(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5199680号
(P5199680)

(45)発行日　平成25年5月15日(2013.5.15)　(24)登録日　平成25年2月15日(2013.2.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 3/12	(2006.01)	C08J	3/12	CFDZ
C08L 67/02	(2006.01)	C08L	67/02	
C08K 3/00	(2006.01)	C08K	3/00	

請求項の数 10　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願2008-3731(P2008-3731)
(22)出願日　平成20年1月10日(2008.1.10)
(65)公開番号　特開2009-167231(P2009-167231A)
(43)公開日　平成21年7月30日(2009.7.30)
審査請求日　平成22年12月3日(2010.12.3)

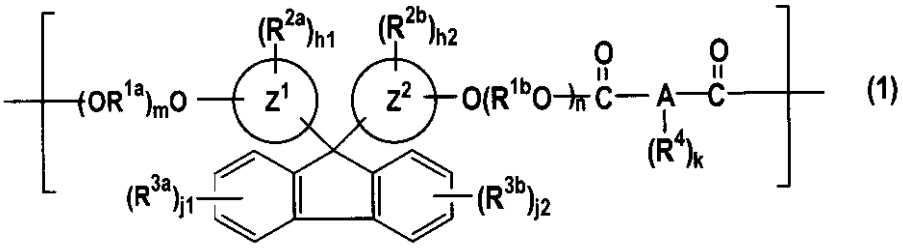
(73)特許権者　000000284
大阪瓦斯株式会社
大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号
(74)代理人　100090686
弁理士　鍬田　充生
(72)発明者　加藤　真理子
大阪市中央区平野区四丁目１番２号　大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者　山田　昌宏
大阪市中央区平野区四丁目１番２号　大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者　小堀　香奈
大阪市中央区平野区四丁目１番２号　大阪瓦斯株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
フルオレン系ポリエステル樹脂と、このフルオレン系ポリエステル樹脂に対して非相溶である水溶性高分子とを溶融混練し、水溶性高分子で構成された連続相中に、フルオレン系ポリエステル樹脂で構成された分散相を分散させた後、水溶性高分子を溶出し、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を製造する方法であり、
フルオレン系ポリエステル系樹脂が、フルオレン骨格を有するジオール成分と、スルホン酸塩の基を有する芳香族ジカルボン酸成分を含まないジカルボン酸成分とのエステル化反応により得られ、下記式（１）で表される繰り返し単位と下記式（２）で表される繰り返し単位のみを有し、下記式（１）で表される繰り返し単位と下記式（２）で表される繰り返し単位との割合が前者／後者（モル比）＝１００／０～６５／３５のポリエステル樹脂である製造方法。

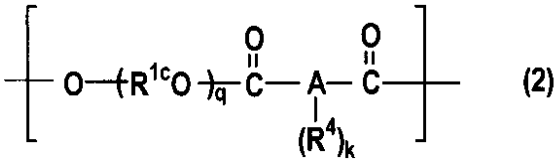
【化１】



(1)

（式中、Ａは脂肪族炭化水素残基、脂環族炭化水素残基又は芳香族炭化水素残基を示し、Ｚ[1]及びＺ[2]は同一又は異なって芳香族炭化水素残基を示す。Ｒ[4]は、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、Ｒ[1a]及びＲ[1b]は同一又は異なってアルキレン基を示し、Ｒ[2a]、Ｒ[2b]、Ｒ[3a]及びＲ[3b]は同一又は異なって、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基、アラルキル基、ニトロ基又はシアノ基を示し、ｍ及びｎは同一又は異なって０又は１以上の整数である。ｈ１及びｈ２は同一又は異なって０～６の整数であり、ｊ１及びｊ２は同一又は異なって０～４の整数であり、ｋは０以上の整数である。）

【化２】



(2)

（式中、Ａ、Ｒ[4]、およびｋは前記に同じ。Ｒ[1c]はアルキレン基を示し、ｑは１以上の整数である。）

【請求項２】

水溶性高分子として、ビニルアルコール系樹脂を用いる請求項１記載の製造方法。

【請求項３】

フルオレン系ポリエステル樹脂と水溶性高分子との割合（重量比）が、前者／後者＝１／９９～５０／５０である請求項１又は２記載の製造方法。

【請求項４】

水を用いて水溶性高分子を溶出する請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

【請求項５】

微粒子の平均粒径が０．１～１０μｍである請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

【請求項６】

請求項５記載の製造方法で得られたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子。

【請求項７】

請求項６記載のフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子と無機微粒子とで構成された粉体組成物を加圧及び／又は加熱成形してコンポジット材料を製造する方法。

【請求項８】

無機微粒子の平均粒径が、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の平均粒径より小さい請求項７記載の製造方法。

【請求項９】

フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子と無機微粒子との割合（重量比）が、前者／後者＝９９／１～５０／５０である請求項７又は８記載の製造方法。

【請求項１０】

請求項７～９のいずれかに記載の製造方法で得られたコンポジット材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、透明性及び耐熱性の双方の特性に優れたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子とその製造方法、前記樹脂微粒子を用いたコンポジット材料、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

ポリマー微粒子の製造方法としては、気相法、粉砕法などの物理的方法、液相法などの化学的方法などが知られている。

【０００３】

気相法では、加熱下で、ポリマー溶液を噴霧する方法が主として行われているが、大型の設備が必要であり、かつ製造条件に非常に厳密な制御が必要である。また、気相法では、ポリマー微粒子の表面平滑性が乏しいことに加え、粒径分布が大きく、ポリマー微粒子の凝集などが避けられない。

【０００４】

また、粉砕法として、例えば、特開２００４－１３０３０５号公報（特許文献１）には、複数個の粉砕媒体ボールと粉体とを収納した処理容器の回転により、該粉体を微粒子化する高速粉体反応装置であって、前記処理容器の回転に基づく前記粉砕媒体ボールの運動方向を変向する少なくとも１個のガイドベーンを処理容器内に配設し、このガイドベーンにより前記運動方向を変向された粉砕媒体ボールが前記処理容器内の壁面上の前記粉体に衝突することにより、該粉体を微粒子化する高速粉体反応装置が開示されている。しかし、このような方法では、粒子が一定サイズ以下に小さくできず、表面平滑性に劣り、粒径分布が広い。また、この方法では、粉砕の熱による粒子同士の凝結が生じやすい。

【０００５】

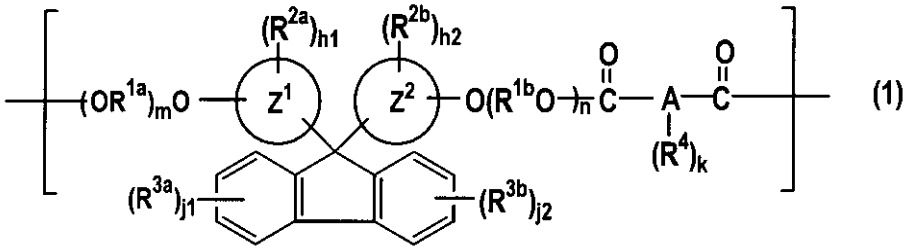
液相法には、溶解度差を利用した共沈法、均一沈殿法、モノマー懸濁液やモノマーエマルションを用いる重合方法などがある。例えば、特開平６－２０６９５０号公報（特許文献２）には、アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、飽和脂肪族カルボン酸のビニルエステル、オレフィン、ビニル芳香族化合物、ハロゲン化ビニルおよび／またはビニルエーテルから選択された少なくとも一種またはそれ以上に基づくラテックスが第一工程において重合され、ここでフリーラジカル開始剤が重合体ラテックスに添加され、そして第二工程において、この混合物がフリーラジカルが分解される温度にまで加熱されおよび／または還元剤が添加され、ホモポリマーを生成する単量体を含有するグラフト単量体相の添加後、ラテックス重合体がグラフトされる、二工程乳化重合法におけるコア／シェル分散微粒子のグラフト共重合体ラテックスの製造方法が開示されている。しかし、このような方法では、ポリマー微粒子の分離精製が困難であるとともに、界面活性剤や凝集剤がポリマー微粒子中に残存し、用途によっては、前記界面活性剤や凝集剤が微粒子に悪影響を及ぼす。特に、この方法では、ラジカル重合性単量体を用いる必要があり、縮合重合した樹脂（ポリエステル系樹脂など）には適用できない。

【０００６】

これらの問題点を解決するため、例えば、特開平９－１６５４５７号公報（特許文献３）には、溶融成形可能な水溶性高分子（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）を混合重量比（Ａ）／（Ｂ）＝９９／１～３０／７０で混合して溶融成形物を得た後、該成形物を水と接触させて水溶性高分子（Ａ）を除去し、樹脂微粒子を製造する方法が開示されている。この文献には、水溶性高分子として、ポリビニルアルコール系樹脂、変性澱粉、ポリエチレンオキサイド等が記載されている。また、熱可塑性樹脂（Ｂ）は、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物が好適に用いられることが記載されている。この文献には、ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンアジペート、ポリ（エチレン－２，６－ナフタレート）、ポリエチレンテレフタレート－ポリエチレンアジペート共重合体などが用いられることが記載されている。しかし、この方法では、結晶性のポリアルキレンアリレート系樹脂や、脂肪族ポリエステルを用いるため、樹脂微粒子の透明性及び耐熱性を両立させることが困難である。また、この文献には、樹脂微粒子は、充填剤の用途に利用できることが

記載されているが、樹脂微粒子と無機微粒子との組合せは記載されていない。さらに、無機微粒子を樹脂中に多量に含有させることができない。
【特許文献１】特開２００４－１３０３０５号公報（請求項２）
【特許文献２】特開平６－２０６９５０号公報（請求項１）
【特許文献３】特開平９－１６５４５７号公報（請求項１、段落番号［０００６］［００１３］及び［００１５］）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
従って、本発明の目的は、透明性及び耐熱性の双方の特性に優れたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子とその製造方法、このフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を用いたコンポジット材料、及びその製造方法を提供することにある。
【０００８】
本発明の他の目的は、粒径が小さく、表面の平滑性に優れたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子とその製造方法、このフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を用いたコンポジット材料、及びその製造方法を提供することにある。
【０００９】
本発明のさらに他の目的は、粒度分布が狭いフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子とその製造方法、このフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を用いたコンポジット材料、及びその製造方法を提供することにある。
【００１０】
本発明の別の目的は、無機微粒子の含有量が多くても、均一に混合されたコンポジット材料とその製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、水溶性高分子で構成された連続相中に、フルオレン系ポリエステル樹脂で構成された分散相を分散させた後、水溶性高分子を溶出すると、透明性及び耐熱性の双方の特性に優れたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を製造できることを見いだし、本発明を完成した。
【００１２】
すなわち、本発明では、フルオレン系ポリエステル樹脂と、このフルオレン系ポリエステル樹脂に対して非相溶である水溶性高分子とを溶融混練し、水溶性高分子で構成された連続相中に、フルオレン系ポリエステル樹脂で構成された分散相を分散させた後、水溶性高分子を溶出し、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を製造する。前記水溶性高分子として、ビニルアルコール系樹脂を用いてもよい。前記フルオレン系ポリエステル樹脂と前記水溶性高分子との割合（重量比）は、前者／後者＝１／９９～５０／５０程度であってもよい。前記製造方法において、水を用いて水溶性高分子を溶出してもよい。また、前記製造方法において、微粒子の平均粒径は、０．１～５μｍ程度であってもよい。
【００１３】
本発明には、前記製造方法で得られたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子も含まれる。
【００１４】
また、本発明には、前記微粒子と無機微粒子とで構成された粉体組成物を加圧及び／又は加熱成形してコンポジット材料を製造する方法も含まれる。前記製造方法において、無機微粒子の平均粒径は、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の平均粒径より小さくてもよい。このような粉体組成物を用いると、無機微粒子の含有量が多くても、容易にフルオレン系ポリエステル樹脂と均一に混合することができる。また、前記製造方法において、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子と無機微粒子との割合（重量比）は、前者／後者＝９９／１～５０／５０程度であってもよい。さらに、本発明には、前記製造方法で得られたコンポジット材料も含まれる。

【発明の効果】
【００１５】
本発明では、水溶性高分子で構成された連続相中に、フルオレン系ポリエステル樹脂で構成された分散相を分散させた後、水溶性高分子を溶出するため、透明性及び耐熱性の双方の特性に優れたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を製造できる。さらに、粒径が小さく、表面の平滑性に優れたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を製造できる。さらにまた、粒度分布が狭いフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を製造できる。また、前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子と無機微粒子とで構成された粉体組成物を加圧及び／又は加熱成形するため、無機微粒子の含有量が多くても、フルオレン系ポリエステル樹脂と均一に混合することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１６】
本発明のフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子は、フルオレン系ポリエステル樹脂と、このフルオレン系ポリエステル樹脂に対して非相溶である水溶性高分子とを溶融混練する工程と、水溶性高分子を溶出する工程とを経ることにより製造できる。
（フルオレン系ポリエステル樹脂）
フルオレン系ポリエステル樹脂は、少なくともフルオレン骨格を有するジオールで構成されたジオール成分（９，９－ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン骨格を有するジオールで構成されたジオール成分）と、ジカルボン酸成分とのエステル化反応により得られるポリエステル樹脂を含む。このようなフルオレン系ポリエステル樹脂は、通常、少なくとも下記式（１）で表される繰り返し単位を有している。
【００１７】
【化１】



【００１８】
（式中、Ａは脂肪族炭化水素残基、脂環族炭化水素残基又は芳香族炭化水素残基を示し、Z^1及びZ^2は同一又は異なって芳香族炭化水素残基を示す。R^4は、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、R^{1a}及びR^{1b}は同一又は異なってアルキレン基を示し、R^{2a}、R^{2b}、R^{3a}及びR^{3b}は同一又は異なって、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基、アラルキル基、ニトロ基又はシアノ基を示し、ｍ及びｎは同一又は異なって０又は１以上の整数である。ｈ１及びｈ２は同一又は異なって０～６の整数であり、ｊ１及びｊ２は同一又は異なって０～４の整数であり、ｋは０以上の整数である。）
Ａにおいて、脂肪族炭化水素残基としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタンなどの直鎖状又は分岐鎖状のC_{1-10}脂肪族飽和炭化水素に対応する基（二価基）、エチレン、プロピレン、トリメチレン、イソブテンなどの直鎖状又は分岐鎖状のC_{1-10}脂肪族不飽和炭化水素に対応する基（二価基）が例示できるが、通常、直鎖状又は分岐鎖状のC_{1-10}脂肪族飽和炭化水素に対応する基（二価基）である。Ａにおいて、脂環族炭化水素残基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどのC_{5-10}シクロアルカン環に対応する基（二価基）、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどのC_{5-10}シクロアルケン環に対応する基（二価基）、ボルナン、ノルボルナン、アダマンタンなどの多環式飽和炭化水素環（例えば、二環又は三環式C_{7-10}炭化水素環）に対応する基（二価基）、ボルネン、ノルボルネンなどの多環式不飽和炭化水素環（例えば、二環又は三環

式C_{7-10}不飽和炭化水素環）に対応する基（二価基）などが例示できる。通常、脂環族炭化水素残基は、C_{5-10}シクロアルカン環に対応する基（二価基）である。Aにおいて、芳香族炭化水素残基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、インデンなどのC_{6-14}芳香族炭化水素環に対応する基（二価基）などが例示できる。Aは、前記脂環族炭化水素残基又は芳香族炭化水素残基（例えば、C_{5-10}シクロアルカン環に対応する二価基やC_{6-10}芳香族炭化水素環に対応する二価基、特にフェニレン基）が好ましい。

【００１９】

Aにおいて、Aに対応する炭化水素残基の結合手の位置も、特に制限されず、非対称位置であってもよく対称位置であってもよい。例えば、Aがシクロヘキサン環である場合、Aに対応する炭化水素残基は、１，２－シクロヘキサン－ジイル基、１，３－シクロヘキサン－ジイル基であってもよく、１，４－シクロヘキサン－ジイル基であってもよい。

【００２０】

置換基R^4としては、ハロゲン原子（臭素原子、塩素原子、フッ素原子など）、アルキル基（メチル基、エチル基、ブチル基、ｔ－ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状C_{1-6}アルキル基）などが挙げられる。R^4は、通常、エステル化反応に不活性である場合が多い。置換基R^4の置換数ｋは、Aの炭素数などに応じて０以上の整数の範囲で選択でき、通常、０～８（例えば、０～２）程度の整数であってもよい。置換基R^4の置換位置は特に制限されず、Aの種類に応じて選択できる。

【００２１】

Z^1及びZ^2において、芳香族炭化水素残基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどのC_{6-14}芳香族炭化水素環に対応する基（二価基）などが例示できる。Z^1及びZ^2は、フェニレン基又はナフチレン基（例えば、フェニレン基）が好ましい。

【００２２】

R^{1a}及びR^{1b}で表されるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状C_{2-4}アルキレン基が例示できる。R^{1a}及びR^{1b}においてアルキレン基の種類はそれぞれ異なっていてもよい。また、アルキレン基R^{1a}及びR^{1b}の種類は係数ｍ及びｎの数によっても異なっていてもよい。好ましいアルキレン基は、C_{2-3}アルキレン基（エチレン基、プロピレン基）であり、通常、エチレン基である。

【００２３】

R^{2a}、R^{2b}、R^{3a}及びR^{3b}において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状C_{1-5}アルキル基（特に、C_{1-4}アルキル基）が例示できる。R^{2a}、R^{2b}、R^{3a}及びR^{3b}において、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのC_{1-4}アルコキシ基（特にC_{1-3}アルコキシ基）が例示できる。R^{2a}、R^{2b}、R^{3a}及びR^{3b}において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのC_{6-12}アリール基が例示でき、R^{2a}、R^{2b}、R^{3a}及びR^{3b}において、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのC_{5-10}シクロアルキル基が例示できる。R^{2a}、R^{2b}、R^{3a}及びR^{3b}において、アラルキル基としては、ベンジル基などのC_{6-12}アリール－C_{1-4}アルキル基が例示できる。

【００２４】

置換基R^{2a}及びR^{2b}の置換数ｈ１及びｈ２は、通常、０～３（例えば０～２、特に０）程度の整数であってもよい。置換基R^{2a}及びR^{2b}の置換位置は特に制限されず、Z^1及びZ^2の種類に応じて選択できる。好ましい置換基R^{2a}及びR^{2b}は、C_{1-4}アルキル基（特にメチル基）であり、好ましい置換数ｈ１及びｈ２は０～２（例えば０又は１）程度の整数である。

【００２５】

置換基R^{3a}及びR^{3b}の置換数ｊ１及びｊ２は、通常、０～２（例えば０又は１）程

度の整数であってもよい。置換基R^{3a}及びR^{3b}の置換位置は特に制限されず、好ましい置換基R^{3a}及びR^{3b}は、C_{1-4}アルキル基（特にメチル基）であり、好ましい置換数ｊ１及びｊ２は０又は１（例えば０）である。

【００２６】

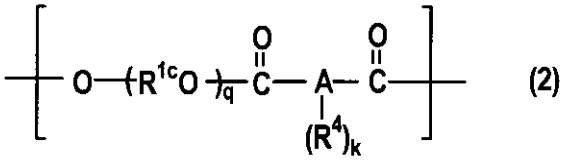
オキシアルキレン単位の繰り返し数ｍ及びｎは、０又は１以上の整数であり、通常、１～１０、好ましくは１～７、さらに好ましくは１～５（例えば、１～３）程度の整数である。

【００２７】

フルオレン系ポリエステル樹脂は、ホモポリエステルであってもよく、コポリエステルであってもよい。このようなフルオレン系ポリエステル樹脂は、例えば、少なくとも前記式（１）で表される繰り返し単位及び下記式（２）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【００２８】

【化２】



(2)

【００２９】

（式中、Ａ、R^4、およびｋは前記に同じ。R^{1c}はアルキレン基を示し、ｑは１以上の整数である。）

R^{1c}で表されるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状C_{2-10}アルキレン基が例示できる。好ましいアルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状C_{2-4}アルキレン基（例えば、エチレン基、テトラメチレン基など）である。特に、ｑ≧２であるとき、R^{1c}で表されるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのC_{2-4}アルキレン基が例示でき、ｑは、２～１０、好ましくは２～７、さらに好ましくは２～５（例えば、２～４）程度の整数であってもよい。前記式（２）において、係数ｑは、通常、１～５、好ましくは１～３（特に１）程度の整数である。

【００３０】

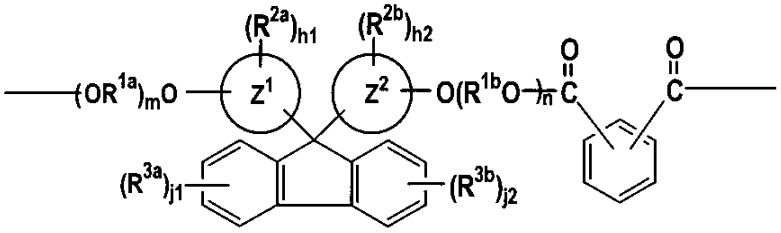
このようなフルオレン系ポリエステル樹脂は、前記式（２）で表される単位を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。前記式（１）で表される単位と式（２）で表される単位との割合は、前者／後者（モル比）＝１００／０～１０／９０（例えば、１００／０～３０／７０）程度の範囲から選択でき、通常、９９／１～５０／５０、好ましくは９９／１～５５／４５、さらに好ましくは９７／３～６０／４０、特に、９５／５～６５／３５（例えば、９０／１０～６５／３５）程度であってもよい。

【００３１】

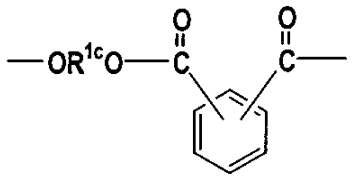
好ましいフルオレン系ポリエステル樹脂には、（ｉ）ジカルボン酸成分がベンゼンジカルボン酸（特にテレフタル酸）成分である下記式（１ａ）で表される繰り返し単位及び下記式（２ａ）で表される繰り返し単位を有するフルオレン系ポリエステル樹脂、又は（ii）ジカルボン酸成分がシクロヘキサンジカルボン酸成分である下記式（１ｂ）で表される繰り返し単位及び下記式（２ｂ）で表される繰り返し単位を有するフルオレン系ポリエステル樹脂などが含まれる。

【００３２】

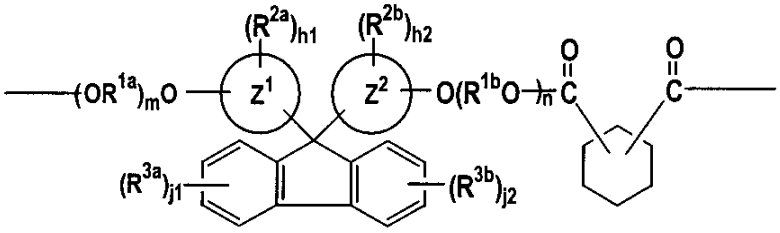
【化３】



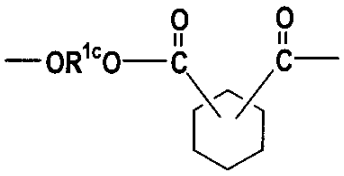
(1a)



(2a)



(1b)



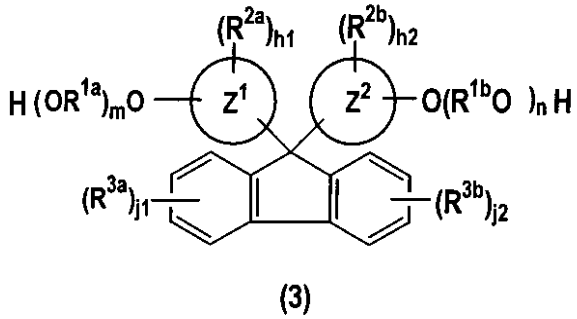
(2b)

【００３３】
（式中、R^{1a}及びR^{1b}は同一又は異なって、C_{2-4}アルキレン基を示し、R^{1c}はC_{2-4}アルキレン基を示し、R^{2a}、R^{2b}は同一又は異なって、C_{1-4}アルキル基を示し、ｍ及びｎは１～３の整数であり、ｈ１及びｈ２は０～２の整数である。）
【００３４】
フルオレン系ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、例えば、０．５×１０^{4}～１００×１０^{4}、好ましくは１×１０^{4}～５０×１０^{4}、さらに好ましくは１×１０^{4}～２５×１０^{4}（例えば、１×１０^{4}～１０×１０^{4}）程度であってもよい。
【００３５】
このようなフルオレン系ポリエステル樹脂は、透明性、耐熱性、疎水性、屈折率などが高く、成形に伴う複屈折の増加が小さいなど、種々の特性に優れる。
【００３６】
前記フルオレン系ポリエステル樹脂の屈折率は、例えば、１．５５以上（例えば、１．５９～１．７程度）、好ましくは１．６０以上（例えば、１．６０～１．６５程度）、さらに好ましくは１．６０５以上（例えば、１．６０５～１．６３程度）であってもよい。
【００３７】
なお、前記フルオレン系ポリエステル樹脂の光弾性係数は、例えば、７×１０$^{-12}$ｃｍ^{2}／ｄｙｎ以下（例えば、０．１×１０$^{-12}$～６．５×１０$^{-12}$ｃｍ^{2}／ｄｙｎ程度）、好ましくは６×１０$^{-12}$ｃｍ^{2}／ｄｙｎ以下（例えば、１×１０$^{-12}$～５．５×１０$^{-12}$ｃｍ^{2}／ｄｙｎ程度）、さらに好ましくは５×１０$^{-12}$ｃｍ^{2}／ｄｙｎ以下（例えば、２×１０$^{-12}$～４．５×１０$^{-12}$ｃｍ^{2}／ｄｙｎ程度）であってもよい。
【００３８】
前記フルオレン系ポリエステル樹脂は、通常、少なくとも下記式（３）で表されるジオール（９，９－ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン骨格を有するジオール）で構成されたジオール成分と、少なくとも下記式（５）で表されるジカルボン酸及びこれらの反応性誘導体を含むジカルボン酸成分とを反応させることにより得ることができる。さらに、前記のように、ジオール成分及びジカルボン酸成分はそれぞれ単一の成分であってもよく

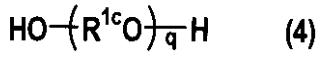
、ジオール成分及び／又はジカルボン酸成分は共重合成分を含んでいてもよい。例えば、ジオール成分は、前記式（３）で表されるジオールと下記式（４）で表されるジオールとを組み合わせて構成してもよい。

【００３９】

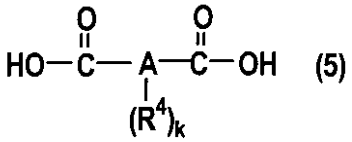
【化４】



(3)



(4)



(5)

【００４０】

（式中、Ａ、Ｚ^{1}、Ｚ^{2}、Ｒ^{1a}、Ｒ^{1b}、Ｒ^{2a}、Ｒ^{2b}、Ｒ^{3a}、Ｒ^{3b}、Ｒ^{4}、ｍ、ｎ、ｈ１、ｈ２、ｊ１、ｊ２、及びｋは前記化１に同じ。Ｒ^{1c}及びｑは前記化２に同じ。）

式（３）で表されるジオールには、９，９－ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類及び９，９－ビス（ヒドロキシ（ポリ）アルコキシアリール）フルオレン類などが含まれる。

【００４１】

９，９－ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類としては、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン（ビスフェノールフルオレン，ＢＰＦ）；ビスクレゾールフルオレン（ＢＣＦ、例えば、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（３－ヒドロキシ－４－メチルフェニル）フルオレンなど）などの９，９－ビス（Ｃ$_{1-4}$アルキルヒドロキシフェニル）フルオレン；９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）フルオレンなどの９，９－ビス（ジＣ$_{1-4}$アルキルヒドロキシフェニル）フルオレンや、９，９－ビス［２－（６－ヒドロキシ）ナフチル］フルオレン；９，９－ビス［２－（６－ヒドロキシ－５－メチル）ナフチル］フルオレンなどの９，９－ビス（モノ又はジＣ$_{1-4}$アルキルヒドロキシナフチル）フルオレン；これらの化合物に対応し、置換基Ｒ^{2a}及びＲ^{2b}がＣ$_{5-10}$シクロアルキル基やＣ$_{6-12}$アリール基などであるビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類が挙げられる。

【００４２】

また、９，９－ビス（ヒドロキシ（ポリ）アルコキシアリール）フルオレン類としては、ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類のヒドロキシル基１モルに対してＣ$_{2-4}$アルキレンオキサイド１～１０モル（好ましくは１～５モル、特に１～３モル）程度又は３－クロロプロパノールなどのＣ$_{2-8}$ハロアルカノール１～５モル（好ましくは１～３モル、特に１モル）程度が付加した化合物が挙げられる。代表的な９，９－ビス（ヒドロキシ（ポリ）アルコキシアリール）フルオレン類としては、例えば、９，９－ビス（４－ヒドロキシエトキシフェニル）フルオレン（ビスフェノキシエタノールフルオレン，ＢＰＥＦ）などの９，９－ビス［４－（ヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシ）フェニル］フルオレン；９，９－ビス（４－ヒドロキシエトキシ－３－メチルフェニル）フルオレン（ビスクレゾールエタノールフルオレン，ＢＣＥＦ）、９，９－ビス（４－ヒドロキシイソプロポキシ－３－メチルフェニル）フルオレンなどの９，９－ビス（アルキルヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシフェニル）フルオレン；９，９－ビス（４－ヒドロキシエトキシ－３，５－ジメチルフェニル）フルオレンなどの９，９－ビス（ジアルキルヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシフェニル）フルオレン；９，９－ビス（４－ヒドロキシエトキシ－３－シクロヘキシ

ルフェニル）フルオレンなどの９，９－ビス（シクロアルキルヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシフェニル）フルオレン；９，９－ビス（４－ヒドロキシエトキシ－３－フェニルフェニル）フルオレンなどの９，９－ビス（アリールヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシフェニル）フルオレンや、９，９－ビス［２－（６－ヒドロキシエトキシ）ナフチル］フルオレンなどの９，９－ビス（ヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシナフチル）フルオレン；９，９－ビス［２－（６－ヒドロキシエトキシ－５－メチル）ナフチル］フルオレンなどの９，９－ビス（モノ又はジアルキルヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシナフチル）フルオレンなどが挙げられる。

【００４３】

これらの化合物のうち、９，９－ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類としては、例えば、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン（例えば、ＢＰＦ）、９，９－ビス（Ｃ$_{1-4}$アルキルヒドロキシフェニル）フルオレン（例えば、ＢＣＦ）などが好ましい。９，９－ビス（ヒドロキシ（ポリ）アルコキシアリール）フルオレン類としては、例えば、９，９－ビス［４－（ヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシ）フェニル］フルオレン（例えば、ＢＰＥＦ）、９，９－ビス（アルキルヒドロキシＣ$_{2-3}$アルコキシフェニル）フルオレン（例えば、ＢＣＥＦ）などが好ましい。上記式（３）で表されるジオール成分としては、９，９－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］フルオレンを用いる場合が多い。これらの化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【００４４】

上記式（３）で表されるジオール｛例えば、９，９－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］フルオレン｝は、剛直なフルオレン環と２つの芳香環とを有することにより、耐熱性を向上できるだけでなく、これらの３つの芳香環の平面が互いに直交する立体配座に起因し、非結晶性であるため、透明性も向上することができる。

【００４５】

式（４）で表されるジオールは共重合成分として使用でき、必ずしも必要ではない。式（４）で表されるジオールとしては、アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，３－ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、デカンジオールなどの直鎖状又は分岐鎖状Ｃ$_{2-12}$アルキレングリコールなど）、（ポリ）オキシアルキレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのジ乃至テトラＣ$_{2-4}$アルキレングリコールなど）が例示できる。これらのジオールは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいジオールは、直鎖状又は分岐鎖状Ｃ$_{2-10}$アルキレングリコール、特にＣ$_{2-6}$アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオールなどの直鎖状又は分岐鎖状Ｃ$_{2-4}$アルキレングリコール）である。ジオールとしては、少なくともエチレングリコールを用いる場合が多い。

【００４６】

上記式（４）で表されるジオール（例えば、エチレングリコール）は、重合反応性を高めるとともに樹脂に柔軟性を付与させるための共重合成分として有用である。なお、共重合成分の導入により、屈折率、耐熱性などが低下する場合があるため、一般的には、共重合比率はできるだけ小さい方がよいようである。

【００４７】

式（３）で表されるジオールと式（４)で表されるジオールとの割合（モル比）は、前者／後者＝１００／０～１０／９０（例えば、１００／０～３０／７０）程度の範囲から選択でき、通常、９９／１～５０／５０、好ましくは９９／１～６０／４０、さらに好ましくは９９／１～７０／３０、特に、９７／３～７５／２５（例えば、９５／５～８０／２０）程度であってもよい。

【００４８】

なお、必要であれば、前記式（３）及び（４）で表されるジオールに、脂環族ジオール（例えば、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、２

，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンなどのビス（ヒドロキシシクロアルキル）アルカン、２，２－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）シクロヘキシル）プロパンなどのビス（（ヒドロキシアルコキシ）シクロアルキル）アルカンなど）や、芳香族ジオール（例えば、ビフェノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンなどのビス（ヒドロキシアリール）アルカン、２，２－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）プロパンなどのビス（（ヒドロキシアルコキシ）アリール）アルカン、キシリレングリコールなど）を組み合わせて使用してもよい。これらのジオールも単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオールを併用してもよい。

【００４９】

式（５）で表されるジカルボン酸及びこれらの反応性誘導体を含むジカルボン酸成分のうち、脂肪族ジカルボン酸成分としては、脂肪族飽和ジカルボン酸類（例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのC_{1-10}アルカン－ジカルボン酸など）、脂肪族不飽和ジカルボン酸類（例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸などのC_{2-10}アルケン－ジカルボン酸など）、これらの反応性誘導体（無水コハク酸などの酸無水物、ジメチルエステル、ジエチルエステルなどの低級C_{1-4}アルキルエステル、ジカルボン酸に対応する酸ハライドなどのエステル形成可能な誘導体）などが例示できる。通常、脂肪族ジカルボン酸成分は、C_{2-8}アルカン－ジカルボン酸又はこれらの反応性誘導体である。

【００５０】

式（５）で表されるジカルボン酸及びこれらの反応性誘導体を含むジカルボン酸成分のうち、脂環族ジカルボン酸成分としては、シクロアルカンジカルボン酸類（シクロペンタンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘプタンジカルボン酸などのC_{5-10}シクロアルカン－ジカルボン酸）、シクロアルケンジカルボン酸類（テトラヒドロフタル酸などのC_{5-10}シクロアルケン－ジカルボン酸）、多環式アルカンジカルボン酸類（ボルナンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸などのジ又はトリシクロC_{7-10}アルカン－ジカルボン酸）、多環式アルケンジカルボン酸類（ボルネンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸などのジ又はトリシクロC_{7-10}アルケン－ジカルボン酸）、これらの反応性誘導体（ヘキサヒドロ無水フタル酸などの酸無水物、ジメチルエステル、ジエチルエステルなどの低級C_{1-4}アルキルエステル、ジカルボン酸に対応する酸ハライドなどのエステル形成可能な誘導体）などが例示できる。通常、脂環族ジカルボン酸成分は、C_{5-10}シクロアルカン－ジカルボン酸又はこれらの反応性誘導体である。

【００５１】

式（５）で表されるジカルボン酸及びこれらの反応性誘導体を含むジカルボン酸成分のうち、芳香族ジカルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などのC_{6-14}アレーン－ジカルボン酸、ビフェニル－４，４′－ジカルボン酸などのC_{12-14}ビフェニル－ジカルボン酸又はこれらの反応性誘導体（無水フタル酸などの酸無水物、ジメチルエステル、ジエチルエステルなどの低級C_{1-4}アルキルエステル、ジカルボン酸に対応する酸ハライドなどのエステル形成可能な誘導体）などが例示できる。通常、芳香族ジカルボン酸成分は、C_{6-12}アレーン－ジカルボン酸又はこれらの反応性誘導体である。

【００５２】

これらの前記ジカルボン酸成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。脂環族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸との割合（モル比）は、前者／後者＝１００／０～５０／５０、好ましくは９５／５～７０／３０、さらに好ましくは９０／１０～８０／２０程度であってもよい。さらに、必要であれば、トリカルボン酸、

テトラカルボン酸などの多価カルボン酸を併用し、フルオレン系ポリエステル樹脂に分岐構造を導入してもよい。これらのジカルボン酸成分のうち、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸又はその反応性誘導体（１，４－シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルなど）及びテレフタル酸又はその反応性誘導体（テレフタル酸ジメチルなど）を用いる場合が多い。

【００５３】

ジカルボン酸成分により、生成するフルオレン系ポリエステル樹脂の屈折率、透明性、機械的強度及び成形性などの諸性質を調節することができるため、目的に応じて、ジカルボン酸成分の種類を選択することができる。

【００５４】

ジカルボン酸成分とジオール成分との割合（モル比）は、通常、前者／後者＝１．５／１～０．７／１、好ましくは１．２／１～０．８／１（特に、１．１／１～０．９／１）程度であってもよい。

【００５５】

フルオレン系ポリエステル樹脂の製造法については、特開２００４－３１５６７６号公報を参照できる。フルオレン系ポリエステル樹脂の製造法としては、特に制限がなく、慣用の方法、例えば、エステル交換法、溶融重合法（直接重合法など）、有機溶媒中で反応させる溶液重合法、酸ハライドを用いる界面重合法などが例示できる。ジカルボン酸とビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類と必要により共重合成分（アルキレングリコールなど）とを直接重合法で反応させると、極めて温和な条件でもエステル化反応が円滑に進行する。

【００５６】

反応は触媒の非存在下で行うこともできるが、樹脂が着色するのを防ぎ、より穏和な条件で所定の重合度の樹脂を得るためには、触媒を用いるのが好ましい。触媒としては、フルオレン系ポリエステル樹脂の製造に利用される種々の触媒、例えば、金属触媒などが使用できる。金属触媒としては、例えば、アルカリ金属（ナトリウムなど）、アルカリ土類金属（マグネシウム、バリウムなど）、又は遷移金属（亜鉛、カドミウム、鉛、コバルトなど）などを含む金属化合物が用いられる。金属化合物としては、アルコキシド、有機酸塩（酢酸塩、プロピオン酸塩など）、無機酸塩（ホウ酸塩、炭酸塩など）、金属酸化物などが例示できる。これらの触媒は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。触媒の使用量は、例えば、ジカルボン酸成分に対して、０．０１×１０$^{-4}$～１００×１０$^{-4}$モル、好ましくは０．１×１０$^{-4}$～１０×１０$^{-4}$モル程度であってもよい。

【００５７】

反応は、通常、不活性ガス（窒素、ヘリウムなど）雰囲気中で行うことができる。また、反応は、常圧下で行ってもよく、減圧下（例えば、１～１００torr（約１×１０^{2}～１×１０^{4}Ｐａ））で行うこともできる。反応温度は、例えば、１５０～２７０℃（好ましくは１８０～２６０℃、さらに好ましくは２００～２５０℃）程度で行うことができる。反応終了後、必要により慣用の方法で樹脂を精製してもよい。

【００５８】

式（５）で表されるジカルボン酸として脂肪族ジカルボン酸を用いると、得られるフルオレン系ポリエステル樹脂は、易成形性を有する。

【００５９】

また、式（５）で表されるジカルボン酸として脂環族ジカルボン酸を用いると、得られるフルオレン系ポリエステル樹脂は、極めて高い透明性を有する。また、成形流動性に優れるため、アルキレングリコール（エチレングリコールなど）などの共重合成分が少量であってもよく、樹脂本来の物性（例えば、屈折率、耐熱性など）を保つことができる。

【００６０】

さらに、式（５）で表されるジカルボン酸として芳香族ジカルボン酸を用いると、得られるフルオレン系ポリエステル樹脂の機械的強度、屈折率が向上する。なお、成形流動性が低下し、応力歪や分子配向により一般的に透明性が低くなる場合があるが、フルオレン

骨格を有するジオール（ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類）と芳香族ジカルボン酸とを重合させると、高い透明性を有するフルオレン系ポリエステル樹脂が得られる。さらにジオール成分の共重合成分としてアルキレングリコール（エチレングリコールなど）を用いると、流動性を向上でき、成形に適した樹脂が得られる。

【００６１】

（水溶性高分子）

水溶性高分子としては、前記フルオレン系ポリエステル樹脂に対して非相溶性であれば特に制限されず、例えば、ビニルアルコール系樹脂（例えば、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール－エチレンスルホン酸共重合体、ビニルアルコール－マレイン酸共重合体など）、ビニルエーテル系樹脂（ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ビニルアルキルエーテル－マレイン酸共重合体などのビニルアルキルエーテルの単独又は共重合体など）、ビニルピロリドン系樹脂（ポリビニルピロリドン；ビニルピロリドンと酢酸ビニルとの共重合体など）、ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン共重合体など）、アクリルアミド系樹脂（ポリアクリルアミドなど）、水溶性ポリアミド（ポリオキシエチレンユニットなどのポリオキシC_{2-3}アルキレンユニットを有するポリエーテル型ポリアミドなど）などの水溶性合成樹脂；セルロース系樹脂［アルキルセルロース（メチルセルロースなど）、ヒドロキシアルキルセルロース（ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、ヒドロキシプロピルセルロース（ＨＰＣ）など）、ヒドロキシアルキルアルキルセルロース（ヒドロキシプロピルメチルセルロースなど）、カルボキシアルキルセルロース（カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）など）、アルキル－カルボキシアルキルセルロース（メチルカルボキシメチルセルロースなど）など］及びこれらの誘導体［カルボキシメチルセルロースナトリウムなどのＣＭＣ塩（アルカリ金属塩など）など］などが挙げられる。これらの水溶性高分子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの水溶性高分子のうち、ポリビニルアルコールなどのビニルアルコール系樹脂を用いる場合が多い。

【００６２】

前記水溶性高分子は、通常、前記フルオレン系ポリエステル樹脂と混和性を有している場合が多い。

【００６３】

前記フルオレン系ポリエステル樹脂と前記水溶性高分子との割合（重量比）は、前者／後者＝１／９９～５０／５０（例えば、５／９５～４５／５５）、好ましくは１０／９０～４３／５７、さらに好ましくは１５／８５～４０／６０程度であってもよい。

【００６４】

本発明の製造方法において、必要により、添加剤を用いてもよい。前記添加剤は、前記フルオレン系ポリエステル樹脂及び／又は前記水溶性高分子に予め含有させてもよく、後述する溶融混練の過程で、フルオレン系ポリエステル樹脂及び水溶性高分子を含む樹脂組成物に添加してもよい。

【００６５】

前記添加剤としては、例えば、可塑剤（エステル類、フタル酸系化合物、エポキシ化合物、スルホンアミド類など）、難燃剤（無機系難燃剤、有機系難燃剤、コロイド難燃物質など）、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、帯電防止剤、消泡剤、滑剤、離型剤（天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸又はその金属塩、酸アミド類など）などが挙げられる。また、屈折率や耐熱性を高めるために、透明性を損なわない範囲で、硫黄化合物やポリシランなどを含んでいてもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【００６６】

前記添加剤の割合は、それぞれ、フルオレン系ポリエステル樹脂及び水溶性高分子の合計量１００重量部に対して、０．１～３０重量部、好ましくは０．３～２０重量部、さらに好ましくは０．５～１０重量部程度であってもよい。

【００６７】

前記フルオレン系ポリエステル樹脂と前記水溶性高分子との溶融混練は、水溶性高分子で構成された連続相中に、フルオレン系ポリエステル樹脂で構成された分散相を分散できれば特に制限されず、慣用の溶融混練機、例えば、一軸又はベント式二軸押出機、バンバリーミクザー、ニーダー、ミキシングロールなどを用いて行うことができる。また、溶融混練に先だって、例えば、混合機（タンブラー、Ｖ型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、ナウタミキサー、リボンミキサー、メカノケミカル装置など）などを用いて、フルオレン系ポリエステル樹脂と、水溶性高分子と、必要により添加剤などとを予備混合してもよい。

【００６８】

なお、溶融混練温度は、例えば、１５０～３００℃、好ましくは１６０～２８０℃、さらに好ましくは１７０～２６０℃程度であってもよい。また、溶融混練終了後に冷却してもよく、溶融混練により、分散相が変形した状態で冷却してもよい。

【００６９】

このような方法により、連続相（海又はマトリックス）及び分散相（島）が形成された分散体を得ることができる。前記分散相の形状は、特に制限されず、例えば、ロッド状、楕円体状（フットボール型形状、又は回転楕円体状）、球状などであってもよく、通常、球状である場合が多い。また、前記分散相は、扁平であってもよい。

【００７０】

なお、水溶性高分子の溶出を効率よく行うため、前記分散体は、例えば、慣用の粉砕機（ハンマーミル、カッターミル、ペレタイザーなど）などを用いて粉砕されていてもよい。

【００７１】

前記分散体において、連続相を構成する水溶性高分子を溶出することにより、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を得ることができる。水溶性高分子の溶出には、水、水と水溶性有機溶媒との混合溶媒などを用いることができ、通常、水（例えば、温水）を用いる場合が多い。

【００７２】

前記水溶性有機溶媒としては、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのＣ$_{1-4}$アルカノールなど）、ケトン類（アセトンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、有機カルボン酸類（酢酸など）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのＣ$_{1-4}$アルキルセロソルブ類など）、セロソルブアセテート類（エチルセロソルブアセテートなどのＣ$_{1-4}$アルキルセロソルブアセテート類）、カルビトール類（メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのＣ$_{1-4}$アルキルカルビトール類など）などが例示できる。これらの水溶性有機溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【００７３】

なお、水と水溶性有機溶媒との混合溶媒において、水溶性有機溶媒の割合（重量比）は、水溶性高分子を溶出可能であり、かつフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を溶出しない限り限定されず、例えば、水１００重量部に対して、２０重量部以下（例えば、０．０１～１５重量部）、１０重量部以下（例えば、０．０３～５重量部）、さらに好ましくは３重量部以下（例えば、０．０５～１重量部程度）であってもよい。

【００７４】

水溶性高分子を溶出させる方法としては、水と水溶性高分子とを接触させる方法などが挙げられ、例えば、前記分散体を水に浸漬させる方法、前記分散体を水で洗浄する方法などが挙げられる。

【００７５】

溶出温度は、０～１００℃、好ましくは１０～９０℃、さらに好ましくは２０～８５℃（特に、３０～８０℃）程度であってもよい。

【００７６】

このようにして得られたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子は、粒径が小さく、表面

の平滑性に優れている。さらに、前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子は、粒度分布が狭い。

【００７７】

前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の形状は、前記分散相の形状の項で例示の形状が挙げられ、特に球状であるのが好ましい。なお、前述のように、溶融混練後に冷却すると、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の形状を球状に形成でき、溶融混練により、分散相が変形した状態で冷却すると、ロッド状、楕円体状などに形成できる。前記フルオレン系ポリエステル樹脂は、疎水性が高いためか、連続相中に分散相が球状に細かく分散しやすく、粒径が小さい微粒子が得られる。

【００７８】

前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の平均粒径は、０．１～３０μｍ（例えば、０．３～２０μｍ）、好ましくは０．５～１０μｍ、さらに好ましくは１～５μｍ（特に、１．５～３μｍ）程度であってもよく、通常、０．１～５μｍ程度である場合が多い。また、前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子のアスペクト比は、１～１０程度から選択でき、好ましくは１．１～５、さらに好ましくは１．２～３（例えば、１．３～２）程度であってもよく、通常、１～３程度である場合が多い。

【００７９】

このようなフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子は、透明性及び耐熱性の双方の特性に優れている。さらに、粒径が小さく、表面の平滑性に優れている。さらには、各種添加剤との親和性が高く、簡便にコンポジット材料を製造することができる。

【００８０】

前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子と無機微粒子とで構成された粉体組成物を加圧及び／又は加熱成形してコンポジット材料を製造できる。

【００８１】

前記粉体組成物は、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子と無機微粒子とを混合して得ることができる。混合には、例えば、前記溶融混練における予備混練の項で例示の混合機などが使用できる。

【００８２】

成形圧力は、例えば、１～１００ＭＰａ、好ましくは３～８０ＭＰａ、さらに好ましくは５～５０ＭＰａ（例えば、８～３０ＭＰａ）程度であってもよい。また、成形温度は、例えば、１５０～３００℃、好ましくは１８０～２８０℃、さらに好ましくは２００～２７０℃程度であってもよい。

【００８３】

なお、成形時間は、例えば、１分間～１時間、好ましくは３～３０分間、さらに好ましくは５～２０分間程度であってもよい。

【００８４】

前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を用いるため、無機微粒子の含有量が多くても、均一に混合することができる。

【００８５】

前記無機微粒子としては、例えば、微粒子状無機充填剤［カーボンブラック、黒鉛、カオリン、タルク、クレーなどのケイ酸塩；酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、アルミナなどの金属酸化物；カルシウム、マグネシウム、亜鉛などの金属の炭酸塩や硫酸塩；炭化ケイ素などの金属炭化物、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの金属窒化物など］などが挙げられる。これらの無機微粒子のうち、酸化チタンなどの金属酸化物を用いる場合が多い。前記無機微粒子は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【００８６】

前記無機微粒子の形状としては、前記分散相の形状の項で例示の形状が挙げられる。

【００８７】

前記無機微粒子の平均粒径は、１０ｎｍ～８０μｍ（例えば、１０ｎｍ～５０μｍ）、好ましくは１５ｎｍ～１０μｍ（例えば、１５ｎｍ～１μｍ）、さらに好ましくは２０～

１００ｎｍ（例えば、２０～８０ｎｍ、特に、２５～６０ｎｍ）程度であってもよい。無機微粒子の平均粒径は、前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の平均粒径より大きくてもよく、小さくてもよい。無機微粒子の平均粒径が、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の平均粒径より小さいと、無機微粒子の含有量が多くても、フルオレン系ポリエステル樹脂と効率よく均一に混合できる。

【００８８】

また、前記無機微粒子のアスペクト比は、前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子のアスペクト比と同様の範囲から選択できる。

【００８９】

前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の平均粒径（Ａ）に対する前記無機微粒子の平均粒径（Ｂ）の比（粒径比（Ｂ／Ａ））は、０．５～２０、好ましくは１～１５（例えば、１．５～１２）、さらに好ましくは２～１０（特に、３～８）程度であってもよい。

【００９０】

フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子と無機微粒子との割合（重量比）は、前者／後者＝９９／１～５０／５０、好ましくは９０／１０～５５／４５、さらに好ましくは８０／２０～６０／４０程度であってもよく、通常、９５／５～５０／５０程度である場合が多い。

【００９１】

このようにして得られたコンポジット材料は、無機微粒子の含有量が多くても、フルオレン系ポリエステル樹脂と均一に混合されている。

【産業上の利用可能性】

【００９２】

フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子は、光学用スペーサ、各種添加剤［コーティング剤に添加するための添加剤（ブロッキング剤、スリップ剤など）、レオロジー制御剤（例えば、上塗り塗料用レオロジー制御剤など）、光拡散剤、つや消し剤、充填剤、アンチブロッキング剤（例えば、フィルム用アンチブロッキング剤など）など］などに有効である。

【実施例】

【００９３】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【００９４】

得られたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の特性は以下の方法により評価した。

【００９５】

［透明性］

透明性は、(株)島津製作所製、ＵＶ－Ｖｉｓスペクトロフォトメーター（Ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）ＵＶ３６００を用いて、波長５５０ｎｍにおける光透過率を測定した。

【００９６】

［光沢度］

光沢度は、(株)堀場製作所製、光沢計（Ｇｌｏｓｓ　Ｃｈｅｃｋｅｒ）　ＩＧ－３３０を用いて測定した。

【００９７】

［ガラス転移温度］

ガラス転移温度は、示差走査熱量計（島津製作所（株）製、「ＤＳＣ－６０」）を用いて、５０ｍＬ／分の窒素流下、１０℃／分の昇温条件で測定した。

【００９８】

（実施例１）

フルオレン系ポリエステル樹脂（大阪ガスケミカル（株）製、ＦＢＰ－ＧＸ）３０部と、水溶性ポリビニルアルコール（（株）クラレ製、エクセパル）７０部とをドライブレン

ドし、２６０℃に加熱したラボプラストミル（（株）トーシン製、ＴＤＲ１００－５００Ｘ３型）に投入し、３００ｒｐｍで１０分間混練した。混練直後に融液は濁りはじめ、フルオレン系ポリエステル樹脂が水溶性ポリビニルアルコールに分散したことを示した。混練終了後、冷却し、粉砕機（大阪ガスケミカル（株）製、アブソルートミルＡＢＳ-W）を用いて、冷却した分散体を１ｃｍ程度の塊に粉砕し、８０℃の熱水で水溶性ポリビニルアルコールを溶出して、フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子を沈殿として得た。さらに、前記熱水による洗浄を３回繰り返した。フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の平均粒子径は、粒度分布測定器（日機装（株）製、マイクロトラックＵＰＡ）を用いて、水分散状態で測定したところ、１．９４μｍであり、極めて粒度分布の狭い粒子が得られた。図１にフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の走査型電子顕微鏡写真、図２にフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の粒度分布を示す。

【００９９】

（実施例２）

実施例１で得られたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子と、酸化チタン（石原産業（株）製、ＴＴＯ-５５Ｄ、粒径３０～５０ｎｍ）とを粉体状態にて、表１に示す割合で予備混合した。次いで、混合した粉体組成物を内径２０ｍｍ、高さ２０ｍｍのテフロン（登録商標）製のリングに、高さ（厚さ）５ｍｍ程度まで充填し、表１に示す温度に加熱したホットプレス間に保持し、テフロン（登録商標）製のリングに内接するシリンダーにより１０ＭＰａの加圧下で１０分間加熱及び加圧成形し、コンポジットシートを得た。

【０１００】

得られたコンポジットシートは、光沢のある白色シートであり、十分に柔軟性を有していた。コンポジットシートの透明性、光沢度、及びガラス転移温度を測定し、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、電界放射走査型電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ)により、コンポジットシートの断面を観察した。結果を表１及び図３に示す。

【０１０１】

【表１】

表1

		実施例1	実施例2
コンポジット組成	フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子(重量部)	100	90
	酸化チタン(重量部)	0	10
成形条件	成形温度(℃)	240	240
	成形圧力(MPa)	20	20
	成形時間(分)	10	10
透明性(%)		51.8	3.1
光沢度		124	114
ガラス転移温度(℃)		122.9	122.6

【０１０２】

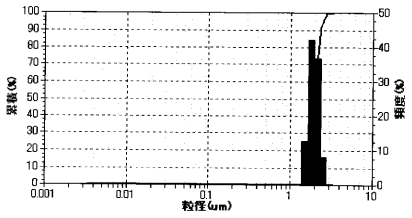
表１及び図１～２から明らかなように、比較例に比べ、実施例では、粒径が小さいとともに、粒径分布が狭いフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子が得られた。さらに、前記フルオレン系ポリエステル樹脂微粒子は、透明性及び光沢度が高いことがわかった。また、図３から明らかなように、コンポジットシートは、酸化チタンの含有量が多くても、フルオレン系ポリエステル樹脂中に凝集することなく、均一に混合されていた。

【図面の簡単な説明】

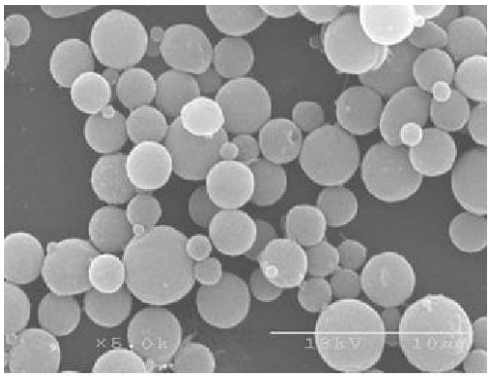
【０１０３】

【図１】図１は、実施例１で得られたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の５０,０００倍の走査型電子顕微鏡写真である。図中のスケールは１０μｍを示す。
【図２】図２は、実施例１で得られたフルオレン系ポリエステル樹脂微粒子の個数換算での粒度分布曲線を示す。
【図３】図３は、実施例２で得られたコンポジットシート断面における５０,０００倍の走査型電子顕微鏡写真である。図中のスケールは１０μｍを示す。

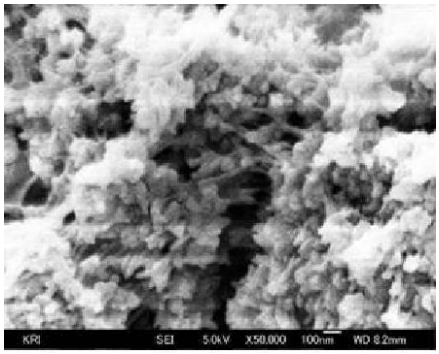
【図２】



【図１】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　川崎　真一
大阪市中央区平野区四丁目１番２号　大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者　阪本　浩規
大阪市中央区平野区四丁目１番２号　大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者　近藤　義和
京都市下京区中堂寺南町１３４　株式会社ＫＲＩ内

審査官　冨士　良宏

(56)参考文献　特開平１０－１１００９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６５４５７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２６２３３４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３３９４９９（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０４４６６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ　　３／００－２８
Ｃ０８Ｌ　　１／００－１０１／１４