

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 520**

51 Int. Cl.:

C07D 321/00 (2006.01)

C07D 323/00 (2006.01)

C08G 65/40 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2010 E 10840936 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2508518**

54 Título: **Composición de polifenilen éter éter cetona cíclica y método para producir la misma**

30 Prioridad:

30.08.2010 JP 2010191971

28.12.2009 JP 2009297278

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.04.2014

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**YAMASHITA, KOHEI;
HORIUCHI, SHUNSUKE y
YAMAUCHI, KOJI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 457 520 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de polifenilén éter éter cetona cíclica y método para producir la misma

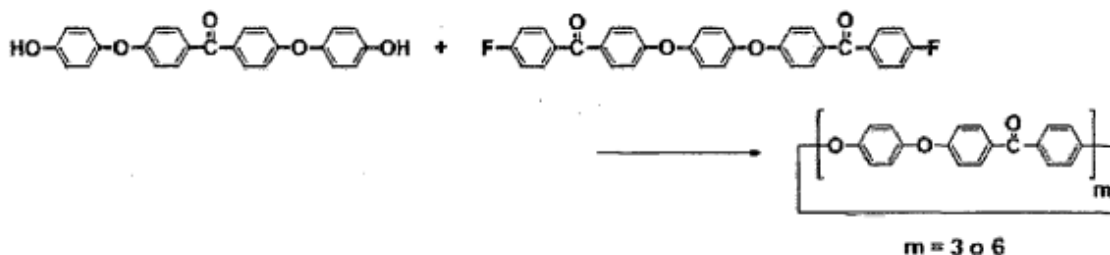
5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición que comprende una poli(fenilén éter éter cetona) cíclica y a un método para la producción de la misma. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica que comprende no menos de un 60 % en peso de una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica, que se caracteriza por que tiene un punto de fusión bajo y procesabilidad excelente a una temperatura baja.

Antecedentes de la técnica

15 Recientemente, los compuestos aromáticos cíclicos están llamando la atención por su aplicación/desarrollo potencial como un material de alto rendimiento o material funcional basado en las propiedades que se derivan de la estructura cíclica (por ejemplo, como un compuesto que tiene capacidad de formar clatratos y como un monómero eficaz en la síntesis de un polímero lineal de alto peso molecular mediante polimerización con apertura del anillo) así como por su especificidad derivada de la estructura. Las poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas también son dignas de mención de la misma manera ya que pertenecen a la categoría de compuestos cíclicos aromáticos.

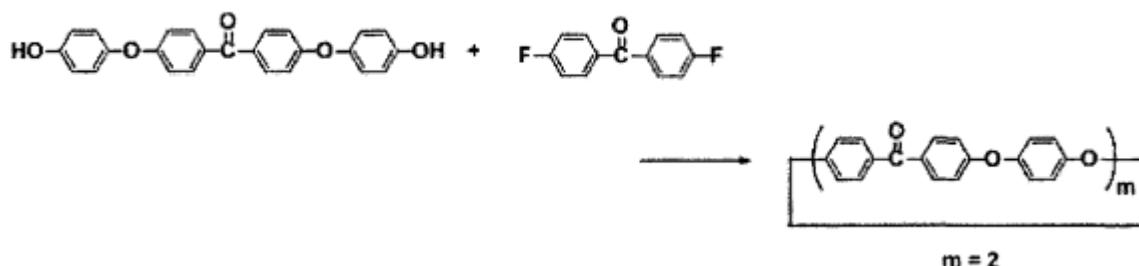
Como un método para sintetizar una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica, se informa, por ejemplo, de un método en el que un oligómero de poli (fenilén éter éter cetona) lineal que tiene un grupo hidroxilo en ambos extremos y un oligómero de poli (fenilén éter éter cetona) lineal que tiene un grupo flúor en ambos extremos se hacen reaccionar tal como se muestra en la siguiente fórmula de reacción (por ejemplo, véase el Documento de No patente 1).

[Fórmula 1]

En este método, dado que se usan oligómeros de cadena larga como materiales de partida, la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) resultante está formada por poli (fenilén éter éter cetona) cíclica que tiene un número de repetición (m) de 3 y/o 6; por lo tanto, este método puede producir solamente una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica que tiene un punto de fusión mayor que 270 °C. Más específicamente, se describe que las poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas obtenidas a partir de estos oligómeros lineales que se han mostrado en la fórmula de reacción anterior (un oligómero que tiene un grupo hidroxilo en ambos extremos, que está constituido por 4 unidades componentes de anillo de benceno; y un oligómero que tiene grupo flúor group en ambos extremos, que está constituido por 5 unidades componentes de anillo de benceno) están formadas solamente por un trímero cíclico (m = 3) y hexámero cíclico (m = 6), que son poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas que tienen un punto de fusión de 366 °C y 324 °C, respectivamente. Además, el Documento de No patente 1 también ofrece descripciones con respecto a la síntesis de una poli (fenilén éter éter cetona) mediante polimerización con apertura del anillo de una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica; sin embargo, la poli (fenilén éter éter cetona) cíclica usada en la misma es la que tiene un punto de fusión elevado obtenida en el método que se ha descrito anteriormente. Además, la polimerización con apertura del anillo se realiza solamente en un intervalo de temperatura no inferior a 340 °C, es decir, un intervalo de temperatura que no es inferior al del punto de fusión de la poli (fenilén éter éter cetona), y no hay ninguna descripción en absoluto con respecto a la polimerización con apertura del anillo a una temperatura no inferior a la del punto de fusión de la poli (fenilén éter éter cetona).

Además, los mismos autores desvelan un método para producir una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica haciendo reaccionar un oligómero de poli (fenilén éter éter cetona) lineal que tiene un grupo hidroxilo en ambos extremos con 4,4'-difluorobenzofenona tal como se muestra en la siguiente fórmula de reacción (por ejemplo, véase el Documento de No patente 2).

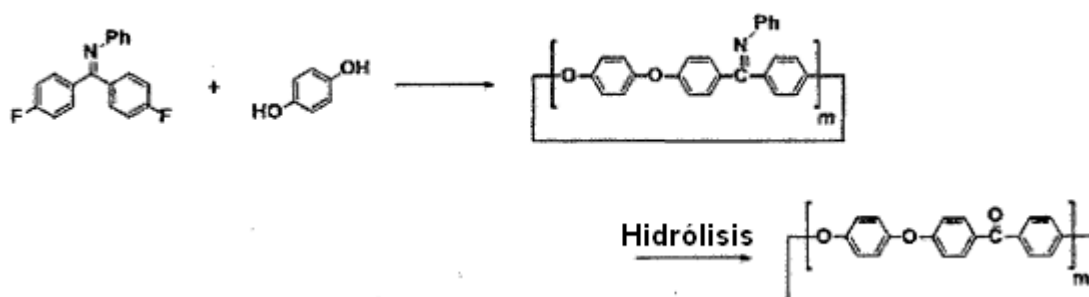
[Fórmula 2]



Se describe que la poli (fenilén éter éter cetona) cíclica obtenida con este método es un compuesto mononuclear de un dímero cíclico ($m = 2$) y tienen un punto de fusión no inferior a 440 °C. De esta manera, el uso de un oligómero de poli (fenilén éter éter cetona) lineal como un material para sintetizar una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se puede considerar como un método significativo para el fin de obtener una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica que tiene un número de repetición deseado (m) con una alta pureza; sin embargo, con este método, es difícil producir la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica de la presente invención, que se caracteriza por que es una mezcla formada por poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas que tienen diferentes números de repetición (m) y que tienen un punto de fusión no superior a 270 °C. Además, en la síntesis de una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica de acuerdo con los Documentos de No patente 1 y 2, dado que la reacción se realiza en condiciones de pseudo dilución elevada, aunque la selectividad para la generación de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica es elevada, se debe mantener una condición ultra-diluida, de modo que la reacción requiere un tiempo extremadamente largo. Además, para realizar la etapa también es necesario preparar de forma separada del oligómero que tienen un grupo hidroxilo en ambos extremos y el oligómero que tiene un grupo flúor en ambos extremos que se usan como los materiales para la síntesis de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica. Por lo tanto, es difícil decir que los métodos de acuerdo con los Documentos de No patente 1 y 2 son métodos de producción industrialmente aplicables de una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica.

Además, también se informa sobre un método que usa un compuesto de imina aromática como un material de partida para producir una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica (por ejemplo, véase el Documento de No patente 3). El Documento de No patente 3 desvela un método en el que se prepara una poli (fenilén éter éter quetimina) cíclica a partir de (4,4'-difluorodifenil) quetimina de N-fenilo e hidroquinona tal como se muestra en la siguiente fórmula de reacción y la poli (fenilén éter éter quetimina) cíclica resultante se hidroliza a continuación en condiciones ácidas para obtener una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica.

[Fórmula 3]

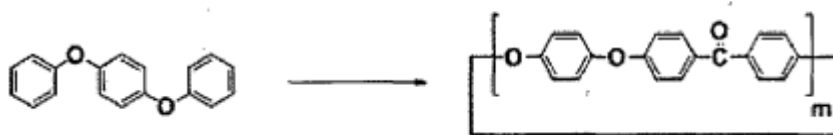


Dado que un compuesto de quetimina aromática tiene por lo general una reactividad baja en comparación con el compuesto correspondiente de cetona aromática y la reacción se realiza en una condición ultra-diluida, incluso después de la finalización de la reacción de síntesis de la (fenilén éter éter quetimina) cíclica, un oligómero lineal de bajo peso molecular, que es difícil de separar de la poli (fenilén éter éter quetimina) cíclica, permanece. Por lo tanto con este método puede producir solamente una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica de baja pureza que contiene una gran cantidad de impurezas. Además, para producir una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica con este método, es indispensable realizar múltiples etapas de reacción complicadas, que incluyen al menos las etapas de preparar un compuesto de quetimina aromática usado como un material de partida; preparar y purificar una poli (fenilén éter éter quetimina) cíclica; y preparar y purificar una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica mediante hidrólisis de la poli (fenilén éter éter quetimina) cíclica obtenida de este modo. Por lo tanto, es difícil decir que este método es un método de producción de una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica aplicable industrialmente. Mares que además, aunque no existe descripción en el Documento de No patente 3 con respecto al punto de fusión de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica la resultante, ya que contiene una gran cantidad de poli (fenilén éter éter cetona) lineal que tiene un punto de

fusión elevado con una impureza, se cree que la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida con este método tiene, a diferencia de la que está de acuerdo con la presente invención, un punto de fusión elevado. Además, el Documento de No patente 3 no ofrece ninguna descripción con respecto a la polimerización con apertura del anillo de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida con este método.

5 Además, también se desvela un método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica usando un oligómero de fenilen éter como un material de partida (por ejemplo, véase el Documento de Patente 1).

[Fórmula 4]



10 En el Documento de Patente 1, se describe que una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede preparar en una sola etapa con una reacción de 1,4-difenoxibenceno en presencia de un ácido de Lewis. Los métodos de síntesis de compuestos de tipo poli (fenilen éter cetona) se pueden clasificar por lo general en dos tipos: métodos de síntesis basados en la formación de enlace de éter mediante reacción de sustitución nucleófila aromática y métodos de
15 síntesis basados en formación de enlaces de cetona mediante reacción de sustitución electrófila aromática, y la ruta de la síntesis de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con el Documento de Patente 1 se incluye en el último tipo. Uno de los problemas del uso de una reacción de sustitución electrófila aromática para la síntesis de una poli (fenilen éter éter cetona) es que la regioselectividad de la reacción es baja. Por lo tanto, se supone que la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida con el método que se describen el Documento de Patente 1, también, tiene
20 una pureza baja, que contiene forma orto y forma meta además de la forma para deseada. Además, el Documento de Patente 1 no ofrece ninguna descripción con respecto al punto de fusión de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica resultante.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: CN 101519399 A

Documentos de no patente

Documento de No patente 1: Macromolecules 1996, 29, 5502

Documento de No patente 2: Macromol. Chem. Phys. 1996, 197, 4069

Documento de No patente 3: Polymer Bulletin 1999, 42, 245

Sumario de la invención

Problemas a resolver con la invención

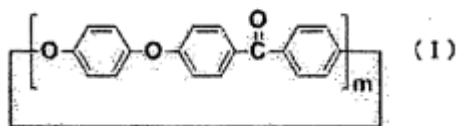
40 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una nueva composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la que se resuelvan los problemas de las poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas obtenidas con las técnicas anteriores que se han descrito anteriormente, es decir, punto de fusión elevado y escasa procesabilidad. Más particularmente, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de poli(fenilen éter éter cetona) cíclica que comprende una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, que tiene una propiedad mejor, es decir, un
45 punto de fusión bajo, y se puede sintetizar con un método sencillo.

Medios para resolver los problemas

50 Para resolver los problemas que se han mencionado anteriormente, en la presente invención se adoptan los siguientes medios. La presente invención proporciona una composición de acuerdo con la reivindicación 1, y métodos de acuerdo con las reivindicaciones 5 y 8. Además, en el presente documento se describe:

55 1. Una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, que comprende no menos de un 60 % en peso de una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica representada con la siguiente Fórmula (I), siendo la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica una mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen diferentes números de repetición (m) y la composición que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C:

[Fórmula 5]



(en la que, m representa un número entero de 2 a 40).

2. La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con 1, que se caracteriza por que la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica es una mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen al menos 4 números enteros diferentes (m).

3. La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con 1 o 2, que se caracteriza por que la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica es una mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen al menos 4 números enteros diferentes consecutivos (m).

4. La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con una cualquiera de 1 a 3, que se caracteriza por que tiene una viscosidad reducida no superior a 0,1 dl/g, siendo medida la viscosidad reducida en ácido sulfúrico a 25 °C.

5. Un método para producir una poli (fenilen éter éter cetona), que se caracteriza por que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con una cualquiera de 1 to 4 se somete una polimerización con apertura del anillo térmica.

6. El método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) de acuerdo con 5, que se caracteriza por que la polimerización con apertura del anillo térmica se realiza a una temperatura no superior al punto de fusión de la poli (fenilen éter éter cetona) resultante.

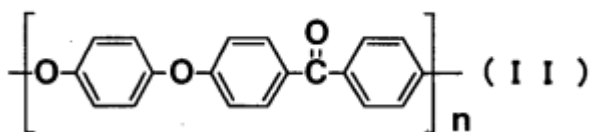
7. El método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) de acuerdo con 5 o 6, que se caracteriza por que la polimerización con apertura del anillo térmica se realiza en presencia o ausencia de un catalizador.

8. El método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) de acuerdo con 7, que se caracteriza por que el catalizador es un iniciador de la polimerización aniónico.

9. Un método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con una cualquiera de 1 a 4, que se caracteriza por que, cuando se permite que una mezcla (M1) que comprende al menos un compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, el disolvente polar orgánico se usa en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol de componente del anillo de benceno en la mezcla (M1).

10. Un método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con una cualquiera de 1 a 4, que se caracteriza por que, cuando se permite que una mezcla (M2) que comprende al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal representada con la siguiente Fórmula (II), compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, el disolvente polar orgánico se usa en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol de componente del anillo de benceno en la mezcla (M2):

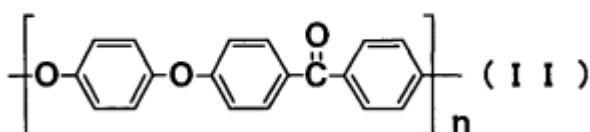
[Fórmula 6]



11. El método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con 9 o 10, que se caracteriza por que el compuesto dihidroxi aromático es hidroquinona.

12. Un método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con una cualquiera de 1 a 4, que se caracteriza por que se permite que una mezcla (M3) que comprende al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal representada con la siguiente Fórmula (II), compuesto básico (B) y un disolvente polar orgánico reaccionen por calentamiento

[Fórmula 7]



13. El método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con 12, que se caracteriza por que la mezcla (M3) contiene adicionalmente agua.

14. El método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con 12 o 13, que se caracteriza por que el compuesto básico (B) contenido en la mezcla (M3) es un haluro de metal alcalino.

5 15. El método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con 12 o 13, que se caracteriza por que el compuesto básico (B) contenido en la mezcla (M3) es un carbonato de metal alcalino y/o bicarbonato de metal alcalino.

Efectos de la invención

10 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una nueva composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que comprende no menos de un 60 % en peso de una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, que se caracteriza por que tiene un punto de fusión bajo. Con ésto, se pueden resolver los problemas de esas poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas obtenidas con las técnicas anteriores, es decir, punto de fusión elevado y escasa procesabilidad.

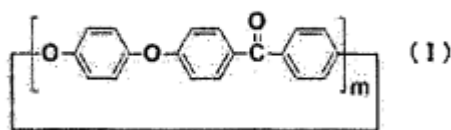
Modo de realización la invención

20 La presente invención se describirá a continuación con más detalle.

(1) Poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

25 Una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención es un compuesto cíclico representado con la siguiente Fórmula (I), que tiene p-fenilen cetona y p-fenilen éter como unidad de repetición estructural.

[Fórmula 8]



30 En la Fórmula (I), el número de repetición (m) esta, por ejemplo, en el intervalo de 2 a 40, preferentemente 2 to 20, más preferentemente de 2 a 15, de forma particularmente preferente de 2 a 10. El punto de fusión de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiende a ser elevado cuando el número de repetición (m) es grande; por lo tanto, desde el punto de vista de la fusión de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica a una temperatura baja, es preferente que el número de repetición (m) se establezca en el intervalo que se ha descrito anteriormente.

35 Además, la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica representada con la Fórmula (I) es preferentemente una mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen al menos 4 diferentes números de repetición (m), de forma particularmente preferente al menos 5 diferentes números de repetición (m). Además, es particularmente preferente que estos números de repetición (m) sean consecutivos. En comparación con un solo compuesto que tiene un solo número de repetición (m), una mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen diferentes números de repetición (m) tiende a tener un punto de fusión más bajo. Además, en comparación con una mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen 2 diferentes números de repetición (m), el punto de fusión de una mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tiene 3 o más números de repetición (m) diferentes tiende a ser incluso más bajo. París que iniciar además, en comparación con una mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición no consecutivos (m), una mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos (m) tiende a tener un punto de fusión adicionalmente más bajo. Aquí, los componentes de dichas poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen diferentes números de repetición (m) se puede separar y analizar mediante cromatografía líquida de alto rendimiento. Además, la composición de dichas poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas, es decir, la relación de peso de cada poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que tiene el respectivo número de repetición (m), se puede calcular a partir de la relación del área del pico de la misma obtenido mediante cromatografía líquida de alto rendimiento.

45 Además, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención se caracteriza por que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, que es considerablemente más bajo que el de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal correspondiente. El punto de fusión de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica es, por ejemplo, preferentemente no superior a 250 °C, más preferentemente no superior a 230 °C. Cuanto más bajo sea el punto de fusión de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, más baja puede ser la temperatura de procesamiento de la misma y se puede establecer la temperatura de procesamiento más baja cuando se produce un polímero que tiene un grado de polimerización elevado usando la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica como un prepolímero de poli (fenilen éter éter cetona); por lo tanto, un punto de fusión más bajo es ventajoso partir del punto de vista de que se puede reducir la energía necesaria para el procesamiento. Aquí, el punto de fusión de la

composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede determinar midiendo la temperatura endotérmica del pico usando un calorímetro diferencial de barrido.

Además, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención comprende una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en una cantidad no inferior a un 60 % en peso, preferentemente no menos que un 65 %, más preferentemente no inferior a un 70 % en peso, aún más preferentemente no inferior a un 75 % en peso. Ejemplos de componente de impureza en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, es decir, un componente distinto a la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, incluyen principalmente poli (fenilen éter éter cetona) lineales. Una poli (fenilen éter éter cetona) lineal tiene un punto de fusión elevado; por lo tanto, cuando la relación de peso de la misma es elevada, el punto de fusión de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiende a ser elevado. Por lo tanto, también desde los puntos de vista de que el punto de fusión de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiende a hacerse bajo y que se puede obtener una poli (fenilen éter éter cetona) que tiene un grado de polimerización lo suficientemente elevado cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se usa como un prepolímero de poli (fenilen éter éter cetona), es preferente que la relación de peso de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica contenida en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica esté en el intervalo que se ha descrito anteriormente.

La viscosidad reducida (η) de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención que tiene las características que se han descrito anteriormente es, por ejemplo, preferentemente no superior a 0,1 dl/g, más preferentemente no superior a 0,09 dl/g, a un más preferentemente no superior a 0,08 dl/g. Aquí se indica que, en la presente invención, la viscosidad reducida se refiere a, a menos que se indique de otro modo, a un valor medido con un viscosímetro de Ostwald a 25 °C para una solución de ácido sulfúrico concentrado que tiene una concentración de 0,1 g/dl (el peso de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica o poli (fenilen éter éter cetona) lineal/el volumen de ácido sulfúrico concentrado al 98 % en peso) inmediatamente después de la disolución para minimizar el efecto de sulfonación. Además, la viscosidad reducida se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\eta = \{(t/t_0) - 1\}/C$$

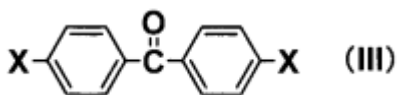
(en la que, t representa el tiempo de tránsito de la solución de muestra en segundos; t₀ representa el tiempo de tránsito del disolvente (ácido sulfúrico concentrado al 98 % en peso); y C representa la concentración de la solución).

A continuación se describirán los materiales a usar en un método preferente para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de la presente invención.

(2) Compuesto de cetona aromática dihalogenada

El compuesto de cetona aromática dihalogenada usado en la presente invención es un compuesto de cetona aromática representado con la siguiente Fórmula (III):

[Fórmula 9]



En la Fórmula (III), X representa un grupo halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo, yodo, astato y similares, y los dos grupos halógeno pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de dicho compuesto de cetona aromática dihalogenada incluyen 4,4'-difluorobenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-dibromobenzofenona, 4,4'-diyodobenzofenona, 4-fluoro-4'-clorobenzofenona, 4-fluoro-4'-bromobenzofenona, 4-fluoro-4'-yodo-benzofenona, 4-cloro-4'-yodobenzofenona y 4-bromo-4'-yodobenzofenona. Entre éstos, es preferente 4,4'-difluorobenzofenona desde el punto de vista de la reactividad y 4,4'-diclorobenzofenona es preferente desde el punto de vista de la eficacia económica, y un ejemplo específico particularmente preferente es 4,4'-difluorobenzofenona. Estos compuestos de cetona aromática dihalogenada se pueden usar individualmente, o dos o más de los mismos se pueden usar como una mezcla.

(3) Base (A)

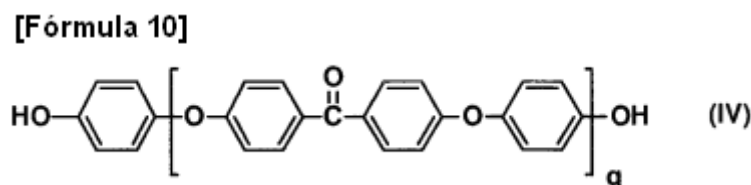
Ejemplos de la base (A) usada en la producción de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención incluyen carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de rubidio y carbonato de cesio; carbonatos de metales alcalinotérreos tales como carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario; bicarbonatos de metales alcalinos tales

como bicarbonato de litio, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, bicarbonato de rubidio y bicarbonato de cesio; bicarbonatos de metales alcalinotérreos tales como bicarbonato cálcico, bicarbonato de estroncio y bicarbonato de bario; hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio; e hidróxidos de metales alcalinotérreos tales como hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario. Entre éstos, desde los puntos de vista de la facilidad de manipulación y reactividad, son preferentes carbonatos tales como carbonato sódico y carbonato potásico y bicarbonatos tales como bicarbonato sódico y bicarbonato potásico. Son más preferentes carbonato sódico y carbonato potásico y además se usa más preferentemente el carbonato potásico. Estas bases se pueden usar individualmente, o dos o más de las mismas se pueden usar en combinación sin ningún problema. Además, estas bases (A) se usan preferentemente en forma de un anhídrido; sin embargo, también se pueden usar en forma de un hidrato o como una mezcla acuosa. Aquí se indica que el término "mezcla acuosa" usada en el presente documento se refiere a una solución acuosa, una mezcla de una solución acuosa y un componente o componentes sólidos, o una mezcla de agua y un componente o componentes sólidos.

15 (4) Compuesto dihidroxi aromático

El compuesto dihidroxi aromático usado el método preferente para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención es un compuesto aromático representado con la siguiente Fórmula (IV):

20



En la Fórmula (IV), el número de repetición (q) no está restringido de forma particular, y un ejemplo específico preferente del compuesto dihidroxi aromático es hidroquinona en la que q es 0. Además, el límite superior del número de repetición (q) en la Fórmula (IV) tampoco está restringido de forma particular, y ejemplos preferentes del compuesto dihidroxi aromático incluyen aquéllos en los que q es 2 o menor. Estos compuestos dihidroxi aromáticos se pueden usar individualmente, o dos o más de los mismos se pueden usar como una mezcla.

25

La cantidad del compuesto dihidroxi aromático a usar está preferentemente en el intervalo de 0,8 a 1,2 mol, más preferentemente de 0,9 a 1,1 mol, aún más preferentemente de 0,95 a 1,05 mol, de forma particularmente preferente de 0,98 a 1,03 mol. Es preferente que el compuesto dihidroxi aromático se use en una cantidad en el intervalo que se ha descrito anteriormente ya que la reacción de descomposición de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica resultante se puede inhibir de este modo y se tiende a suprimir la generación de una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, que es difícil de separar de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica.

30

35 (5) Disolvente polar orgánico

El disolvente polar orgánico usado en el método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención no está restringido de forma particular siempre y cuando no inhiba sustancialmente la reacción o cause reacciones secundarias indeseadas tales como descomposición de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica resultante. Ejemplos específicos de dicho disolvente polar orgánico incluyen disolventes polares que contienen nitrógeno tales como N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-metilcaprolactama, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), hexametilfosforamida y tetrametilurea; disolventes a base de sulfóxido/sulfona tales como dimetilsulfóxido (DMSO), dimetil sulfona, difenil sulfona y sulfolano; disolventes a base de nitrilo tales como benzonitrilo; éteres de diarilo tales como difenil éter; cetonas tales como benzofenona y acetofenona; y mezclas de los mismos. Todos estos disolventes polares orgánicos tienen estabilidad de reacción elevada y, por lo tanto, se usan adecuadamente; sin embargo, entre éstos son preferentes N-metil-2-pirrolidona y dimetilsulfóxido y se usa de forma particularmente preferente N-metil-2-pirrolidona. Se dice que estos disolventes polares orgánicos son preferentes que que tienen una estabilidad excelente en un intervalo de temperatura elevada, así como desde el punto de vista de la disponibilidad.

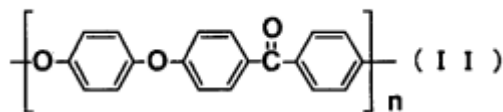
50

(6) Poli (fenilen éter éter cetona) lineal

En la presente invención, la poli (fenilen éter éter cetona) lineal es un compuesto lineal representado con la siguiente Fórmula (II), que tiene p-fenilen cetona y p-fenilen éter como unidad estructural de repetición.

55

[Fórmula 11]



En la Fórmula (II), el número de repetición (n) no está restringido de forma particular; sin embargo, está, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 10.000, preferentemente de 20 a 5.000, más preferentemente de 30 a 1.000.

5 Además, la viscosidad reducida (η) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal en la presente invención no está restringida de forma particular; sin embargo, en general, está habitualmente en el intervalo, por ejemplo, de 0,1 a 2,5 dl/g, preferentemente de 0,2 a 2,0 dl/g, más preferentemente de 0,3 a 1,8 dl/g. Generalmente, cuanto menor sea la viscosidad reducida de una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, es decir, cuanto menor sea el peso molecular de una
10 poli (fenilen éter éter cetona) lineal, mayor se hace la solubilidad de la misma a un disolvente polar orgánico; por lo tanto, es ventajosa una viscosidad más baja en la que se pueda reducir el tiempo necesario para la reacción; sin embargo, se puede usar cualquier poli (fenilen éter éter cetona) lineal sin ningún problema sustancial siempre y cuando la viscosidad reducida de la misma esté en el intervalo que se ha descrito anteriormente.

15 El método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) lineal no está restringido de forma particular y se puede usar cualquier método de producción. Por ejemplo, tal como se representa con el documento de patente JP S54-90296A y el documento de patente JP S59-93724A, una poli (fenilen éter éter cetona) lineal se puede producir realizando una reacción de policondensación entre un compuesto dihalógeno aromático y difenol en presencia de una sal alcalina. Además, también se pueden usar artículos moldeados, restos de piezas de moldeo, restos de
20 plásticos, productos fuera de especificación y similares, en los que se usa una poli (fenilen éter éter cetona) producida con estos métodos.

Generalmente, la producción de un compuesto cíclico se basa en reacciones competitivas de generación de compuestos cíclicos y generación de compuestos lineales; por lo tanto, en un método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, además de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica deseada, se genera una poli (fenilen éter éter cetona) lineal como un producto secundario en una cantidad no pequeña. En la presente invención, dicho producto secundario de poli (fenilen éter éter cetona) lineal también se puede usar sin ningún problema; por lo tanto, se dice que un método que usa una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, que se obtiene por separación de una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica a partir de una mezcla que contiene la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli
30 (fenilen éter éter cetona) lineal generada con el método de producción preferente que se describe a continuación de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, es un método particularmente preferente. Convencionalmente, se ha considerado que los compuestos lineales y poli (fenilen éter éter cetona) lineales que se generan como producto secundario durante la producción de un compuesto cíclico o poli (fenilen éter éter cetona) cíclica no tienen valor de utilidad y por lo tanto se descartan. Por lo tanto, en la producción de un compuesto cíclico, existen problemas en que se genera una gran cantidad de residuos debido a dichos compuestos de producto secundario lineal y en que el rendimiento del material a base de monómeros es bajo. En la presente invención, dichos productos secundarios de poli (fenilen éter éter cetona) lineales se pueden usar como un material de partida, y esto es de gran importancia desde el punto de vista de permitir una disminución considerable en la cantidad de residuos y una mejora drástica en el rendimiento del material a base de monómeros.

40 Aquí, la forma de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal no está restringida de forma particular, y puede estar en forma de polvo seco, gránulo, partícula o microgránulo. Además, es posible usar la poli (fenilen éter éter cetona) lineal en una forma que contenga un disolvente orgánico, que es el disolvente de reacción, o en una forma que contenga un tercer componente que no inhiba básicamente la reacción. Ejemplos de dicho tercer componente incluyen cargas inorgánicas y la poli (fenilen éter éter cetona) lineal también se puede usar en forma de una composición de resina que contiene una carga inorgánica.

(7) Compuesto básico (B)

50 Como el compuesto básico (B) en la presente invención, se puede usar un amplio intervalo de bases inorgánicas y bases orgánicas conocidas. Ejemplos de las bases inorgánicas incluyen carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de rubidio, carbonato de cesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario; bicarbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como bicarbonato de litio, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, de rubidio bicarbonato, bicarbonato de cesio, bicarbonato cálcico, bicarbonato de estroncio y bicarbonato de bario; hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario; fosfatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como fosfato de litio, fosfato sódico, fosfato potásico, fosfato de rubidio, fosfato de cesio, fosfato de calcio, fosfato de estroncio y fosfato de bario; haluros de metales
60 alcalinos y de metales alcalinotérreos tales como fluoruro de litio, fluoruro de sodio, fluoruro potásico, fluoruro de

rubidio, fluoruro de cesio, fluoruro de calcio, fluoruro de estroncio, fluoruro de bario, cloruro de litio, cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de rubidio, cloruro de cesio, cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario, bromuro de litio, bromuro sódico, bromuro potásico, bromuro de rubidio, bromuro de cesio, bromuro de calcio, bromuro de estroncio, bromuro de bario, yoduro de litio, yoduro sódico, yoduro potásico, yoduro de rubidio, yoduro de cesio, yoduro de calcio, yoduro de estroncio y yoduro de bario; hidruros de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como hidruro de litio, hidruro sódico, hidruro potásico, hidruro de rubidio, hidruro de cesio, hidruro de calcio, hidruro de estroncio y hidruro de bario; metales alcalinos; y amoniaco. Además, ejemplos específicos de las bases orgánicas incluyen alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, metóxido potásico, etóxido sódico, metóxido potásico, terc-butóxido sódico y terc-butóxido potásico; acetatos de metales alcalinos tales como acetato de litio, acetato sódico, acetato potásico, acetato de rubidio y acetato de cesio; aminas primarias tales como metilaminas, etilaminas y butilaminas; aminas secundarias tales como dimetilaminas y dietilaminas; aminas terciarias tales como trietilaminas y tributilaminas; y compuestos orgánicos de amina tales como anilinas y piridinas. Entre éstos, desde el punto de vista de la reactividad, son preferentes haluros de metales alcalinos tales como fluoruro de litio, fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro de rubidio, fluoruro de cesio, cloruro de litio, cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de rubidio, cloruro de cesio, bromuro de litio, bromuro sódico, bromuro potásico, bromuro de rubidio, bromuro de cesio, yoduro de litio, yoduro sódico, yoduro potásico, yoduro de rubidio y yoduro de cesio, y ejemplos específicos de haluros de metales alcalinos más preferentes incluyen fluoruros de metales alcalinos tales como fluoruro de litio, fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro de rubidio y fluoruro de cesio. Estas bases inorgánicas y orgánicas se pueden usar individualmente, o dos o más de las mismas se pueden usar en combinación sin ningún problema.

Además, otros ejemplos específicos preferentes incluyen carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de rubidio, carbonato de cesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario; y bicarbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como bicarbonato de litio, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, bicarbonato de rubidio, bicarbonato de cesio, bicarbonato cálcico, bicarbonato de estroncio y bicarbonato de bario. Entre éstos, son más preferentes carbonato sódico y carbonato potásico, y un ejemplo específico particularmente preferente es carbonato potásico. Además, se pueden usar individualmente, o dos o más de los mismos se pueden usar en combinación sin ningún problema.

30

(8) Método para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

Como el método para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención, se puede usar cualquier método siempre y cuando se pueda producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que tenga las características que se han descrito anteriormente; sin embargo, es muy deseable usar, como un método preferente, un método de producción (a) en el que se permite reaccionar por calentamiento a una mezcla (M1) que contiene al menos un compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico; un método de producción (b) en el que se permite que reaccione por calentamiento una mezcla (M2) que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico; o un método de producción (c) en el que se permite reaccionar por calentamiento a una mezcla (M3) que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto básico (B) y disolvente polar orgánico. Estos métodos preferentes para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se describirán con detalle a continuación.

45 (8)-1. Métodos de producción (a) y (b)

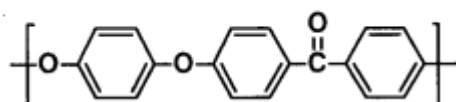
Los ejemplos de métodos preferentes para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica incluyen un método de producción (a) en el que se permite reaccionar por calentamiento a una mezcla (M1) que contiene al menos un compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico; y un método (b) en el que se permite que reaccione por calentamiento una mezcla (M2) que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico.

Cuando se produce una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con estos métodos preferentes, la mezcla contiene el disolvente polar orgánico en una cantidad preferentemente no inferior a 1,20 l, más preferentemente no inferior a 1,30 l, aún más preferentemente no inferior a 1,50 l, de forma particularmente preferente no inferior a 2,0 l, con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla (M1) o (M2) respectiva. Además, el límite superior de la cantidad del disolvente polar orgánico en cada mezcla no está restringido de forma particular; sin embargo, preferentemente no es superior a 100 l, más preferentemente no superior a 50 l, aún más preferentemente no superior a 20 l, de forma particularmente preferente no superior a 10 l, con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla. Cuando el disolvente polar orgánico se usa en una cantidad grande, la selectividad para la generación de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiende a mejorar; sin embargo, cuando la cantidad es excesiva, la cantidad de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica generada por unidad de volumen del recipiente de reacción tiende a disminuir y el tiempo necesario para la reacción tiende a prolongarse. Por lo tanto, desde el punto de vista de satisfacer tanto la selectividad como la productividad de la producción de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, es preferente que se use el disolvente polar orgánico en una cantidad en el intervalo

65

- que se ha descrito anteriormente. Aquí, la cantidad del disolvente polar orgánico está basada en el volumen del mismo a temperatura y presión normales, y la cantidad del disolvente polar orgánico usado en cada mezcla de reacción es una cantidad obtenida restando la cantidad del disolvente polar orgánico retirado al exterior del sistema de reacción mediante una operación de deshidratación o similar a partir de la cantidad del disolvente polar orgánico introducido en el sistema de reacción. Además, la expresión "componente del anillo de benceno en la mezcla" usada en el presente documento se refiere a un componente del anillo de benceno en materia de partida que puede ser un componente de una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica a través de una reacción, y "el número de moles" del componente del anillo de benceno en dicho material de partida representa "el número de anillos de benceno que constituyen un compuesto". Por ejemplo, se dice que 1 mol de 4,4'-difluorobenzofenona y 1 mol de hidroquinona contienen 2 moles de componente del anillo de benceno y 1 mol del componente del anillo de benceno, respectivamente, y una mezcla que contiene 1 mol de 4,4'-difluorobenzofenona y 1 mol de hidroquinona se calcula de este modo para que contenga 3 moles de componente del anillo de benceno. Además, en el método de producción (b), dado que la poli (fenilén éter éter cetona) lineal usada en la reacción también es un material de partida que puede ser un componente de la poli (fenilén éter éter cetona) cíclica resultante, es necesario tener en cuenta también el número de moles del componente del anillo de benceno en la poli (fenilén éter éter cetona) lineal. Ahí se observa que la poli (fenilén éter éter cetona) lineal y la poli (fenilén éter éter cetona) cíclica son polímeros que contienen 3 anillos de benceno en las unidades de repetición respectivas. Por lo tanto, "el número de moles" del componente del anillo de benceno contenido en estas poli (fenilén éter éter cetona) lineal y poli (fenilén éter éter cetona) cíclica es "el número de unidades de repetición de poli (fenilén éter éter cetona) x 3". Por ejemplo, se calcula una molécula de poli (fenilén éter éter cetona) que tiene un grado de polimerización de 100 para que contenga 300 moles de componente del anillo de benceno, no 1 mol. Además, se contemplan los componentes que no pueden ser un componente de una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica a través de una reacción, tales como tolueno, para que contengan 0 moles de componente del anillo de benceno.
- En los métodos de producción (a) y (b) de una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica, es preferente que la base (A) se use en una cantidad equivalente a la del compuesto dihidroxi aromático basada en la relación estequiométrica. Específicamente, por ejemplo, cuando la cantidad de una base divalente usada, tal como carbonato sódico o carbonato potásico, se define como Y moles y la cantidad de una base monovalente usada, tal como bicarbonato sódico o bicarbonato potásico, se define como Z moles, la base (A) se usa en una cantidad tal que (Y+2Z) este en el intervalo de preferentemente 1,00 a 1,10 moles, más preferentemente de 1,00 mol a 1,05 moles, aún más preferentemente de 1,00 mol a 1,03 moles, con respecto a 1,0 mol del compuesto dihidroxi aromático usado en la producción de una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica. Cuando se produce una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica con el método de producción preferente (a) o (b), es preferente que la base (A) se usen una cantidad en el intervalo preferente de modo que se pueda generar suficientemente una sal metálica del compuesto dihidroxi aromático y que también se puedan inhibir el progreso de reacciones no deseadas, tales como la reacción de descomposición de la poli (fenilén éter éter cetona) cíclica resultante provocada por un gran exceso de base.
- Además, cuando se produce una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica con el método de producción (a) o (b), también se pueden usar una sal metálica de compuesto dihidroxi aromático preparada de forma separada a partir del compuesto dihidroxi aromático y la base (A), y en este caso, la base (A) preferente que se ha descrito anteriormente se puede añadir para proporcionar una cantidad de base en exceso. Esta cantidad en exceso de la base (A) proporcionada es tal que una cantidad (Y+2Z), por ejemplo, está en el intervalo de preferentemente 0 a 0,10 moles, más preferentemente de 0 a 0,05 moles, aún más preferentemente de 0 a 0,03 moles, con respecto a 1,0 mol del compuesto dihidroxi aromático usado en la producción de la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica. Es preferente que la cantidad de la base (A) en exceso esté en dicho intervalo preferente dado que el progreso de una reacción no deseada, tal como una reacción de descomposición de la poli (fenilén éter éter cetona) cíclica resultante, también se puede inhibir.
- En el método (b) para producir una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica en la que se permite que la mezcla (M2) que contiene al menos una poli (fenilén éter éter cetona) lineal, compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento, se puede usar la poli (fenilén éter éter cetona) lineal en cualquier cantidad siempre y cuando esté contenida en la mezcla de reacción al comienzo de la reacción, es decir, en la etapa en la que el grado de conversión del compuesto de cetona aromática dihalogenada cargado en el sistema de reacción es 0; sin embargo, basada en la unidad de repetición representada con la siguiente fórmula, que es la unidad estructural principal de poli (fenilén éter éter cetona) lineal:

[Fórmula 12]



60

la cantidad de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal está en el intervalo de preferentemente 0,1 a 30 moles de la unidad de repetición, más preferentemente de 0,25 a 20 moles de la unidad de repetición, aún más preferentemente de 0,5 a 15 moles de la unidad de repetición, de forma particularmente preferente de 1 a 10 moles de la unidad de repetición, con respecto a 1 mol del compuesto dihidroxi aromático. Cuando la cantidad de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal está en este intervalo preferente, se tiende a obtener una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con un rendimiento particularmente elevado y la reacción tiende a ser capaz de evolucionar en un periodo de tiempo corto.

La temperatura de reacción a la que se permite que la mezcla (M1) que contiene al menos un compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico o la mezcla (M2) que contiene al menos un poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento no se puede recomendar únicamente ya que varía dependiendo de los tipos y cantidades del compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A), disolvente polar orgánico y poli (fenilen éter éter cetona) lineal que se usan en la reacción; sin embargo, la temperatura de reacción está habitualmente, por ejemplo, en el intervalo de 120 a 350 °C, preferentemente de 150 a 330 °C, más preferentemente de 200 a 320 °C. Además, en el método (b) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, la temperatura de reacción está, por ejemplo, de forma particularmente preferente en el intervalo de 250 a 300 °C. En el intervalo de temperaturas preferentes que se ha descrito anteriormente, se tiende a conseguir una velocidad de reacción más elevada. Además, la reacción se puede realizar en una sola etapa a una temperatura constante o en múltiples etapas en las que la temperatura se cambia por etapas, o la reacción se puede realizar de tal manera que la temperatura cambia continuamente.

Generalmente, el tiempo de reacción no se puede establecer ya que depende de los tipos y cantidades de los materiales de partida así como de la temperatura de reacción; sin embargo, preferentemente no es más corto que 0,1 hora, más preferentemente no más corto que 0,5 hora, aún más preferentemente no más corto que 1 hora. Al realizar la reacción durante un periodo no más corto que este tiempo preferente, la cantidad de materiales de partidas sin reaccionar tiende a reducirse suficientemente. Al mismo tiempo, el límite superior del tiempo de reacción no está restringido de forma particular; sin embargo, la reacción evoluciona suficientemente incluso en 40 horas, y la reacción se puede realizar por lo tanto durante un periodo, preferentemente, no superior a 10 horas, más preferentemente no superior a 6 horas.

Cuando se permite que la mezcla (M1), que contiene al menos un compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico, o la mezcla (M2) que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico, reaccionen por calentamiento, además de los componentes indispensables que se han descrito anteriormente, también se puede añadir a la mezcla (M1) o (M2) un componente que no inhiba básicamente la reacción y/o un componente que tenga un efecto para acelerar la reacción. En estos métodos (a) y (b) preferentes para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, el método de carga de los componentes indispensables que se han descrito anteriormente no está restringido de forma particular; sin embargo, los ejemplos preferentes del método de producción (b) incluyen un método en el que se permite que una mezcla que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto de cetona dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento para obtener una mezcla de reacción a la que se añade adicionalmente un compuesto aromático dihalogenado o un compuesto de cetona aromática dihalogenada y disolvente polar orgánico, y se permite que la mezcla resultante reaccione por calentamiento. Además, el método para realizar la reacción no está restringido de forma particular; sin embargo, es preferente que la reacción se realice con agitación. Además, en el método para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención, se puede adoptar diversas técnicas de polimerización conocidas y procesos de reacción, tales como los de tipo discontinuo y de tipo continuo. Además, la atmósfera en la que se realiza la producción es de forma deseable una atmósfera no oxidante. Es preferente que la producción se realice en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, helio o argón y, desde los puntos de vista de la eficacia económica y facilidad de manipulación, producción se realiza preferentemente en una atmósfera de nitrógeno.

Además, en la reacción que se ha descrito anteriormente, cuando está presente una gran cantidad de agua en el sistema de reacción, tienden a producirse efectos adversos, tales como una disminución en la velocidad de reacción y generación de un producto secundario de reacción que es difícil de separar de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica. La cantidad del agua presente en el sistema durante la reacción es preferentemente no superior a un 3,0 % en peso, más preferentemente no superior a un 1,0 % en peso, aún más preferentemente no superior a un 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente no superior a un 0,3 % en peso. Por consiguiente, es preferente que la cantidad del agua a controlar no sea superior al intervalo preferente que se ha descrito anteriormente mediante la realización, si fuera necesario, de una operación para retirar etapa generada cuando se usa un hidrato o mezcla acuosa como la base (A) o el agua generada como un producto secundario en la reacción para salir del sistema de reacción. Aquí se indica que la cantidad del agua presente en el sistema se expresa como una relación de peso basada en el peso total de la mezcla de reacción y se puede medir con el Método de Karl Fischer. La elección del momento oportuno de dicha operación de deshidratación no está restringido de forma particular; sin embargo, es preferentemente (i) después de mezclar los indispensables componentes en el método de producción (a) o (b), o (ii) después de mezclar los componentes indispensables que no sean el compuesto de cetona aromática dihalogenada. Aquí, en los casos en los que se realiza la operación de deshidratación en el momento oportuno de (ii), se añaden

- un compuesto de cetona aromática dihalogenada, o un compuesto de cetona aromática dihalogenada y disolvente polar orgánico, después de la operación de deshidratación para producir una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica. Al igual que el método para retirar el agua, se puede usar cualquier método siempre y cuando pueda retirar el agua al exterior del sistema de reacción, y ejemplos de los mismos incluyen los métodos que usan deshidratación mediante calentamiento a alta temperatura o destilación azeotrópica con un disolvente azeotrópico. Entre dichos métodos, desde el punto de vista de la eficacia de deshidratación, es preferente un método que usa destilación azeotrópica. Aquí, como el disolvente azeotrópico que se usa en la destilación azeotrópica, se puede usar cualquier disolvente siempre y cuando sea un compuesto orgánico capaz de formar una mezcla azeotrópica con agua y la mezcla azeotrópica resultante tenga un punto de ebullición menor que el del disolvente polar orgánico usado en la reacción. Ejemplos específicos de dicho disolvente azeotrópico incluyen disolventes a base de hidrocarburos tales como hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno y xileno y compuestos aromáticos clorados inertes tales como clorobenceno y diclorobenceno, y entre éstos son preferentes are tolueno y xileno. Además, la cantidad del disolvente azeotrópico necesaria para formar una mezcla azeotrópica con agua no se puede establecer generalmente ya que varía dependiendo de la cantidad del agua presente en el sistema y el tipo del disolvente; sin embargo, es preferente que el disolvente azeotrópico se usen una cantidad mayor que la cantidad necesaria para retirar el agua presente en el sistema de reacción en forma de una mezcla azeotrópica. Específicamente, la cantidad del disolvente azeotrópico es preferentemente no inferior a 0,2 l, más preferentemente no inferior a 0,5 l, aún más preferentemente no inferior a 1,0 l, con respecto a 1,0 mol del compuesto dihidroxi aromático en la mezcla. Además, el límite superior de la cantidad del disolvente azeotrópico no está restringida de forma particular; sin embargo, es preferentemente no superior a 20,0 l, más preferentemente no superior a 10,0 l, aún más preferentemente no superior a 5,0 l, con respecto a 1,0 mol del compuesto dihidroxi aromático en la mezcla. Cuando el disolvente azeotrópico se usa en una cantidad en exceso, dado que la polaridad en la mezcla disminuye, la eficacia de la reacción entre la base y el compuesto dihidroxi aromático tiende a verse alterada. Aquí se indica que la cantidad del disolvente azeotrópico se basa en el volumen del mismo a temperatura y presión normales. Además, en casos en los que se destila agua de forma azeotrópica de acuerdo con los principios de un aparato Dean-Stark, la cantidad del disolvente azeotrópico en el sistema de reacción se puede mantener constante todo el tiempo; por lo tanto, también es posible reducir adicionalmente la cantidad del disolvente azeotrópico usado. La temperatura a la que se retira el agua al exterior del sistema de reacción no se puede establecer únicamente dado que el punto de ebullición de la mezcla azeotrópica con agua varía dependiendo del tipo de disolvente azeotrópico; sin embargo, es preferentemente que no sea menor que el punto de ebullición de la mezcla azeotrópica con agua y no superior al punto de ebullición del disolvente polar orgánico usado en la reacción. Específicamente, por ejemplo, está en el intervalo de 60 a 170 °C, preferentemente de 80 a 170 °C, más preferentemente de 100 a 170 °C, aún más preferentemente de 120 a 170 °C. Aquí, la retirada de agua se puede realizar mediante cualquier método en el que la temperatura se mantenga constante en el intervalo de temperatura preferente que se ha descrito anteriormente, un método en el que la temperatura aumente en etapas y un método en el que la temperatura cambie continuamente. Además, también es preferente un método en el que la destilación azeotrópica que se ha descrito anteriormente se realiza a presión reducida, y dicha destilación azeotrópica a presión reducida tiende a ser capaz de retirar agua de forma más eficaz.
- Es preferente que el disolvente azeotrópico que se ha descrito anteriormente se retire del sistema después de la destilación azeotrópica. El disolvente azeotrópico se retira preferentemente del sistema después de la finalización de la destilación azeotrópica de agua, y en casos en los que la operación de deshidratación se realiza en el momento oportuno que se ha descrito anteriormente de (ii), es preferente que el disolvente azeotrópico se retire antes de añadir un compuesto de cetona aromática dihalogenada o un compuesto de cetona aromática dihalogenada y disolvente polar orgánico. Cuando el disolvente azeotrópico permanece en el sistema en una gran cantidad, la polaridad del sistema de reacción se reduce y la velocidad de la reacción que genera poli (fenilén éter éter cetona) tiende a disminuir; por lo tanto, es deseable retirar el disolvente azeotrópico residual. La cantidad del disolvente azeotrópico que permanece en el sistema durante la reacción de generación de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica es preferentemente no superior a un 20 %, más preferentemente no superior a un 10 %, aún más preferentemente no superior a un 8 %, de forma particularmente preferente no superior a un 6 %, con respecto a la cantidad del disolvente polar orgánico usado en la reacción de generación de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica. Es importante que la retirada del disolvente azeotrópico se realice de modo que la cantidad residual del mismo no sea mayor la del intervalo preferente que se ha descrito anteriormente. Como método para retirar el disolvente azeotrópico, es preferente un método que usa destilación, y también se puede usar un gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón como un gas vehículo. Además, un método en el que la destilación se realiza a presión reducida también es preferente dado que el disolvente azeotrópico tiende a ser retirado de forma más eficaz. Además, la retirada del disolvente azeotrópico se puede realizar a cualquier temperatura siempre y cuando el disolvente azeotrópico se pueda retirar del sistema de reacción, y específicamente, por ejemplo, la retirada del disolvente azeotrópico se realiza a una temperatura de 60 a 170 °C, preferentemente de 100 a 170 °C, más preferentemente de 120 a 170 °C, aún más preferentemente de 140 a 170 °C. Aquí, la retirada del disolvente azeotrópico se puede realizar mediante cualquier método en esta temperatura se mantenga constante en el intervalo de temperatura preferente que se ha descrito anteriormente, un método en el que la temperatura aumente en etapas y un método en el que la temperatura cambie continuamente.
- En estos métodos (a) y (b) preferentes para producir una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica, el rendimiento de mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica tiende a no ser inferior a un 1,0 %, preferentemente

no inferior a un 3,0 %, más preferentemente no inferior a un 5,0 %; por lo tanto, se dice que estos métodos son eficaces para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica.

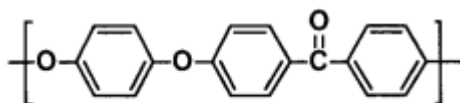
(8)-2. Método de producción (c)

5 Otro ejemplo de método preferente para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica es un método (c) en el que se permite que una mezcla (M3) que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto básico (B) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento.

10 Cuando se produce una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con este método, la cantidad del disolvente polar orgánico contenida en la mezcla (M3) no está restringida de forma particular; sin embargo, la mezcla contiene el disolvente polar orgánico en una cantidad preferentemente no inferior a 1,20 l, más preferentemente no inferior a 1,30 l, aún más preferentemente no inferior a 1,50 l, de forma particularmente preferente no inferior a 2,0 l, con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla. Además, el límite superior de la cantidad del disolvente polar orgánico en la mezcla no está restringida de forma particular; sin embargo, es preferentemente que no sea superior a 100 l, más preferentemente no superior a 50 l, aún más preferentemente no superior a 20 l, de forma particularmente preferente no superior a 10 l, con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla. Cuando el disolvente polar orgánico se usa en una gran cantidad, la selectividad para la generación de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiende a mejorar; sin embargo, cuando la cantidad está en exceso, la cantidad de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica generada por unidad de volumen del recipiente de reacción tiende a disminuir y el tiempo necesario para la reacción tiende a prolongarse. Por lo tanto, desde el punto de vista de satisfacer tanto la selectividad como la productividad de producción de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, el intervalo que se ha descrito anteriormente se puede poner a modo de ejemplo como un intervalo preferente de la cantidad del disolvente polar orgánico a usar. Aquí, la cantidad del disolvente polar orgánico se basa en el volumen del mismo a temperatura y presión normales, y la cantidad del disolvente polar orgánico usado en la mezcla de reacción es una cantidad obtenida restando la cantidad del disolvente polar orgánico retirado al exterior del sistema de reacción mediante una operación de deshidratación o similar a partir de la cantidad del disolvente polar orgánico introducido al sistema de reacción. Además, la expresión "componente del anillo de benceno en la mezcla" usada en el presente documento se refiere a un componente del anillo de benceno contenido en un material de partida que puede ser un componente de una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica a través de una reacción, y "el número de moles" del componente del anillo de benceno en dicho material de partida representa "el número de anillos de benceno que forman un compuesto".

35 En el método (c) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en el que se permite que la mezcla (M3) que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto básico (B) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento, la cantidad del componente básico (B) usado no está restringida de forma particular; sin embargo, basada en la unidad de repetición representada con la siguiente fórmula, que es la unidad estructural principal de poli (fenilen éter éter cetona) lineal:

[Fórmula 13]



40 la cantidad del componente básico (B) está, por ejemplo, en el intervalo de preferentemente 0,001 a 10 moles, más preferentemente de 0,01 a 5 moles, aún más preferentemente de 0,05 a 5 moles, con respecto a 1 mol de la unidad de repetición. En el método (c) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en el que se permite que la mezcla (M3) que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto básico (B) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento, cuando la cantidad del componente básico (B) está en el intervalo preferente que se ha descrito anteriormente, se tiende a obtener una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con un rendimiento particularmente elevado y la reacción tiende a ser capaz de evolucionar en un periodo de tiempo corto.

50 Cuando se permite que la mezcla (M3) que contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal, compuesto básico (B) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento, además de los componentes indispensables que se han descrito anteriormente, también se puede añadir agua a la mezcla (M3). En este caso, la cantidad del agua no está restringida de forma particular; sin embargo, por ejemplo, está en el intervalo de preferentemente 0,01 a 100 moles, más preferentemente de 0,1 a 50 moles, aún más preferentemente de 0,5 a 10 moles, con respecto a 1,0 mol del compuesto básico (B). Cuando la cantidad del agua añadida está en el intervalo preferente que se ha descrito anteriormente, se tiende a obtener una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con un rendimiento particularmente elevado y, por lo tanto, la relación de contenido de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica resultante tiende a ser elevada. Además, ejemplos del compuesto básico (B) preferentemente usado en el método (c) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

incluyen haluro de metales alcalinos, carbonato de metales alcalinos y bicarbonato de metales alcalinos. Los efectos que se han descrito anteriormente se pueden conseguir con cualquiera de los compuestos básicos preferentes (B) mediante la adición de agua; sin embargo, estos efectos conseguidos mediante la adición de agua tienden a presentarse de forma más destacada cuando, entre estos compuestos básicos preferentes, se usa o se usan un carbonato de metal alcalino y/o un bicarbonato de metal alcalino como el compuesto básico (B). Por lo tanto, en los casos en los que se produce una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica mediante el método de producción (c) que usa un carbonato de metal alcalino y/o un bicarbonato de metal alcalino como el compuesto básico (B), además de agua a la mezcla de reacción (M3) se pueden usar a modo de ejemplo como una realización más preferente.

La temperatura de reacción a la que se permite que la mezcla (M3) que contiene al menos una poli (fenilén éter éter cetona) lineal, compuesto básico (B) y disolvente polar orgánico reaccioné por calentamiento no se puede establecer únicamente ya que varía dependiendo de dos tipos y cantidades del compuesto básico (B), disolvente polar orgánico y poli (fenilén éter éter cetona) lineal que se usan en la reacción; sin embargo, la temperatura de reacción está habitualmente, por ejemplo, en el intervalo de 120 a 350 °C, preferentemente de 150 a 330 °C, más preferentemente de 200 a 320 °C. En este intervalo de temperatura preferente, se tiende a conseguir una velocidad de reacción más elevada. Además, la reacción se puede realizar en una sola etapa a temperatura constante o en múltiples etapas cuando la temperatura se cambia en etapas, o la reacción se puede realizar de tal manera que la temperatura cambie continuamente.

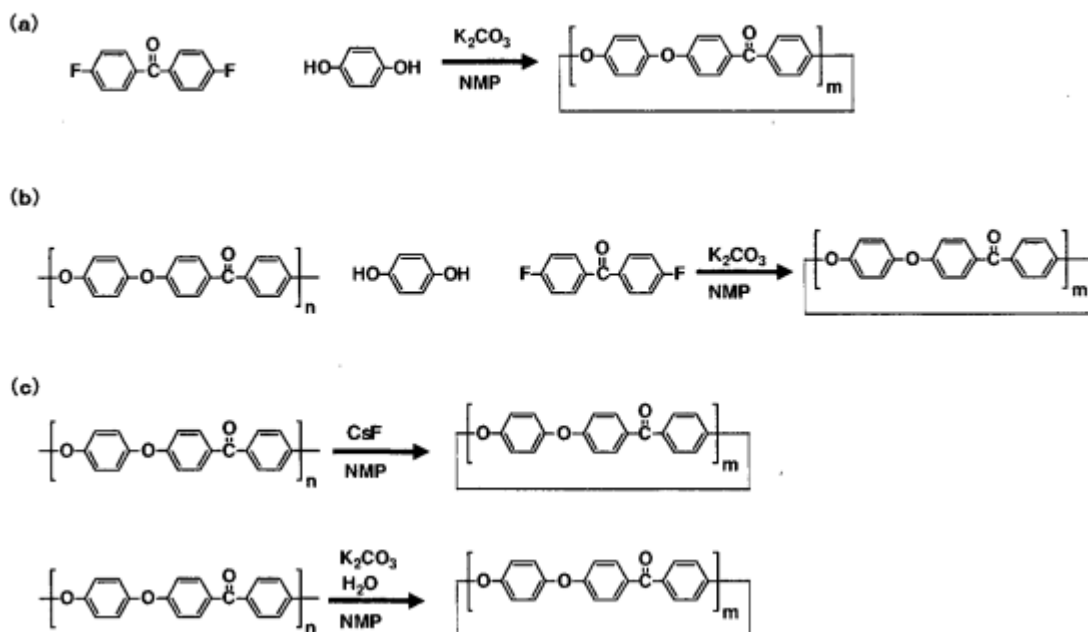
El tiempo de reacción no se puede establecer generalmente ya que depende de los tipos y de las cantidades de los materiales de partida así como de la temperatura de reacción; sin embargo, es preferentemente no más corto de 0,1 hora, más preferentemente no más corto de 0,5 hora, aún más preferentemente no más corto de 1 hora. Al realizar la reacción durante un periodo de no más corto que este tiempo preferente, la cantidad de materiales de partida sin reaccionar tiende a reducirse lo suficiente. Al mismo tiempo, el límite superior del tiempo de reacción no está restringido de forma particular; sin embargo, la reacción evoluciona suficientemente incluso en 40 horas, y por lo tanto, la reacción se puede realizar durante un periodo preferentemente no superior a 10 horas, más preferentemente no superior a 6 horas.

Cuando se permite que la mezcla (M3) que contiene al menos una poli (fenilén éter éter cetona) lineal, compuesto básico (B) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento, además de los componentes que se han descrito anteriormente, también se puede añadir a la mezcla (M3) un componente que no inhibe básicamente la reacción y/o un componente que tiene un efecto para acelerar la reacción. Además, el método para realizar la reacción no está restringido de forma particular; sin embargo, es preferente que la reacción se realice con agitación. Además, en el método para producir una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención, se puede adoptar diversas técnicas de polimerización y procesos de reacción conocidos, tales como los de tipo discontinuo y de tipo continuo. Además, la atmósfera en la que se realizará producción es de forma deseable una atmósfera no oxidante. Es preferente que la producción se realice en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, helio o argón y, desde los puntos de vista de la eficacia económica y facilidad de manipulación, la producción se realiza preferentemente en una atmósfera de nitrógeno.

En el método preferente (c) para producir una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica tiende a no ser inferior a un 1,0 %, preferentemente no inferior a un 3,0 %, más preferentemente no inferior a un 5,0 %; por lo tanto, se dice que el método (c) es un método de producción eficaz de una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica.

Los esquemas de reacción representativos de los métodos de producción (a), (b) y (c) que se han descrito anteriormente de una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se muestran a continuación.

[Fórmula 14]



(9) Método para recuperar una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

- 5 La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención se puede separar y recuperará partir de una mezcla de reacción obtenida con los métodos de producción respectivos que se han descrito en la sección anterior (8). La mezcla de reacción obtenida con los métodos de producción respectivos que se han descrito anteriormente contiene al menos una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, poli (fenilen éter éter cetona) lineal y disolvente polar orgánico, y en algunos casos, la mezcla de reacción también contiene, por ejemplo,
- 10 un material de partida sin reaccionar, sal como producto secundario, agua y/o disolvente azeotrópico con otros componentes. El método para recuperar una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica a partir de dicha mezcla de reacción no está restringido de forma particular, y un ejemplo del mismo es uno en el que, después de retirar, cuando sea necesario, una parte o la mayor parte del disolvente polar orgánico por destilación o similar, el producto resultante se pone en contacto con un disolvente con calentamiento, si fuera necesario, cuyo disolvente tiene una
- 15 solubilidad baja para los componentes de la poli (fenilen éter éter cetona) y es miscible con el disolvente polar orgánico y capaz de disolver la sal de producto secundario, y de este modo la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recupera en forma de un sólido mixto con la poli (fenilen éter éter cetona) lineal. Dado que un disolvente que tiene dichas propiedades generalmente tiene una propiedad relativamente alta y los disolventes preferentes varían dependiendo de los tipos del disolvente polar orgánico guisante producto secundario, el disolvente no se puede restringir;
- 20 sin embargo, ejemplos de los mismos incluyen agua; alcoholes representados por metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol y hexanol; cetonas representadas por acetona y metil etil cetona; y ésteres del ácido acético representados por acetato de etilo y acetato de butilo, y desde los puntos de vista de la disponibilidad y de la eficacia económica, son preferentes agua, metanol y acetona y agua es particularmente preferente.
- 25 Al realizar un tratamiento con dicho disolvente, las cantidades del disolvente polar orgánico y sal de producto secundario contenidas en el sólido mixto de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli (fenilen éter éter cetona) lineal se pueden reducir. Este tratamiento precipita tanto la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica como la poli (fenilen éter éter cetona) lineal en forma de componentes sólidos; por lo tanto, la mezcla resultante de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal se pueden recuperar mediante un método de separación
- 30 sólido-líquido conocido, de modo que las cantidades del disolvente polar orgánico y de la sal de producto secundario contenidas en el sólido mixto de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal tienden a reducirse adicionalmente.

- Además, como el método de tratamiento que se ha descrito anteriormente que usa un disolvente, se puede usar un
- 35 método en el que se mezclan un disolvente y la mezcla de reacción, y la mezcla resultante también se puede agitar o calentar apropiadamente si fuera necesario. La temperatura a la que dicho tratamiento con un disolvente se realiza no está restringida de forma particular; sin embargo, es preferentemente de 20 a 220 °C, más preferentemente de 50 a 200 °C. Es preferente que la temperatura esté en dicho intervalo porque, por ejemplo, la sal de producto secundario se puede retirar fácilmente y el tratamiento se puede realizar a una presión relativamente baja. Aquí, en los casos en los que se usa el agua como disolvente, es preferente que el agua sea agua destilada o agua
- 40

- desionizada; sin embargo, cuando sea necesario, también se puede usar una solución acuosa que contiene, por ejemplo, un compuesto de ácido orgánico tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido cloroacético, ácido dicloroacético, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido ftálico o ácido fumárico y una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo de los mismos, o un compuesto de ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido carbónico o ácido silícico e iones de amonio. En los casos en los que el sólido mixto poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli (fenilen éter éter cetona) lineal obtenido de este modo de contiene el disolvente usado en el tratamiento, también se puede realizar secado o similar para eliminar el disolvente.
- En el método de recuperación que se ha descrito anteriormente, la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recupera en forma de una mezcla con la poli (fenilen éter éter cetona) lineal para obtener una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica. Ejemplos del método para separar y recuperar la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica a partir de esta mezcla con el fin de aumentar adicionalmente el contenido de la misma en la composición resultante incluyen un método que usa la diferencia de solubilidad entre la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y la (fenilen éter éter cetona) lineal, y ejemplos más específicos incluyen un método en el que un disolvente que tiene una solubilidad elevada para la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y una solubilidad baja en la poli (fenilen éter éter cetona) lineal se pone en contacto con la mezcla de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y la poli (fenilen éter éter cetona) lineal que se ha descrito anteriormente con calentamiento si fuera necesario para obtener la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica como un componente soluble en disolventes. En general, se sabe que las poli (fenilen éter éter cetona) lineales se caracterizan por ser altamente cristalinas y por tener una solubilidad extremadamente baja en un disolvente y existe una gran diferencia entre la solubilidad en el disolvente de una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y la de una poli (fenilen éter éter cetona) lineal. Por lo tanto, se puede obtener una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de forma más eficaz mediante un método de separación que usa la diferencia de solubilidad que se ha descrito anteriormente.
- El disolvente usado aquí no está restringido de forma particular siempre y cuando sea capaz de disolver una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica; sin embargo, preferentemente es uno que disuelva una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica pero que apenas disuelva una poli (fenilen éter éter cetona) lineal en las condiciones para realizar la disolución, más preferentemente uno que no disuelva una poli (fenilen éter éter cetona) lineal. Cuando la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y de poli (fenilen éter éter cetona) lineal se pone en contacto con el disolvente que se ha descrito anteriormente, la presión del sistema de reacción es preferentemente presión normal o una presión ligeramente elevada, y un sistema de reacción que tiene dicha presión es ventajoso porque los miembros del reactor que constituyen el sistema de reacción no son caros. A partir de estos puntos de vista, para la presión del sistema de reacción, es deseable que se evite una condición de presión en aumento que necesite un envase resistente a la presión caro. El disolvente usado aquí preferentemente es uno que no produzca básicamente reacciones secundarias no deseadas tales como descomposición y reticulación de los componentes de la poli (fenilen éter éter cetona). En los casos en los que la operación que se ha descrito anteriormente de puesta en contacto de la mezcla con un disolvente se realiza, por ejemplo, en condiciones de reflujo a presión normal, ejemplos de disolvente preferente incluyen disolventes a base de hidrocarburos tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, ciclopentano, benceno, tolueno y xileno; disolventes a base de halógenos tales como cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, clorobenceno y 2,6-diclorotolueno; disolventes a base de éter tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y éter diisopropílico; y disolventes polares tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, fosfato de trimetilo y N,N-dimetilimidazolidinona. Entre ellos, son preferentes benceno, tolueno, xileno cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, clorobenceno, 2,6-diclorotolueno, éter dietílico, tetrahidrofurano, éter diisopropílico, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, fosfato de trimetilo y N,N-dimetilimidazolidinona, y son más preferentes tolueno, xileno, cloroformo, cloruro de metileno y tetrahidrofurano.
- La atmósfera en la que la mezcla compuesta de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y de poli (fenilen éter éter cetona) lineal se pone en contacto con el disolvente no está restringida de forma particular; sin embargo, preferentemente es una atmósfera no oxidante. Es más preferente que este proceso se realice en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, helio o argón y, desde los puntos de vista de la eficacia económica y de la facilidad de manipulación, este proceso se realiza de forma particularmente preferente en una atmósfera de nitrógeno.
- La temperatura a la que la mezcla que se ha descrito anteriormente con formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli (fenilen éter éter cetona) lineal se pone en contacto con el disolvente no está restringida de forma particular; sin embargo, en general, la disolución de una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en un disolvente tienden a ser más fácil a temperatura más elevada. Tal como se ha descrito en lo anterior, la mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli (fenilen éter éter cetona) lineal se pone en contacto adecuadamente con el disolvente a presión normal; por lo tanto, el límite superior de la temperatura de la misma es preferentemente la temperatura de reflujo del disolvente usado a presión atmosférica. En los casos en los que se usa el disolvente preferente que se ha descrito anteriormente, el intervalo específico de la temperatura es, por ejemplo, de 20 a 150 °C.
- La duración del contacto entre la mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli (fenilen éter éter cetona) lineal y el disolvente no se puede restringir únicamente dado que varía dependiendo del tipo y temperatura

del disolvente usado y similares; sin embargo, por ejemplo, de contactos de realizar durante 1 minuto a 50 horas, y en dicho intervalo, la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiende a disolverse lo suficiente en el disolvente.

5 El método para poner en contacto la mezcla que se ha descrito anteriormente con el disolvente no está restringido de forma particular y se puede usar cualquier técnica común conocida, y ejemplos de la misma incluyen un método en el que, después de mezclar la mezcla formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli (fenilen éter éter cetona) lineal con el disolvente y agitar el producto resultante cuando se necesite, la parte de la solución resultante se recupera; un método en el que la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se disuelve en el disolvente a la vez que se rocía el disolvente sobre la mezcla que se ha descrito anteriormente en varios filtros al mismo tiempo; y un método
10 basado en los principios del método de extracción de Soxhlet. La cantidad del disolvente a poner en contacto con la mezcla formado por poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli (fenilen éter éter cetona) lineal no está restringida de forma particular; sin embargo, por ejemplo, está en el intervalo de 0,5 a 100 en términos de la relación de agua madre al peso de la mezcla. Cuando la relación de agua madre está en dicho intervalo, es fácil mezclar uniformemente la mezcla que se ha descrito anteriormente con el disolvente y tiende que sea fácil disolver
15 suficientemente la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en el disolvente. En general, una relación de agua madre más elevada es más ventajoso para disolver una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en un disolvente; sin embargo, no se espera que una relación de agua madre excesivamente grande tenga ningún efecto adicional y por supuesto, puede provocar un inconveniente económico debido a un aumento en la cantidad del disolvente a usar. Aquí, en los casos en los que se realiza de forma repetitiva en contacto entre la mezcla y el disolvente, incluso a una relación de
20 agua madre pequeña, se pueden conseguir efectos suficientes en muchos casos, y además en los casos en los que se usa el método de extracción de Soxhlet, ya que, en principio, se pueden conseguir efectos similares, a menudo se pueden conseguir efectos suficientes e incluso a una relación de agua madre pequeña.

25 Cuando la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y poli (fenilen éter éter cetona) lineal se pone en contacto con el disolvente y a continuación con la solución resultante, en la que se disuelve la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, se obtiene en forma de una suspensión de sólido-líquido que contiene una forma sólida de poli (fenilen éter éter cetona) lineal, es preferente que la parte de la solución se recupere con un método de separación de sólido-líquido conocido. Ejemplos de los métodos de separación de sólido-líquido incluyen separación por filtración,
30 centrifugación y decantación. Al retirar el disolvente de la solución separada de este modo, se puede recuperar la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica. Al mismo tiempo, en cuanto al componente sólido, en los casos en los que la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica aún permanece en el mismo, por repetición de las etapas de ponerla en contacto con el disolvente y recuperar la solución resultante, se puede obtener la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con un rendimiento más elevado.

35 Una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede obtener en forma de un componente sólido retirando el disolvente de la solución obtenida de la forma que se ha descrito anteriormente que contiene la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica. Ejemplos del método para retirar el disolvente incluyen un método en el que la solución se calienta y a continuación se trata a presión normal y un método en el que se usa una membrana para retirar el disolvente; sin embargo, desde el punto de vista de la obtención de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con un reglamento más
40 elevado y más eficaz, es preferente un método en el que se retira el disolvente calentando a una presión no superior a la presión normal. Aquí, la solución obtenida de la forma que se ha descrito anteriormente, que contiene la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, también prevé contener una materia sólida dependiendo de la temperatura; sin embargo, en este caso, dado que la materia sólida también pertenece a la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, es preferente recuperar la materia sólida junto con otro componente o componentes solubles en disolventes en el
45 momento de retirar el disolvente, y haciéndolo de este modo, se puede obtener la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con un rendimiento más elevado. Es preferente que se retire al menos una cantidad no inferior a un 50 % en peso, preferentemente no inferior a un 70 % en peso, más preferentemente no inferior a un 90 % en peso, aún más preferentemente no inferior a un 95 % en peso del disolvente. La temperatura a la que se retira el disolvente por calentamiento no se puede restringir únicamente dado que depende del tipo de disolvente usado; sin embargo, se
50 puede seleccionar para que esté habitualmente en el intervalo de 20 a 150 °C, preferentemente de 40 a 120 °C. Además, la retirada del disolvente se realiza preferentemente a una presión no superior a la presión normal, de modo que el disolvente se puede retirar a una temperatura más baja.

55 Tal como se ha descrito en la sección (1), la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida con el método de la presente invención habitualmente es una composición muy pura que contiene una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en una cantidad no inferior a un 60 % en peso y tiene un alto valor de utilidad industrial porque tiene propiedades son diferentes de las de una poli (fenilen éter éter cetona) lineal.

60 (10) Método para producir poli (fenilen éter éter cetona)

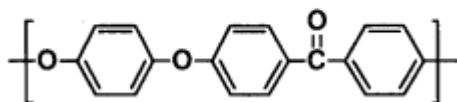
La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención se puede usar como un prepolímero de poli (fenilen éter éter cetona) y convertir en una poli (fenilen éter éter cetona) mediante polimerización con apertura del anillo térmica. Aquí, la "poli (fenilen éter éter cetona)" se refiere a un compuesto lineal representado con la Fórmula (II) que se ha descrito anteriormente, que tiene p-fenilen cetona y p-fenilen éter
65 como unidad estructural de repetición. Además, la viscosidad reducida (η) de la poli (fenilen éter éter cetona) obtenida mediante polimerización con apertura del anillo térmica de la composición de poli (fenilen éter éter cetona)

cíclica de acuerdo con la presente invención no está restringida de forma particular; sin embargo, por ejemplo, está en el intervalo de preferentemente de 0,1 a 2,5 dl/g, más preferentemente de 0,2 a 2,0 dl/g, aún más preferentemente de 0,3 a 1,8 dl/g.

- 5 Cuando se realiza la polimerización con apertura del anillo térmica para convertir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en una poli (fenilen éter éter cetona), la temperatura de calentamiento preferentemente no es menor que la temperatura de fusión de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y ésta no está restringida de forma particular siempre y cuando se consiga dicha condición de temperatura. Cuando la temperatura de calentamiento es menor que la temperatura de fusión de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, es necesario que la polimerización con apertura del anillo térmica se realice durante un periodo de tiempo prolongado para obtener una poli (fenilen éter éter cetona), o la polimerización con apertura del anillo térmica no evoluciona, de modo que no se puede obtener una poli (fenilen éter éter cetona). La temperatura de fusión de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica aquí no se puede indicar únicamente dado que varía dependiendo de la constitución y el peso molecular de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y la relación de peso de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica contenida en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica así como la condición en el momento del calentamiento; sin embargo, la temperatura de fusión se puede determinar, por ejemplo, mediante análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica usando un calorímetro diferencial de barrido. El límite inferior de la temperatura de calentamiento es, por ejemplo, no inferior a 150 °C, preferentemente no inferior a 180 °C, más preferentemente no inferior a 200 °C, aún más preferentemente no inferior a 220 °C. La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se funde en este intervalo de temperatura, de modo que se tiende a obtener una poli (fenilen éter éter cetona) en un periodo de tiempo corto. Al mismo tiempo, cuando la polimerización con apertura del anillo térmica se realiza a una temperatura excesivamente elevada, reacciones secundarias no deseadas representadas mediante reacciones de reticulación (por ejemplo, las que se producen entre poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas, entre las poli (fenilen éter éter cetona) producidas por el calentamiento y entre la poli (fenilen éter éter cetona) y la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y se tienden a producir fácilmente reacciones de descomposición y las propiedades de la poli (fenilen éter éter cetona) resultante se pueden ver alteradas; por lo tanto, se desea evitar la realización de la polimerización con apertura del anillo térmica a una temperatura en la que dichas reacciones no deseadas se producen prominentemente. El límite superior de la temperatura de calentamiento es, por ejemplo, no superior a 500 °C, preferentemente no superior a 400 °C, más preferentemente no superior a 360 °C, aún más preferentemente no superior a 335 °C, incluso aún más preferentemente no superior a 300 °C. Cuando la temperatura de calentamiento no es superior a este intervalo, esos efectos adversos en las propiedades de la poli (fenilen éter éter cetona) resultante provocados por reacciones secundarias no deseadas tienden a inhibirse. En los casos en los que se usa una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica conocida, ya que el punto de fusión de la misma es elevado, estando la temperatura de calentamiento en el intervalo preferente que se ha descrito anteriormente, se requiere que la polimerización con apertura del anillo térmica se realice durante un periodo de tiempo prolongado, o no evoluciona, de modo que no se puede obtener una poli (fenilen éter éter cetona). Por otro lado, en el caso de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención, que se caracteriza por que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C, la polimerización con apertura del anillo térmica evoluciona de forma eficaz en el intervalo de temperatura preferente que se ha descrito anteriormente, de modo que se obtiene una poli (fenilen éter éter cetona). En el método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) de acuerdo con la presente invención, también es posible realizar la polimerización con apertura del anillo térmica a una temperatura no inferior a la del punto de fusión de la poli (fenilen éter éter cetona) resultante.
- 45 El tiempo de reacción generalmente no se puede establecer ya que varía dependiendo de la relación de peso y la relación de composición de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica contenida en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica abusar así como las condiciones tales como la temperatura de calentamiento y el método de polimerización con apertura del anillo térmica; sin embargo, es preferente que el tiempo de reacción se establezca de modo que no se produzcan las reacciones secundarias no deseadas que se han descrito anteriormente tales como reacciones de reticulación. El tiempo de reacción, por ejemplo, está en el intervalo de 0,01 a 100 horas, preferentemente de 0,05 a 20 horas, más preferentemente de 0,05 a 10 horas. Al establecer el tiempo de reacción preferentemente en este intervalo, los efectos adversos en las propiedades la poli (fenilen éter éter cetona) resultante provocados por reacciones secundarias no deseadas tales como reacciones de reticulación se tienden a inhibir.
- 55 En el método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) mediante polimerización con apertura del anillo térmica de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención, la polimerización con apertura del anillo térmica se puede realizar en ausencia o en presencia de un catalizador. Aquí, el catalizador no está restringido de forma particular siempre y cuando sea un compuesto que tenga un efecto para acelerar la reacción de polimerización con apertura del anillo térmica de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención. Como catalizador, se puede usar un catalizador conocido tal como iniciador de fotopolimerización, iniciador de polimerización de radicales, iniciador de polimerización catiónica, iniciador de polimerización aniónica o catalizador de metal de transición, y entre éstos es preferente un iniciador de polimerización aniónico. Ejemplos del iniciador de polimerización aniónico incluyen sales inorgánicas de metales alcalinos, y ejemplos de la sal inorgánica de metal alcalino incluyen haluros de metales alcalinos tales como fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro de cesio y cloruro de litio. Además, ejemplos de la sal orgánica de metal alcalino

- incluyen alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido sódico, metóxido potásico, etóxido sódico, etóxido potásico, terc-butóxido sódico y terc-butóxido potásico; fenóxidos de metales alcalinos tales como en fenóxido sódico, fenóxido potásico, 4-fenoxifenóxido sódico y 4-fenoxifenóxido potásico; y acetatos de metales alcalinos tales como acetato de litio, acetato sódico y acetato potásico. Se supone que estos iniciadores de polimerización aniónicos expresan una acción catalítica al atacar de forma nucleófila a la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica. Por lo tanto, un compuesto que tiene una capacidad de ataque nucleófilo comparable con la de estos iniciadores de polimerización aniónicos también se puede usar como el catalizador, y ejemplos de dicho compuesto incluyen polímeros con terminales aniónicamente polimerizables. Estos iniciadores de polimerización aniónicos se pueden usar individualmente, o dos o más de los mismos se pueden usar en combinación. Cuando se realiza polimerización con apertura del anillo térmica de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en presencia de dicho catalizador o catalizadores preferentes, se tiende a obtener una poli (fenilen éter éter cetona) en un periodo de tiempo corto, y específicamente, el tiempo de calentamiento para la polimerización con apertura del anillo térmica puede ser, por ejemplo, no superior a 2 horas, no superior a 1 hora, o no superior a 0,5 hora.
- 15 La cantidad del catalizador acusado varía dependiendo del peso molecular de la poli (fenilen éter éter cetona) deseada y del tipo de catalizador; sin embargo, habitualmente es de un 0,001 a un 20 % en moles, preferentemente de un 0,005 a un 15 % en moles, más preferentemente de un 0,01 a un 10 % en moles, con respecto a 1 mol de la unidad de repetición representada con la siguiente fórmula, que es la unidad estructural principal de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica:

[Fórmula 15]



- 25 Cuando el catalizador o catalizadores se añaden en una cantidad en este intervalo preferente, la polimerización con apertura del anillo térmica de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiende a evolucionar en un periodo de tiempo corto.

- Con respecto a la adición del catalizador, se puede añadir como tal; sin embargo, es preferente que el catalizador se añada a la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y la continuación se disperse en la misma. Ejemplos de métodos para dispersar uniformemente el catalizador incluyen un método en el que la dispersión se consigue mecánicamente y un método en el que el catalizador se dispersa usando un disolvente. Los ejemplos específicos del método para dispersar mecánicamente el catalizador incluyen los métodos que usan una trituradora, agitadora, mezcladora, batidora o mortero. Además, los ejemplos específicos del método para dispersar el catalizador que usan un disolvente incluyen un método en el que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se disuelve o se dispersa en un disolvente apropiado y a continuación se añade el catalizador, seguido de la retirada del disolvente. Además, en los casos en los que se añade un catalizador sólido, es preferente que el catalizador de polimerización tenga un tamaño medio de partícula no superior a 1 mm dado que dicho tamaño permite una dispersión más uniforme.

- 40 La polimerización con apertura del anillo térmica de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede realizar en un disolvente o en una condición que básicamente no incluya un disolvente; sin embargo, se realiza preferentemente en una condición que básicamente no incluya un disolvente dado que la temperatura puede aumentar en un periodo de tiempo corto y la velocidad de reacción es rápida, de modo que existe una tendencia a obtener fácilmente una poli (fenilen éter éter cetona) en un periodo de tiempo corto. Aquí, la "condición que básicamente no incluye un disolvente" se refiere a una condición en la que el disolvente está contenido en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en una cantidad no superior a un 20 % en peso, preferentemente no superior a un 10 % en peso, más preferentemente no superior a un 5 % en peso.

- Además, no es necesario decir que el calentamiento se puede realizar usando un reactor de polimerización convencional. El método de calentamiento no está restringido de forma particular siempre y cuando se use un aparato equipado con un mecanismo de calentamiento, y por ejemplo, el calentamiento también se puede realizar en un molde usado para producir artículos moldeados o usando una extrusora o máquina de amasado en estado fundido. Además, también se puede usar un método discontinuo o un método continuo conocidos.

- La atmósfera en la que se realiza la polimerización con apertura del anillo térmica de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica es preferentemente una atmósfera no oxidante y también es preferente realizar la polimerización con apertura del anillo térmica en una condición de presión reducida. Además, en los casos en los que la polimerización con apertura del anillo térmica se realiza en una condición de presión reducida, es preferente que la atmósfera en el sistema de reacción primero sin oxidar antes de reducir la presión. Al hacerlo de este modo, la aparición de reacciones secundarias no deseadas (por ejemplo, reacciones de reticulación entre poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas, entre las poli (fenilen éter éter cetona) producidas mediante la polimerización con apertura del anillo térmica y entre la poli (fenilen éter éter cetona) y poli (fenilen éter éter cetona) cíclica; y reacciones de

descomposición) se tienden a suprimir. Aquí, la "atmósfera no oxidante" se refiere a una atmósfera en la que la fase de gas en contacto con la poli (fenilén éter éter cetona) cíclica contiene oxígeno a una concentración no superior a un 5 % en volumen, preferentemente no superior a un 2 % en volumen, más preferentemente básicamente no contiene oxígeno, es decir, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón. Entre estos, desde los puntos de vista de la eficacia económica y de la facilidad de manipulación, una atmósfera de nitrógeno es particularmente preferente. Además, la "condición de presión reducida" se refiere a una condición en la que la presión dentro del sistema en el que se realiza la reacción es menor que la presión atmosférica, y el límite superior de la presión es preferentemente no superior a 50 kPa, más preferentemente no superior a 20 kPa, aún más preferentemente no superior a 10 kPa. El límite inferior de la presión es, por ejemplo, no inferior a 0,1 kPa, más preferentemente no inferior a 0,2 kPa. Cuando la presión no está por debajo del límite más bajo preferente, apenas se produce vaporización del compuesto cíclico de bajo peso molecular contenido en la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica, mientras que cuando la presión no es superior a la del límite superior preferente, no se tienden a producir fácilmente reacciones secundarias no deseadas.

El calentamiento que se ha descrito anteriormente de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica también se puede realizar en presencia de una sustancia fibrosa. Aquí, la "sustancia fibrosa" se refiere a una sustancia filamentosamente fina y es preferentemente una sustancia arbitraria que tiene una estructura estrechamente alargada tal como en una fibra natural. Al convertir la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica en una poli (fenilén éter éter cetona) en presencia de dicha sustancia fibrosa, una estructura de material compuesto formado por la poli (fenilén éter éter cetona) y una sustancia fibrosa se puede preparar fácilmente. Dado que dicha estructura se refuerza con la sustancia fibrosa, ésta tiende a tener, por ejemplo, propiedades mecánicas y físicas superiores en comparación con el caso en el que se usa solamente la poli (fenilén éter éter cetona).

Aquí, entre diversas sustancias fibrosas, es preferente usar una fibra reforzada hecha de una fibra básica larga, y haciéndolo de este modo, la poli (fenilén éter éter cetona) se puede reforzar mucho. En general, en la producción de una estructura de material compuesto formada por una resina y material fibroso, la humectación entre la resina y el material fibroso tiende a ser escasa dado que la viscosidad de la resina se hace elevada cuando se funde; por lo tanto, en muchos casos, no se puede obtener un material compuesto uniforme y las propiedades mecánicas y físicas nos expresan como se esperaba. El término "humectación" usado en el presente documento se refiere a una condición en la que, en los estados físicos de la sustancia fluida tal como una resina fundida y un sustrato sólido tal como un compuesto fibroso, se mantiene un buen contacto de una manera tal que básicamente no queda atrapado ni aire ni otro gas entre la sustancia fluida y la sustancia sólida. Aquí, cuanto menor es la viscosidad de la sustancia fluida, mejor tiende a ser la humectación de la misma con la sustancia fibrosa. La composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención tiene, cuando está en estado fundido, una viscosidad considerablemente menor en comparación con resinas termoplásticas comunes tales como poli (fenilén éter éter cetona); por lo tanto, la humectación de la misma con una sustancia fibrosa tiende a ser buena. De acuerdo con el método para producir una poli (fenilén éter éter cetona) de la presente invención, la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se convierte en una poli (fenilén éter éter cetona) después de una buena condición de humectación se forma entre la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica y una sustancia fibrosa; por lo tanto, una estructura de material compuesto en las que se forma una buena condición de humectación entre la sustancia fibrosa y la poli (fenilén éter éter cetona) se puede obtener fácilmente.

Tal como se ha descrito en lo anterior, como la sustancia fibrosa, es preferente una fibra reforzada hecha con una fibra básica larga. La fibra reforzada usada en la presente invención no está restringida de forma particular, y ejemplos de fibras reforzadas que se pueden usar adecuadamente incluyen las fibras que tienen una resistencia al calor y resistencia a la tracción buenas que se usan normalmente como una fibra reforzada de alto rendimiento. Ejemplos de dicha fibra reforzada incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de grafito, fibras de aramida, fibras de carburo de silicio, fibras de alúmina y fibras de boro. Entre las mismas, las más preferentes son, por ejemplo, las fibras de carbono en las fibras de grafito que tienen buena resistencia específica y módulo específico y se reconoce que contribuyen en alta medida a reducir el peso. Se puede usar diversas fibras de carbono y fibras de grafito dependiendo del uso pretendido de las mismas; sin embargo, se usa lo más adecuadamente una fibra de carbono de alta ductilidad, alta resistencia que tiene una resistencia a la tracción de 450 Kg/mm² y una ductilidad de tracción no inferior a un 1,6 %. Cuando se usa una fibra reforzada en forma de una fibra básica larga, la longitud de la misma es preferentemente no más corta de 5 cm. Con dicha longitud, la resistencia de la fibra reforzada se expresa fácilmente y suficientemente como un material compuesto. Además, una fibra de carbono o una fibra de grafito también se pueden usar para mezclarla con otra fibra reforzada. Además, la forma y la disposición de la fibra reforzada no están restringidas, y por ejemplo, la fibra reforzada puede ser de orientación unidireccional o de orientación aleatoria y en una forma de lámina, en forma de espera, en forma tejida o en forma de trenza. Además, para una aplicación que requiere resistencia específica y módulo específico particularmente elevados, se usa de la forma más apropiada una fibra reforzada que tiene disposición unidireccional, y en la presente invención, también se usa adecuadamente una fibra reforzada colocada en forma de una tela (tejido), que tiene buena facilidad de manipulación.

Además, la conversión de la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica que se ha descrito anteriormente en una poli (fenilén éter éter cetona) también se puede realizar en presencia de una carga. Ejemplos de la carga incluyen vidrios no fibrosos, carbonos no fibrosos y cargas inorgánicas tales como carbonato de calcio, óxido de

titanio y alúmina.

(11) Uso de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

5 Cuando se mezcla en una resina termoplástica, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención tiene una fuerte tendencia a reducir de gran manera la viscosidad en estado fundido de la resina termoplástica y presenta un efecto para mejorar la fluidez de la resina termoplástica. Este efecto se presenta porque una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica es diferente de los compuestos lineales y de los polímeros habituales en que no tienen una estructura terminal, de modo que el nivel del enredo intermolecular es bajo.

10 Aquí, la resina termoplástica puede ser cualquier resina siempre y cuando se pueda moldear en estado fundido, y ejemplos que las mismas incluyen resinas de poliamida; resinas de poliéster; resinas de poliacetal; resinas de policarbonato; resinas de poli fenilen éter; resinas de poli fenilen éter modificadas producidas por mezcla o polimerización de injerto de una resina de poli fenilen éter y otras resina; resinas poliariladas; resinas de polisulfona; 15 resinas de sulfuro de poli fenileno; resinas de poliétersulfona; resinas de policetona; resinas de poliéter cetona; resinas de poliéter éter cetona; resinas de poliiimida; resinas de poliamida imida; resinas de poliéterimida; resinas de poliuretano termoplástico; resinas de polietileno de alta densidad; resinas de polietileno de baja densidad; resinas de polietileno lineal de baja densidad; resinas de polipropileno; resinas de polimetilpenteno; resinas a base de olefina acíclica; resinas de poli-1-buteno; resinas de poli-1-penteno; resinas de polimetilpenteno; resinas de copolímeros de 20 etileno/ α -olefina; copolímeros de (etileno y/o propileno) y (ácido carboxílico insaturado y/o éster carboxílico insaturado); poliolefinas obtenidas por conversión de al menos una parte del grupo carboxilo en un copolímero de (etileno y/o propileno) y (ácido carboxílico insaturado y/o éster carboxílico insaturado) en una sal metálica; copolímeros de lo que de dieno conjugado e hidrocarburo aromático de vinilo; hidruros de los mismos; resinas de cloruro de polivinilo; resinas de poliestireno; resinas acrílicas tales como resinas de poliacrilato y resinas de 25 polimetacrilato; copolímeros a base de acrilonitrilo cuyo componente principal es acrilonitrilo; resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); resinas de acrilonitrilo-estireno (AS); resinas a base de celulosa tales como resinas de acetato de celulosa; copolímeros de cloruro de vinilo/etileno; copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo; copolímeros de etileno/acetato de vinilo; y producto de saponificación de copolímeros de etileno/acetato de vinilo. Estas resinas se pueden usar individualmente, o dos o más de las mismas se pueden usar en combinación como 30 una aleación de polímero.

La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención se puede mezclar con la resina o resinas termoplásticas que se han descrito anteriormente en cualquier relación arbitraria; sin embargo, por ejemplo, la resina o resinas termoplásticas y la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se mezclan a 35 una relación preferentemente, respectivamente, de un 70 a un 99,9 % en peso y de un 0,1 a un 30 % en peso, más preferentemente de un 90 a un 99,9 % en peso y de un 0,1 a un 10 % en peso, aún más preferentemente de un 95 a un 99,5 % en peso y de un 0,5 a un 5 % en peso.

40 Como el método para producir dicha composición de resina termoplástica que comprende la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención y resina termoplásticas, es preferente un método que usa amasado en estado fundido, y se puede usar cualquier método conocido para el amasado en estado fundido. Por ejemplo, una mezcladora Banbury, rodillos de caucho, amasadora o extrusora de un solo/doble 45 tornillo se puede usar para el amasado en estado fundido de la resina termoplástica y de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica a una temperatura no inferior a sus temperaturas de fusión para obtener una composición de resina. Entre las mismas, una extrusora de doble tornillo es un método preferente a modo de ejemplo. Como el método de amasado, se puede usar cualquier método de amasado, y ejemplos de los mismos incluyen 1) un método en el que la resina termoplástica y la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se amasan en conjunto de una vez; y 2) un método en el que se prepara una composición de resina (sedimento original) que 50 contiene la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la resina termoplástica a una concentración elevada y a continuación la composición de resina obtenida de este modo y la resina termoplástica se añaden a una concentración establecida y el producto resultante se amasa en estado fundido (método del sedimento original). La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la presente invención se caracteriza por que tiene un punto de fusión bajo no superior a 270 °C. Por lo tanto, ya que el amasado en estado fundido para la producción de composición de resina termoplástica se puede establecer a dicha temperatura, el amasado en estado 55 fundido con una resina termoplástica que se tiende a realizar fácilmente.

La composición de resina termoplástica obtenida de este modo se puede moldear normalmente con un método conocido arbitrario tal como moldeo por inyección, moldeo de compresión por inyección, moldeo por compresión, 60 moldeo por extrusión, moldeo por soplado, moldeo por prensado o centrifugación y se procesa en diversos artículos moldeados a usar. Ejemplos de los artículos moldeados incluyen artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por extrusión, artículos moldeados por soplado, películas, láminas y fibras. Las películas se pueden usar en diversas formas que incluyen películas sin estirar, película estirada uniaxialmente y película estirada biaxialmente, y las fibras también se pueden usar en diversas formas que incluyen hilo no estirado, hilo estirado e hilo super 65 estirado.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora más concretamente por medio de ejemplos de la misma. Estos ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos y no constituyen una restricción a la presente invención.

5 Aquí, se midieron diversas propiedades físicas por cromatografía líquida de alto rendimiento, calorímetro diferencial de barrido (DSC), espectrofotómetro de infrarrojos (IR) y viscosímetro de Ostwald, y se realizaron análisis cuantitativos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas usando cromatografía líquida de alto rendimiento. Los detalles de las condiciones analíticas son los que siguen a continuación.

10 (Cromatografía líquida de alto rendimiento)

Aparato: LC-10Avp Series fabricado por SHIMADZU
 Columna: Mightysil RP-18GP150-4.6
 15 Detector: detector de matriz de yoduro (que usa UV = 270 nm)
 Temperatura de la columna: 40 °C
 Muestra: solución de THF al 0,1 % en peso
 Fase móvil: THF/solución acuosa de trifluoroacetato al 0,1 % en peso

20 (Calorímetro diferencial de barrido)

Aparato: Robot DSC fabricado por Seiko Instruments Inc.

(Espectrofotómetro de infrarrojos)

25 Aparato: Sistema 2000 FT-IR de Perkin Elmer
 Preparación de la muestra: método de KBr

(Medida de la viscosidad)

30 Viscosímetro: viscosímetro de Ostwald
 Disolvente: ácido sulfúrico al 98 % en peso
 Concentración de la muestra: 0,1 g/dl (peso de muestra/volumen de disolvente)
 Temperatura de medida: 25 °C
 35 Ecuación reducida para cálculo de la viscosidad: $\eta = \{(t/t_0) - 1\}/C$
 t: tiempo de tránsito de la solución de muestra (en segundos)
 t₀: tiempo de tránsito del disolvente (en segundos)
 C: concentración de la solución

40 [Ejemplo 1] Método (a) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, tubo de entrada de nitrógeno, aparato de Dean-Stark, tubo condensador y termómetro, se cargaron 2,40 g (11 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 1,10 g (10 mmol) de hidroquinona, 1,52 g (11 mmol) de carbonato potásico anhidro, 100 ml de dimetilsulfóxido y 10 ml de tolueno. La cantidad del dimetilsulfóxido con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,13 l. La temperatura de la mezcla se elevó a 140 °C con flujo de nitrógeno y se mantuvo ahí durante 1 hora. A continuación, la temperatura se elevó adicionalmente a 160 °C y se mantuvo ahí durante 4 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Después de la finalización de la reacción, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

50 Aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo se pesó y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que 5 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 6 se generaban, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 15,3 % con respecto a la hidroquinona.

60 A partir de ese momento, 50 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo se recuperó en una fracción de 50 g, y 150 g de solución acuosa de ácido acético al 1 % en peso se añadieron a la misma. Después de convertir el producto resultante en una suspensión por agitación, la suspensión se calentó a 70 °C y se agitó durante otros 30 minutos. La suspensión resultante se filtró a través de un filtro de vidrio (tamaño de poro medio: de 10 a 16 μm) para recuperar un contenido sólido. A continuación, las etapas de dispersión del contenido sólido recuperado de este modo en 50 g de agua desionizada; mantener la dispersión resultante a 70 °C durante 30 minutos; y filtrar el producto resultante para obtener un contenido sólido se repitieron tres veces. El contenido sólido obtenido de este modo se secó al vacío durante una noche a 70 °C para obtener aproximadamente 1,24 g de sólido seco.

Además, 1,0 g del sólido seco obtenido de este modo se sometió a extracción con Soxhlet con 100 g de cloroformo durante 5 horas a una temperatura del baño de 80 °C. El cloroformo se retiró del extracto resultante usando un evaporado para obtener un contenido sólido. Después de añadir 2 g de cloroformo a este contenido sólido, el producto resultante se preparó en una dispersión usando un lavador ultrasónico y se añadió gota a gota a 30 g de metanol. El precipitado resultante se separó por filtración usando un papel de filtro que tiene un tamaño de poro medio de 1 µm y a continuación se secó al vacío a 70 °C durante 3 horas para obtener un sólido de color blanco. El peso del sólido de color blanco obtenido de este modo era de 0,14 g y el rendimiento del mismo era de un 14,0 % con respecto a la hidroquinona usada en la reacción.

A partir del espectro de absorción obtenido por espectrofotometría de infrarrojos, se confirmó que este polvo de color blanco era un compuesto formado por unidades de fenilén éter éter cetona. Además, a partir del análisis de espectrometría de masas (aparato: HITACHI M-1200H) de los componentes separados por cromatografía líquida de alta resolución y la información del peso molecular obtenida por MALDI-TOF-MS, se determinó que el polvo de color blanco era una composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica que comprende una mezcla de 5 tipos de poli(fenilén éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos (m) de 2 a 6. Además, la relación de peso de la mezcla de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica en la composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 81 %. Aquí se indica que la composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica también contenía un oligómero de poli(fenilén éter éter cetona) lineal como un componente distinto de la poli(fenilén éter éter cetona) cíclica.

El punto de fusión de la composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica se midió para que fuera de 163 °C. Además, la viscosidad reducida de la composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica se midió para que fuera menor que 0,02 dl/g.

Además, el componente sólido insoluble en cloroformo, que se obtuvo en el proceso de recuperación de la composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica que se ha descrito anteriormente por extracción con Soxhlet, se secó al vacío durante una noche a 70 °C para obtener aproximadamente 0,85 g de contenido sólido de color blanquecino. Este contenido sólido de color blanquecino se sometió a un análisis espectrofotométrico de infrarrojos y a partir del espectro de absorción obtenido de este modo, se confirmó que el contenido sólido de color blanquecino era una poli(fenilén éter éter cetona) lineal. Además, como resultado de la medida de la viscosidad reducida, se encontró que esta poli(fenilén éter éter cetona) lineal tiene una viscosidad reducida de 0,45 dl/g.

[Ejemplo 2] Método (a) para producir una composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica

En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, tubo de entrada de nitrógeno, aparato de Dean-Stark, tubo condensador y termómetro, se cargaron 2,76 g (11 mmol) de 4,4'-diclorobenzofenona, 1,10 g (10 mmol) de hidroquinona, 1,52 g (11 mmol) de carbonato potásico anhidro, 100 ml de dimetilsulfóxido y 20 ml de tolueno. La cantidad del dimetilsulfóxido con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,13 l. La temperatura de la mezcla se elevó a 140 °C con flujo de nitrógeno y se mantuvo ahí durante 1 hora. A continuación, la temperatura se elevó adicionalmente a 160 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Después de la finalización de la reacción, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaba una mezcla de 5 tipos de poli(fenilén éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 6, y se encontró que el rendimiento de la misma era de un 7,0 % con respecto a la hidroquinona.

Además, cuando las poli(fenilén éter éter cetona) cíclicas se recuperaron a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, el rendimiento de las mismas era de un 7,8 % con respecto a la hidroquinona. Como resultado de analizar las poli(fenilén éter éter cetona) cíclicas obtenidas de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica en la composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 69 % y que el punto de fusión de la misma era aproximadamente 180 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de la composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

[Ejemplo 3] Método (a) para producir una composición de poli(fenilén éter éter cetona) cíclica

En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, tubo de entrada de nitrógeno, aparato de Dean-Stark, tubo condensador y termómetro, se cargaron 2,18 g (10 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 1,10 g (10 mmol) de hidroquinona, 1,38 g (10 mmol) de carbonato potásico anhidro, 100 ml de N-metil-2-pirrolidona y 20 ml de tolueno. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l. La temperatura de la mezcla se elevó a 140 °C con flujo de nitrógeno y se mantuvo ahí durante 1 hora. A continuación, la temperatura se elevó a 160 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y la

temperatura se elevó adicionalmente a 195 °C y se mantuvo ahí durante 2 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Después de la finalización de la reacción, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

5 Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaba una mezcla de 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetonas) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la misma era de un 20,0 % con respecto a la hidroquinona.

Además, cuando las poli (fenilen éter éter cetonas) cíclicas se recuperaron se recuperaron a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, el rendimiento de las mismas era de un 18,7 % con respecto a la hidroquinona. Como resultado del análisis de las poli (fenilen éter éter cetonas) cíclicas obtenidas de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 78 % y que el punto de fusión de la misma era de 158 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

20 A partir de los resultados anteriores y de los resultados que se describen en el Ejemplo 1, se entiende que, mediante el uso de un disolvente polar orgánico en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente del tipo del disolvente polar orgánico y la temperatura de reacción; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

25 [Ejemplo 4] Método (a) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, tubo de entrada de nitrógeno, aparato de Dean-Stark, tubo condensador y termómetro, se cargaron 6,98 g (32 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 3,30 g (30 mmol) de hidroquinona, 4,42 g (32 mmol) de carbonato potásico anhidro, 140 ml de dimetilsulfóxido y 20 ml de tolueno. La cantidad del dimetilsulfóxido con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 1,49 l. La temperatura de la mezcla se elevó a 140 °C con flujo de nitrógeno y se mantuvo ahí durante 1 hora. A continuación, la temperatura se elevó adicionalmente a 160 °C y se mantuvo ahí durante 4 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Después de la finalización de la reacción, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaba una mezcla de 5 tipos de poli (fenilen éter éter cetonas) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 6, y se encontró que el rendimiento de la misma era de un 9,8 % con respecto a la hidroquinona.

Además, cuando las poli (fenilen éter éter cetonas) cíclicas se recuperaron a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, el rendimiento de las mismas era de un 9,6 % con respecto a la hidroquinona. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 81 % y que el punto de fusión de la misma era de 163 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de estos resultados, se entiende que una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que tiene un punto de fusión no superior a 270 °C se puede obtener ajustando la cantidad del disolvente polar orgánico con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla (M1) en el intervalo preferente que se ha descrito anteriormente.

[Ejemplo 5] Método (a) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En un autoclave de 1 l equipado con un agitador, se cargaron 10,91 g (50 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 5,51 g (50 mmol) de hidroquinona, 6,91 g (50 mmol) de carbonato potásico anhidro y 500 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante

3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó adicionalmente a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Después de la finalización de la reacción, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

5 Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaba una mezcla de 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la misma era de un
10 11,5 % con respecto a la hidroquinona.

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, el rendimiento de las mismas era de un 11,3 % con respecto a la hidroquinona. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 85 % y que el punto de fusión de la misma era de 159 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.
15

20 A partir de los resultados anteriores y de los resultados que se describen en el Ejemplo 1, se entiende que, con el uso de un disolvente polar orgánico en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente del tipo del disolvente polar orgánico y la temperatura de reacción; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.
25

[Ejemplo 6] Método (a) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En un autoclave de 1 l equipado con un agitador, se cargaron 10,91 g (50 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 5,51 g (50 mmol) de hidroquinona, 6,91 g (50 mmol) de carbonato potásico anhidro y 500 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.
30

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 35 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 250 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Después de la finalización de la reacción, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

40 Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 15,0 % con respecto a la hidroquinona.
45

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, el rendimiento de las mismas era de un 15,0 % con respecto a la hidroquinona. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 88 % y que el punto de fusión de la misma era de 160 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.
50

55 A partir de los resultados anteriores, se entiende que, con el uso de un disolvente polar orgánico en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente del tipo del disolvente polar orgánico y la temperatura de reacción; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.
60

[Ejemplo 7] Método (a) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En un autoclave de 1 l equipado con un agitador, se cargaron 10,91 g (50 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 5,51 g (50 mmol) de hidroquinona, 6,91 g (50 mmol) de carbonato potásico anhidro y 500 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.
65

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 270 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Después de la finalización de la reacción, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente para preparar una mezcla de reacción.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 14,9 % con respecto a la hidroquinona.

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, el rendimiento de las mismas era de un 14,5 % con respecto a la hidroquinona. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 82 % y que el punto de fusión de la misma era de 162 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, con el uso de un disolvente polar orgánico en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente del tipo del disolvente polar orgánico y la temperatura de reacción; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo Comparativo 1]

Aquí, se describe la síntesis de poli (fenilen éter éter cetona) de acuerdo con el método general que se describe en un ejemplo del documento de patente JP 2007-506833A.

En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, tubo de entrada de nitrógeno, aparato de Dean-Stark, tubo condensador y termómetro, se cargaron 22,5 g (103 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 11,0 g (100 mmol) de hidroquinona y 49 g de difenil sulfona. La cantidad de la difenil sulfona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de aproximadamente 0,16 l. Cuando la temperatura se elevó a 140 °C con flujo de nitrógeno, se formó una solución básicamente incolora. A esta temperatura, se añadieron 10,6 g (100 mmol) de carbonato sódico anhidro y 0,28 g (2 mmol) de carbonato potásico anhidro. La temperatura del producto resultante se elevó a 200 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora, y se elevó a continuación a 250 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora, antes de elevarse adicionalmente a 315 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas.

Como resultado del análisis de la mezcla de reacción obtenida de este modo por cromatografía líquida de alto rendimiento, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con respecto a la hidroquinona era una cantidad traza inferior a un 1 %.

La mezcla de reacción se enfrió y se pulverizó, y el producto resultante se lavó a continuación con agua y acetona para retirar sal de este producto secundario y difenil sulfona. El polímero resultante se secó en un secador de aire caliente a 120 °C para obtener polvo.

A continuación, aproximadamente 1,0 g del polvo obtenido de este modo se sometió a extracción con Soxhlet con 100 g de cloroformo durante 5 horas a una temperatura del baño de 80 °C. el cloroformo se retiró del extracto resultante usando un evaporado para obtener una pequeña cantidad de componente soluble en cloroformo. El rendimiento del componente soluble en cloroformo recuperado de este modo era de un 1,2 % con respecto a la hidroquinona usará la reacción. Como un resultado del análisis del componente soluble en cloroformo recuperado por cromatografía líquida de alto rendimiento, se encontró que este componente soluble en cloroformo contenía una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica y oligómero de poli (fenilen éter éter cetona) lineal. Este oligómero de poli (fenilen éter éter cetona) lineal es similar a una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en términos de sus propiedades tales como solubilidad en disolventes y es un compuesto que es difícil de separar de la poli (fenilen éter éter cetona) cíclica. Además, la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica contenida en el componente soluble en cloroformo recuperado estaba formada por poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen los números de repetición (m) de 4 y 5; y que la relación de peso de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que tiene un número de repetición (m) de 4 era no inferior a un 80 %. Además, se encontró que el punto de fusión del componente soluble en cloroformo recuperado era de aproximadamente 320 °C. Se supone que esto se puede atribuir al alto contenido de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tetramérica (m = 4) en el componente soluble en cloroformo obtenido con este método.

Además, el componente sólido insoluble en cloroformo obtenido en la extracción con Soxhlet que se ha descrito anteriormente se secó al vacío durante una noche a 70 °C para obtener aproximadamente 0,98 g de contenido sólido de color blanquecino. Este contenido sólido de color blanquecino se sometió a un análisis espectrofotométrico de infrarrojos y a partir del espectro de absorción obtenido de este modo, se confirmó que el contenido sólido de color blanquecino era una poli (fenilen éter éter cetona) lineal. Además, como resultado de la medida de la viscosidad reducida, se encontró que esta poli (fenilen éter éter cetona) lineal tiene una viscosidad reducida de 0,75 dl/g.

[Ejemplo Comparativo 2]

En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, tubo de entrada de nitrógeno, aparato de Dean-Stark, tubo condensador y termómetro, se cargaron 22,5 g (103 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 11,0 g (100 mmol) de hidroquinona, 13,8 g (100 mmol) de carbonato potásico anhidro y 50 ml de dimetilsulfóxido. La cantidad del dimetilsulfóxido con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 0,16 l. Con flujo de nitrógeno, la temperatura de la mezcla se elevó a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora, y se elevó a continuación a 160 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, antes de elevarla adicionalmente a 175 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Sin embargo, dado que precipitó una gran cantidad de polímero en la primera etapa de la reacción, fue difícil conseguir una agitación suficiente.

Como un resultado del análisis la mezcla de reacción obtenida de este modo por cromatografía líquida de alto rendimiento, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con respecto a la hidroquinona será una cantidad traza inferior a un 1 %.

Además, cuando el componente soluble en cloroformo se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, el rendimiento de la misma era de un aproximadamente un 1,0 % con respecto a la hidroquinona. Además, como resultado del análisis del componente soluble en cloroformo obtenido de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en el componente soluble en cloroformo era de un 46 %. Se supone que ésto se puede atribuir a que la reacción era incompleta debido a la precipitación de polímero ocurrida durante la reacción.

[Ejemplo Comparativo 3]

En un de autoclave 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 22,5 g (103 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 11,0 g (100 mmol) de hidroquinona, 13,8 g (100 mmol) de carbonato potásico anhidro y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 0,16 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura de la mezcla se elevó a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora, y se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, antes de elevarla adicionalmente a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara. Sin embargo, debido a la agitación defectuosa producida en la primera etapa de la reacción, fue difícil conseguir una agitación suficiente. Se supone que ésto se puede atribuir a la precipitación del polímero ocurrida en la primera etapa de la reacción.

Como un resultado del análisis la mezcla de reacción obtenida de este modo por cromatografía líquida de alto rendimiento, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica con respecto a la hidroquinona era una cantidad traza inferior a un 1 %.

Además, cuando el componente soluble en cloroformo se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, el rendimiento de las mismas era de aproximadamente un 0,8 % con respecto a la hidroquinona.

Además, como resultado del análisis del componente soluble en cloroformo obtenido de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en el componente soluble en cloroformo era de un 53 %. Al igual que en el caso del Ejemplo Comparativo 2, también se supone que estos resultados se pueden atribuir a que la reacción era incompleta debido a la precipitación del polímero ocurrida durante la reacción.

[Ejemplo 8] Método (b) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 8, se describe el método (b) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,75 dl/g) obtenida con el método del Ejemplo Comparativo 1.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,22 g (1 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 0,11 g (1 mmol) de hidroquinona, 0,14 g (1 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,15 g (4 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal obtenida con el método que se describe en el Ejemplo Comparativo 1 y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno

contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 8,0 % (aquí, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se calculó por comparación de la cantidad del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica producida de este modo y la del componente del anillo de benceno contenido en la poli (fenilén éter éter cetona), hidroquinona y 4,4'-difluorobenzofenona que se usaron en la reacción).

Además, cuando la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 7,8 %. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 78 % y que el punto de fusión de la misma era de 163 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (b) también, una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz usando el disolvente polar orgánico en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla; y que la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 9] Método (b) para producir una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 9, se describe el método (b) para producir una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilén éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,75 dl/g) obtenida con el método del Ejemplo Comparativo 1.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,11 g (0,5 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 0,06 g (0,5 mmol) de hidroquinona, 0,07 g (0,5 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,30 g (4,5 mmol) de la poli (fenilén éter éter cetona) lineal obtenida con el método que se describe en el Ejemplo en Comparativo 1 y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 7,8 % (aquí, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se calculó por comparación de la cantidad del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica producida de este modo y la del componente del anillo de benceno contenido en la poli (fenilén éter éter cetona), hidroquinona y 4,4'-difluorobenzofenona que se usaron en la reacción).

Además, cuando la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 7,5 %. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 79 % y que el punto de fusión de la misma era de 166 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (b) también, usando el disolvente polar orgánico en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente de la relación entre la poli (fenilen éter éter cetona) y difluorobenzofenona que se usan en la reacción; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 10] Método (b) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 10, se describe el método (b) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,75 dl/g) obtenida con el método del Ejemplo Comparativo 1.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,22 g (1 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 0,11 g (1 mmol) de hidroquinona, 0,14 g (1 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,15 g (4 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal obtenida con el método que se describe en el Ejemplo en Comparativo 1 y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 270 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 12,2 % (aquí, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se calculó por comparación de la cantidad del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica producida de este modo y la del componente del anillo de benceno contenido en la poli (fenilen éter éter cetona), hidroquinona y 4,4'-difluorobenzofenona que se usaron en la reacción).

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 12,0 %. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 80 % y que el punto de fusión de la misma era de 163 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (b) también, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz usando el disolvente polar orgánico en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 11] Método (b) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 11, se describe el método (b) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,75 dl/g) obtenida con el método of Ejemplo Comparativo 1.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,11 g (0,5 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 0,06 g (0,5 mmol) de hidroquinona, 0,07 g (0,5 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,30 g (4,5 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal obtenida con el método que se describe en el Ejemplo en Comparativo 1 y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 270 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se

analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 12,0 % (aquí, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se calculó por comparación de la cantidad del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica producida de este modo y la del componente del anillo de benceno contenido en la poli (fenilen éter éter cetona), hidroquinona y 4,4'-difluorobenzofenona que se usaron en la reacción).

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 11,5 %. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 79 % y que el punto de fusión de la misma era de 168 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (b) también, usando el disolvente polar orgánico en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno en la mezcla, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente de la relación entre la poli (fenilen éter éter cetona) y difluorobenzofenona que se usan en la reacción; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 12] Método (b) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 12, se describe el método (b) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilen éter éter cetona) lineal producida como un producto secundario en el método que se ha descrito anteriormente para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,22 g (1 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 0,11 g (1 mmol) de hidroquinona, 0,14 g (1 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,15 g (4 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,45 dl/g) obtenida con el método que se describe en el Ejemplo 1 y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8 se generaban, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 8,3 %.

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 8,0 %. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 77 % y que el punto de fusión de la misma era de 165 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (b), una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente de la viscosidad reducida, es decir, grado de polimerización, de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal usada; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 13] Método (b) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 13, se describe el método (b) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilen éter éter cetona) lineal producida como producto secundario en el método que se ha descrito anteriormente para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,22 g (1 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 0,11 g (1 mmol) de hidroquinona, 0,14 g (1 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,15 g (4 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,45 dl/g) obtenida con el método que se describe en el Ejemplo 1 y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 250 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 8,5 %.

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 8,4 %. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 81 % y que el punto de fusión de la misma era de 168 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (b), una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente de la viscosidad reducida, es decir, grado de polimerización, de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal usada; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 14] Método (b) para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 14, se describe el método (b) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilen éter éter cetona) lineal producida como producto secundario en el método que se ha descrito anteriormente para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,22 g (1 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 0,11 g (1 mmol) de hidroquinona, 0,14 g (1 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,15 g (4 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,45 dl/g) obtenida con el método que se describe en el Ejemplo 1 y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 270 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 9,7 %.

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 9,5 %. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 78 % y que el punto de fusión de la misma era de 168 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (b), una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente de la viscosidad reducida, es decir, grado de polimerización, de la poli (fenilén éter éter cetona) lineal usada; y que la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

5

[Ejemplo 15]

En este Ejemplo 15, se describe el método (b) para producir una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilén éter éter cetona) lineal producida como producto secundario en el método que se ha descrito anteriormente para producir una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica.

10

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 0,11 g (0,5 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 0,06 g (0,5 mmol) de hidroquinona, 0,07 g (0,5 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,30 g (4,5 mmol) de la poli (fenilén éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,45 dl/g) obtenida con el método que se describe en el Ejemplo 1 y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

15

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 270 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

20

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 10,6 %.

25

30

Además, cuando la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 10,0 %. Como un resultado del análisis de la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo, se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 80 % y que el punto de fusión de la misma era de 163 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

35

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (b), una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente de la viscosidad reducida, es decir, grado de polimerización, de la poli (fenilén éter éter cetona) lineal usada; y que la composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

40

[Ejemplo 16] Método (c) para producir una composición de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica

45

En este Ejemplo 16, se describe el método (c) para producir una poli (fenilén éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilén éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,75 dl/g) obtenida con el método of Ejemplo Comparativo 1.

En un autoclave de 1 l equipado con un agitador, se cargaron 14,4 g (50 mmol) de la poli (fenilén éter éter cetona) lineal obtenida con el método que se describe en el Ejemplo en Comparativo 1, 1,52 g (10 mmol) de fluoruro de cesio y 500 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

50

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

55

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alta resolución y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica era de un 13,7 % (aquí, el rendimiento de la mezcla de poli (fenilén éter éter cetona) cíclica se calculó por comparación de la cantidad de las poli (fenilén éter éter cetona) cíclicas producidas de este modo y la de la poli

60

65

(fenilen éter éter cetona) usada en la reacción).

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 13,7 %. Además se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo era de un 79 % y que el punto de fusión de la misma era de 165 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (c) también, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz y la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica resultante tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 17] Método (c) para producir un composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 17, se describe el método (c) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilen éter éter cetona) lineal producida como producto secundario en el método que se ha descrito anteriormente para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 1,44 g (5 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,45 dl/g) obtenida con el método que se describe en el Ejemplo 1, 0,15 g (1 mmol) de fluoruro de cesio y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 14,0 %.

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 14,0 %. Además se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo era de un 80 % y que el punto de fusión de la misma era de 165 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (c) también, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente de la viscosidad reducida, es decir, grado de polimerización, de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal usada; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 18] Método (c) para producir un composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 18, se describe el método (c) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica usando la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,75 dl/g) obtenida con el método del Ejemplo Comparativo 1.

En un autoclave de 1 l equipado con un agitador, se cargaron 14,4 g (50 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) obtenida con el método que se describe en el Ejemplo en Comparativo 1, 1,38 g (10 mmol) de carbonato potásico anhidro, 1,0 g (56 mmol) de agua desionizada y 500 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó adicionalmente a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 13,4 %.

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 13,0 %. Además se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo era de un 84 % y que el punto de fusión de la misma era de 160 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (c) también, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz y la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica resultante tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 19] Método (c) para producir un composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica

En este Ejemplo 19, se describe el método (c) para producir una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica que usa la poli (fenilen éter éter cetona) lineal producida como producto secundario en el método que se ha descrito anteriormente para producir una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica.

En un autoclave de 100 ml equipado con un agitador, se cargaron 1,44 g (5 mmol) de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal (viscosidad reducida: 0,45 dl/g) obtenida con el método que se describe en el Ejemplo 1, 0,14 g (1 mmol) de carbonato potásico anhidro, 0,1 g (6 mmol) de agua desionizada y 50 ml de N-metil-2-pirrolidona. La cantidad de N-metil-2-pirrolidona con respecto a 1,0 mol del componente del anillo de benceno contenido en la mezcla resultante era de 3,33 l.

Después de cerrar el recipiente de reacción herméticamente en atmósfera de gas nitrógeno a temperatura ambiente y presión normal, a la vez que se agitaba la mezcla a 400 rpm, la temperatura se elevó de temperatura ambiente a 140 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación a 180 °C y se mantuvo ahí durante 3 horas, y posteriormente, la temperatura se elevó a 230 °C y se mantuvo ahí durante 5 horas para permitir que la mezcla reaccionara.

Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la mezcla de reacción obtenida de este modo y se diluyó con aproximadamente 4,5 g de THF. A continuación, el componente insoluble en THF se separó y se retiró por filtración para preparar una muestra para análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento y la mezcla de reacción se analizó. Como resultado, se confirmó que se generaban 7 tipos de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen números de repetición consecutivos de 2 a 8, y se encontró que el rendimiento de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era de un 13,5 %.

Además, cuando la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se recuperó a partir de la mezcla de reacción que se ha descrito anteriormente de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1, la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se obtuvo con un rendimiento de un 13,4 %. Además se encontró que la relación de peso de la mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica en la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida de este modo era de un 81 % y que el punto de fusión de la misma era de 162 °C. Además, se encontró que la viscosidad reducida de esta composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica era inferior a 0,02 dl/g.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que, en el método de producción (c) también, una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica se puede producir de forma eficaz independientemente de la viscosidad reducida, es decir, grado de polimerización, de la poli (fenilen éter éter cetona) lineal usada; y que la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

[Ejemplo 20] Método para producir poli (fenilen éter éter cetona)

A la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida en el Ejemplo 1, se mezcló fluoruro de cesio en una cantidad de un 5 % en moles con respecto a la unidad de repetición $-(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-$, que es la unidad estructural principal de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, para preparar 100 mg de polvo. El polvo obtenido de este modo se cargó en una ampolla de vidrio y la atmósfera en la misma se reemplazó con nitrógeno. La ampolla se puso en un horno eléctrico que tenía una temperatura controlada de 350 °C y se calentó durante 60 minutos. A continuación, la ampolla se sacó y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un sólido de color negro.

Cuando el sólido de color negro obtenido de este modo se analizó usando un calorímetro diferencial de barrido, se encontró que el sólido de bloque tenía propiedades térmicas tales como un punto de fusión de 332 °C y una temperatura de cristalización de 240 °C. Además, la viscosidad reducida (η) del sólido de color negro se midió para que fuera 0,5 dl/g.

5

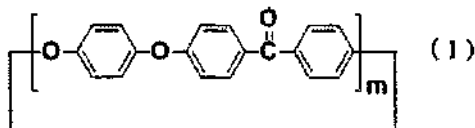
[Ejemplo 21] Método para producir poli (fenilen éter éter cetona)

10 A la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica obtenida en el Ejemplo 1, se mezcló fluoruro de cesio en una cantidad de un 5 % en moles con respecto a la unidad de repetición $-(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-$, que es la unidad estructural principal de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, para preparar 100 mg de polvo. El polvo obtenido de este modo se cargó en una ampolla de vidrio y la atmósfera en la misma se reemplazó con nitrógeno. La ampolla se puso en un horno eléctrico que tenía una temperatura controlada de 300 °C y se calentó durante 60 minutos. A continuación, la ampolla se sacó y se enfrió a temperatura ambiente para obtener un sólido de color negro.

15 Cuando el sólido de color negro obtenido de este modo se analizó usando un calorímetro diferencial de barrido, se encontró que el sólido de bloque tenía propiedades térmicas tales como punto de fusión de 347 °C y una temperatura de cristalización de 246 °C. Además, la viscosidad reducida (η) del sólido de color negro se midió para que fuera 0,5 dl/g.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, que comprende no menos de un 60 % en peso de una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica representada con la siguiente Fórmula (I):



(en la que, m representa un número entero de 2 a 40)

siendo dicha poli (fenilen éter éter cetona) cíclica una mezcla de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen al menos 4 números (m) de repetición diferentes y dicha composición tiene un punto de fusión no superior a 270 °C.

2. La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la reivindicación 1, que se **caracteriza por que** una poli (fenilen éter éter cetona) cíclica es una mezcla compuesta de poli (fenilen éter éter cetona) cíclicas que tienen al menos 4 números enteros (m) diferentes consecutivos.

3. La composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se **caracteriza por que** tiene una viscosidad reducida no superior a 0,1 dl/g, siendo dicha viscosidad reducida medida en ácido sulfúrico a 25 °C.

4. Un método para producir una poli (fenilen éter éter cetona), que se **caracteriza por que** la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 se somete una polimerización con apertura del anillo térmica.

5. El método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) de acuerdo con la reivindicación 4 que se **caracteriza por que** una polimerización con apertura del anillo térmica se realiza a una temperatura no superior al punto de fusión de la poli (fenilen éter éter cetona) resultante.

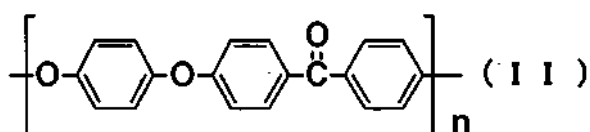
6. El método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, que se **caracteriza por que** dicha polimerización con apertura del anillo térmica se realiza en presencia o en ausencia de un catalizador.

7. El método para producir una poli (fenilen éter éter cetona) de acuerdo con la reivindicación 6, que se **caracteriza por que** dicho catalizador es un iniciador de la polimerización aniónico.

8. Un método para producir la composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se **caracteriza por que**,

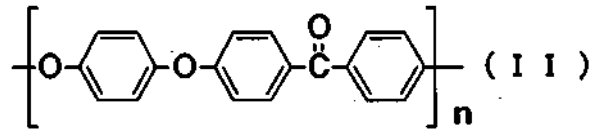
(a) cuando se permite que una mezcla (M1) que comprende al menos un compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento para producir dicha composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, dicho disolvente polar orgánico se usa en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol de componente de anillo de benceno en dicha mezcla (M1);

(b) cuando se permite que una mezcla (M2) que comprende al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal representada con la siguiente Fórmula (II), compuesto de cetona aromática dihalogenada, compuesto dihidroxi aromático, base (A) y disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento para producir dicha composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica, dicho disolvente polar orgánico se usa en una cantidad no inferior a 1,20 l con respecto a 1,0 mol de componente de anillo de benceno en dicha mezcla (M2):



;

(c) se permite que una mezcla (M3) que comprende al menos una poli (fenilen éter éter cetona) lineal representada con la siguiente Fórmula (II), al menos un compuesto seleccionado entre un haluro de metal alcalino y un compuesto básico (B), y un disolvente polar orgánico reaccione por calentamiento:



- 5 9. El método para producir dicha composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la reivindicación 8, que se **caracteriza por que** el método es (a) o (b) y dicho compuesto dihidroxi aromático es hidroquinona.
10. El método para producir dicha composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con la reivindicación 8, que se **caracteriza por que** el método es (c) y dicha mezcla (M3) contiene adicionalmente agua.
- 10 11. El método para producir dicha composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 10, que se **caracteriza por que** el método es (c) y la mezcla (M3) incluye un haluro de metal alcalino.
- 15 12. El método para producir dicha composición de poli (fenilen éter éter cetona) cíclica de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 10, que se **caracteriza por que** el método es c) y dicho compuesto básico (B) contenido en dicha mezcla (M3) es un carbonato de metal alcalino y/o bicarbonato de metal alcalino.