロベンゾイル) ナフ
タレン 37.24 部、ヒドロキノン 11.1 部及びジフェニルスルホン
10 67 部を実施例 1 (2) と同様の反応容器に入れ窒素置換した後 200 °C に
加熱した。約 15 分後内容物は融解し、均一な溶液となつた。次に無水
炭酸カリウム 4.15 部及び無水炭酸ナトリウム 7.42 部を添加し、常
圧下窒素気流中 200 °C で 1 時間、次に昇温して 250 °C で同じく 1 時
15 間反応させた後、更に反応温度を 340 °C に昇温した。同温度で 90 分
反応させたところ反応物はしだいに粘稠となつた。得られた反応物を冷
却した後、実施例 1 (2) と同様に粉碎、抽出処理してジフェニルスルホン
及び無機塩を除去した。得られたポリマーは $\eta_{inh} = 1.08$ 、 $T_g = 178$
°C、 $T_m = 367$ °C であつた。

実施例 3

20 ヒドロキノン 1.65 部を 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホ
ン 3.75 部に替える以外は、実施例 1 の(2) と全く同様にしてポリマー
を得た。得られたポリマーは $\eta_{inh} = 0.78$ 、 $T_g = 218$ °C であつた。
 T_m は難結晶性のため検出できなかつた。

実施例 4

- 2,6-ビス(P-フルオロベンゾイル)ナフタレン4.47部、2,6-ジヒドロキシナフタレン1.92部、及びジフェニルスルホン23.6部を攪拌装置及び留出系を備えた反応器に入れ、系を窒素置換した後250°Cに加熱した。約10分後、内容物は融解し、均一な溶液となった。次に無水炭酸カリウム1.66部を添加し、常圧下窒素雰囲気中250°Cで120分反応した後300°Cに昇温し60分反応させた。得られた反応物を冷却し、これを粉碎して粒径500 μ m以下のチップとし、該チップをアセトン還流下で3回、水還流下で3回抽出処理し、ジフェニルスルホン及び無機塩を除去し、次いで150°Cで4時間乾燥した。
- 10 得られたポリマーは $\eta_{inh} = 0.86$ 、 $T_g = 196^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 354^\circ\text{C}$ であつた。

実施例5

- 実施例2で得られたポリマーを200°Cで4時間乾燥し、これをバレル温度390°C、金型温度160°C、成形サイクル約2分の条件で射出成形した。得られた成形品(板状体)の物性は下記の通りであり、本発明のポリマーが耐熱性、機械特性に優れていることがわかる。

	熱変形温度(荷重18.5kg)	185°C
	引張強度	1020Kg/cm ²
	引張弾性率	18900Kg/cm ²
20	破断伸度	42%
	曲げ強度	2190Kg/cm ²
	曲げ弾性率	33300Kg/cm ²
	衝撃強度	6.6Kg \cdot cm/cm
	(アイゾット、ノッチ付)	

実施例 6

2,6-ビス(P-フルオロベンゾイル)ナフタレン 4.47部、2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.92部、及びジフェニルスルホン 13.8部を実施例 4 と同様の反応器に入れ、窒素置換した後、250°Cに加熱した。約 10 分後均一に溶解した内容物中に無水炭酸カリウム 1.66部を添加し常圧下窒素気流中 250°Cで 60分反応させた後 300°Cに昇温し、60分間反応させた後、更に 320°Cに昇温し 30分間反応させた。次いで反応物を冷却し粉碎したチップとした後、実施例 4 と同様に抽出、乾燥処理した。得られたポリマーは $\eta_{inh} = 0.91$ 、 $T_g = 196^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 330^\circ\text{C}$ であつた。

実施例 7

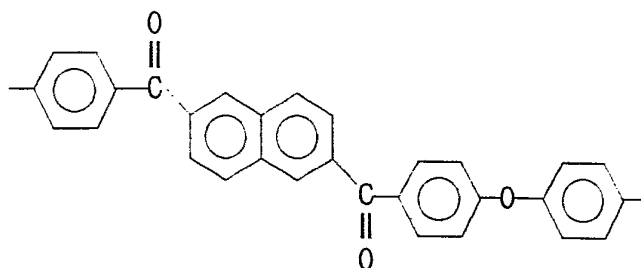
実施例 4 で得たポリマーを高化式フローテスターを用い、温度 390°Cで 0.5mm ϕ 、1mmLのノズルより熔融押出したところ、淡褐色、透明でかつ強靱なモノフィラメントが得られた。

15 実施例 8

実施例 4 及び 6 で得られたポリマーを、メタノール、アセトン、キシレン、トリクレン、ジオキサンの各溶媒中に室温で 10 日間浸漬したが、溶解、膨潤などは全く起こさなかつた。

実施例 9

20 実施例 2 と同様にして製造した下記式



の繰返し単位からなり、かつ固有粘度が0.6のポリアリールエーテル
 ケトンを用いて、紡糸口温度390°Cで紡出し、380°Cの雰囲気温度を
 もつ加熱筒を通過させた後空冷し、30m/minの速度で巻取った。この
 5 ポリマーの T_m は367°Cであつた。またこの紡出糸の T_g は176°C
 であつた。また T_c は215°Cであつた。

この未延伸糸を180°Cで3.4倍延伸した後240°Cで定長熱処理
 した。得られた繊維の物性は下記の通りであつた。

	ヤング率	1032 Kg/mm ²
10	引張強度	57 Kg/mm ²
	引張伸度	9%

実施例10～12

熱処理を260～300°Cの温度で実施することを除き、実施例9と
 全く同じ方法で実験を行った結果、得られた繊維の物性を表1に示す。

15

表 1

20

	熱処理温度 (°C)	ヤング率 (kg/mm ²)	引張強度 (kg/mm ²)	引張伸度 (%)
実施例10	260	1042	58	9
" 11	280	1021	57	9
" 12	300	1000	56	8

実施例13

用いたポリマーの固有粘度が0.8であることを除き、実施例9と全

く同様の方法で未延伸糸を得た。この未延伸糸を180℃で3.4倍延伸した後、260℃で1.15倍延伸した。得られた繊維の物性は以下の通りである。

	ヤング率	1047 kg/mm ²
5	引張強度	70 kg/mm ²
	引張伸度	10%

実施例14～17

実施例13で用いた未延伸糸と同じ未延伸糸を表2に示す条件で三段で延伸した。得られた繊維の物性を表2に示す。

10

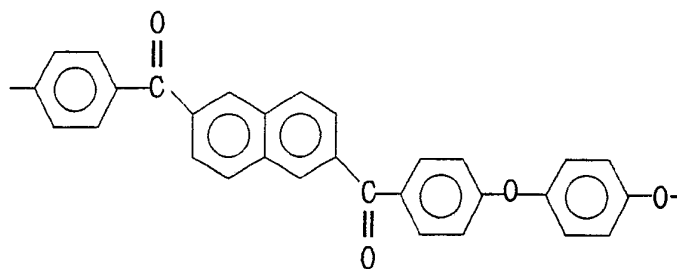
表 2

	第一段延伸		第二段延伸		第三段延伸		ヤング率 (kg/mm ²)	引張強度 (kg/mm ²)	引張伸度 (%)
	温度 (℃)	倍率	温度 (℃)	倍率	温度 (℃)	倍率			
15 実施例14	180	2.3	240	1.57	280	1.25	1071	71	7
" 15	180	2.3	240	1.57	280	1.31	1095	70	6
" 16	180	2.3	240	1.57	300	1.38	1188	70	6
" 17	180	2.3	240	1.57	320	1.38	1097	69	7

実施例18

20

下記式



5

の繰返し単位を有し固有粘度0.8のポリアリールエーテルケトンを押
出機により390°Cで押出し、100°Cの温度に保持したキャスティング
ドラム上へキャストし、厚み100 μ mの未延伸フィルムを得た。こ
のポリマーの T_m は367°Cであつた。この未延伸フィルムのDSCに
10 よる T_g は176°C、 T_c は215°Cであつた。

この未延伸フィルムを180°Cにおいて面積倍率6倍の同時二軸延伸
を行った後、定面積下250°Cで熱処理した。

得られたフィルムはヤング率460kg/mm²の優れた機械特性を示し
た。また、熱処理後のフィルムはDSCでの T_g は観測されず、動的粘
15 弾性測定でのガラス転移に対応する $\tan \delta$ のピーク温度は191°C(1
Hz)であつた。

(固有粘度は濃硫酸を溶媒とし、0.5g/dlの濃度で30°Cにて
測定した。動的粘弾性はレオメトリックス社製RSA-IIを用い伸縮モ
ードで測定したものである)

20 実施例19

2,6-ビス(p-フルオロベンゾイル)ナフタレンを2,7-ビス(p-
フルオロベンゾイル)ナフタレンに代える以外は実施例2(2)と同様に
してポリマーを得た。得られたポリマーは η_{inh} =0.97、 T_g 179
°Cであつた。

実施例 20

2,6-ビス(p-フルオロベンゾイル)ナフタレン37.24部、
5 イドロキノン9.91部、4,4'-ジヒドロキシジフェニル1.86部及
びジフェニルスルホン70部を実施例1(2)と同様の反応器に入れ窒素置
換した後200°Cに加熱した。約15分後内容物は融解し、均一な溶液
となつた。次に無水炭酸カリウム12.5部を添加し、常圧下窒素気流
中200°Cで1時間、次に昇温して250°Cで同じく1時間、更に34
0°Cに昇温して120分間反応させた。得られたポリマーは実施例1(2)
と同様に粉碎、抽出処理した。得られたポリマーは $\eta_{inh} = 0.68$ 、
10 $T_g = 175^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 366^\circ\text{C}$ であつた。

実施例 21

5 イドロキノン9.91部及び4,4'-ジヒドロキシジフェニル1.8
6部をヒドロキノン7.71部及び4,4'-ジヒドロキシジフェニル5.
59部に代える以外は実施例20と同様に重合した。得られたポリマー
15 は $\eta_{inh} = 0.76$ 、 $T_g = 179^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 339^\circ\text{C}$ であつた。

実施例 22

実施例9で得た未延伸糸と炭素繊維(東レ(株)製トレカT-300)
とを炭素繊維の体積含有率が約60%となるように交織交編して混織布
を作製した。該混織布を8プライ積層し、これを金枠にセットし、下記
20 の如く温度及びプレス圧をかけて成形した。

- ① 300~350°C、10kg/cm²
- ② 350°Cポンピング(0~30kg/cm²、10回)
- ③ 400°Cに昇温(30kg/cm²)後20分間保持
- ④ 150°Cに冷却

得られた成形サンプルは表面性に優れており、熱変形温度は300℃以上であり、極めて強靱であつた。

5

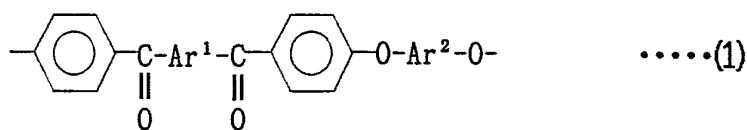
10

15

20

請求の範囲

1. 下記式(1)



5

ここで Ar^1 は 1,5-、2,6-もしくは 2,7-ナフタレン環又はそれらの組合せを表わし、そして

Ar^2 は p-フェニレン、p,p'-ビフェニレン、1,5-、2,6-もしくは 2,7-ナフタレン環又はそれらの組合せを表わす、

10 で表わされる繰返し単位から主としてなり、且つ濃硫酸中 30°C で測定した固有粘度が少くとも 0.3 であることを特徴とする結晶性ポリ(アリーレンエーテルケトン)。

2. 上記式(1)中 Ar^1 が 2,6-ナフタレン環である請求の範囲 1 記載のポリ(アリーレンエーテルケトン)。

15 3. 上記式(1)中 Ar^2 が p-フェニレンである請求の範囲 1 記載のポリ(アリーレンエーテルケトン)。

4. 上記式(1)中 Ar^1 が 2,6-ナフタレン環でありそして Ar^2 が p-フェニレンである請求の範囲 1 記載のポリ(アリーレンエーテルケトン)。

20 5. 固有粘度が少くとも 0.4 である請求の範囲 1 記載のポリ(アリーレンエーテルケトン)。

6. 固有粘度が少くとも 0.5 である請求の範囲 1 記載のポリ(アリーレンエーテルケトン)。

7. 固有粘度が 2.0 以下である請求の範囲 1 記載のポリ(アリーレ

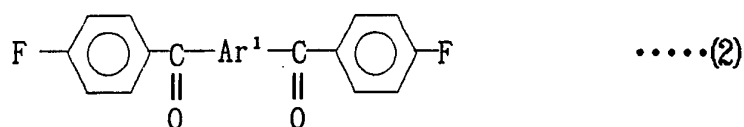
ンエーテルケトン)。

8. 上記式(1)で表わされる繰返し単位から実質的になる請求の範囲1記載のポリ(アリーレンエーテルケトン)。

9. 示差熱分析法(DSC)により測定した二次転移温度(T_g)が
5 少くとも170°Cである請求の範囲1記載のポリ(アリーレンエーテルケトン)。

10. 示差熱分析法(DSC)により測定した融点(T_m)が300°C~380°Cの間にある請求の範囲1記載のポリ(アリーレンエーテルケトン)。

10 11. 下記式(2)



ここで、 Ar^1 の定義は上記式(1)に同じである、

15 で表わされるビス(p-フルオロベンゾイル)ナフタレンと
下記式(3)



ここで Ar^2 の定義は上記式(1)に同じである、

20 で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物とから主としてなる原料を、不
活性媒体中、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩よりなる
群から選ばれる少くとも一種のアルカリ性化合物の存在下、300~
360°Cの範囲の温度に加熱して重縮合せしめ上記式(1)で表わされる繰
返し単位から主としてなり且つ濃硫酸中30°Cで測定した固有粘度が少
くとも0.3である結晶性ポリ(アリーレンエーテルケトン)を生成す

る、ことを特徴とするポリ（アリーレンエーテルケトン）の製造法。

12. 上記式(2)のビス（*p*-フルオロベンゾイル）ナフタレン1モル当り上記式(3)の芳香族ジヒドロキシ化合物0.98~1.02モル使用する請求の範囲11記載の方法。

5 13. 不活性媒体がジフェニルスルホンである請求の範囲11記載の方法。

14. 請求の範囲1記載の結晶性ポリ（アリーレンエーテルケトン）の繊維、フィルム、繊維強化複合体のマトリックス用樹脂あるいはその他の成形物品の製造のための使用。

10 15. 請求の範囲1記載の結晶性ポリ（アリーレンエーテルケトン）の繊維。

16. ヤング率が少くとも1,000kg/mm²である請求の範囲15記載の繊維。

15 17. 請求の範囲1記載の結晶性ポリ（アリーレンエーテルケトン）のフィルム。

18. ヤング率が少くとも400kg/mm²である二軸配向フィルムである請求の範囲17記載のフィルム。

19. 1Hzで測定したtan δのピーン温度が160℃以上である請求の範囲17記載のフィルム。

20 20. マトリックス樹脂が請求の範囲1記載のポリ（アリーレンエーテルケトン）からなる繊維強化複合体。

21. 請求の範囲1記載のポリ（アリーレンエーテルケトン）からなる成形物品。

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP90/00650

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08G65/40//D01F6/66, H01B3/42		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C08G65/40	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
X	JP, A, 62-231016 (帝人株式会社), 9. 10月. 1987 (09. 10. 87), p. 1, 右下欄, (IV)式 (ファミリーなし)	1-21
A	JP, A, 63-500383 (アモコ コーポレーション), 12. 2月. 1988 (12. 02. 88), p. 5, 左上欄, 13-15行 & WO, A, 86/7598 & EP, A, 233192	1-10, 14-21
EA	JP, A, 1-161018 (レイケム・リミテッド), 23. 6月. 1989 (23. 06. 89) & EP, A, 315441	1-10, 14-21
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「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」 先行文献ではあるが、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</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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の文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 06. 08. 90	国際調査報告の発送日 27.08.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 角 田 憲 生	4 J 7 9 2 1