

明 細 書

発明の名称：重合体粒子およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、重合体粒子、その水分散液、混合組成物、有機無機複合体並びにそれらを含むセンサー及び温度、酸素濃度、イオン濃度検出用部材、フォトクロミックレンズ用部材、クロミック窓用部材に関する。より詳細には、蛍光色素、クロミック物質固定用重合体粒子およびその固定化法、光ファイバー型温度検出素子、温度感受性塗料、温度感受性フィルム、細胞内温度計測用プローブ（バイオイメージング用蛍光プローブ）、各種センサー（圧力、酸素、金属、pH等）、クロミックフィルム、クロミックコート剤、クロミックウインドーに関する。

背景技術

[0002] 近年、ある特定の環境要因の変化を感受して蛍光特性（蛍光スペクトル等）を変化させる様々な蛍光物質（蛍光色素、蛍光タンパク質等）が開発され、あらゆる分野において応用が検討されている。マイクロサイズから分子サイズの微小領域の温度を、蛍光物質の温度感受性を利用して精度良く計測する技術が検討されている（特許文献1）。

[0003] 蛍光式光ファイバー温度計は、温度感受性蛍光物質を先端に配置した光ファイバーを使用し、温度変化に伴う蛍光物質から放射される蛍光強度変化により温度計測するものであり、半導体、食品あるいは医療分野等種々の分野での応用が期待されている。また、温度感受性塗料 TSP (Thermal sensitive paint)、あるいは温度感受性塗料がコートされたフィルムを用いた温度計測 FMI (Fluorescent Microthermographic Imaging) は、対象物に励起光を照射すると色素が発光し、その発光強度は温度と相関関係があり、その強度分布を CCD カメラで計測することにより微小な領域の表面温度場を求めるものであり、半導体分野、航空分野、船舶分野、自動車分野、医療分野などで

の応用が期待されている（特許文献2）。

- [0004] 同様に、ある特定の環境要因の変化を感受して吸光特性（吸収スペクトル等）が変化するクロミック材料（フォトクロミック材料、サーモクロミック材料等）が開発され、眼鏡レンズ、調光材料、表示材料、インク材料、光記録材料、光スイッチ、センサー材料などに応用されている。（特許文献3、4）

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平9－178575号公報
特許文献2：特開2001－4460号公報
特許文献3：特表平11－511765号公報
特許文献4：特表2003－502693号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、蛍光特性を活用した計測ツールは、一般的に温度検出部は発光を担う温度感受性蛍光物質とバインダーであるポリマーから構成されている。その固定化は溶媒に溶解した混合組成物をファイバー先端、フィルム表面、あるいは被対象物に直接塗布される。塗布された温度感受性塗料中の溶媒はすぐに揮発し、ポリマーと蛍光物質だけが残って薄膜化する。この時、溶媒によっては揮発状態の場所依存性が影響して蛍光物質のみが多く凝集する部分ができてしまい、蛍光物質の分散特性が不均一な薄膜が形成されることが起こり得る。この現象は、同一温度に対する発光強度のバラツキを引き起こし計測精度に影響を与える。特に、微小領域計測では、その影響は顕著に現れる。また、バインダーの被対象物への密着性が充分でない場合には使用中に蛍光物質の脱落等が懸念される。さらに、近年、さまざまなバイオイメーjing手法の発展に伴い、様々な細胞内温度計測、あるいは各種金属計測用プローブ（バイオイメーjing用蛍光プローブ）が検討されている。

しかしながら、なかには水系環境で安定性を維持できず、バイオイメーシング用蛍光プローブとしての展開が阻まれているものもある。

[0007] このように、蛍光物質を用いた温度計測技術、バイオイメーシングは広く検討されているが、未だ十分な性能、繰り返し耐性、あるいは水系環境での安定性を満足する材料は見出されていない。

[0008] さらに、吸光特性を活用したクロミック材料は、一般的にクロミック物質とバインダーである樹脂から構成されている。クロミック色素はオリゴマーに混合された後硬化される。あるいは溶媒に溶解したポリマー溶液中に混合され、フィルム表面あるいは被対象物に直接塗布され、溶媒揮発後にポリマーと蛍光物質だけが残って薄膜化する。一般的にクロミック物質は光、熱等の環境変化に応じて化学構造が可逆的に変化し吸収特性が変化する。この時、周囲のバインダーであるポリマーに影響され、化学構造変化が著しく低下し十分な可逆的变化が起きないことが起こり得る。

[0009] このように、クロミック物質を用いたレンズ材料、調光材料、表示材料に実用化され始めているが、未だ十分な性能が得られていないのが実情である。

[0010] 本発明の課題は、温度等の環境の変化を精度よく検出可能であり、繰り返し使用可能性に優れ、かつ水系環境下でも安定的に使用しうるセンサーおよびそのようなセンサーを得ることができる重合体粒子および、光、熱等の環境の変化に精度よく反応し、繰り返し使用可能性に優れるクロミック材料を得ることができる重合体粒子を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 即ち、本発明は以下の発明を包含する。

〔1〕 下記（a）及び（b）を含み、かつ体積50%平均粒子径が1nm以上1000nm以下である重合体粒子。

（a）両親媒性重合体

（b）ある特定の環境要因の変化を感受して蛍光特性または吸光特性が変化する化合物

[0012]〔2〕下記（a）及び（b）を含み、かつ体積50％平均粒子径が1 nm以上1000 nm以下である重合体粒子。

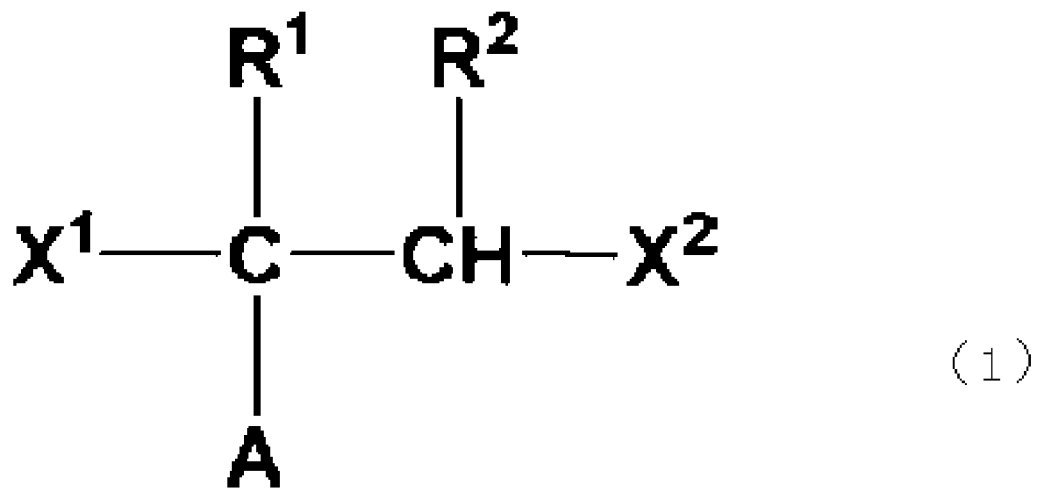
（a）両親媒性重合体

（b）ある特定の環境要因の変化を感受して蛍光特性が変化する化合物

[0013]〔3〕〔1〕又は〔2〕記載の重合体粒子において、

前記（a）が下記一般式（1）で表される重合体粒子であって、数平均分子量が 2.5×10^4 以下の末端分岐型共重合体であることを特徴とする重合体粒子。

[化1]



（式（1）中、Aはポリオレフィン鎖を表す。R¹およびR²は、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。X¹およびX²は、同一または相異なり、直鎖または分岐のポリアルキレングリコール基を含む基を表す。）

[0014]〔4〕〔3〕に記載の重合体粒子において、

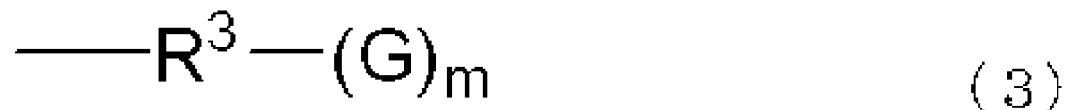
一般式（1）で表される末端分岐型共重合体において、X¹およびX²が、同一または相異なり、一般式（2）または一般式（4）のいずれかで表される基であることを特徴とする重合体粒子。

[化2]



(式(2)中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 X^3 はポリアルキレングリコール基または一般式(3)で表される基を表す。)

[化3]



(式(3)中、 R^3 は $m+1$ 価の炭化水素基を表す。Gは同一または相異なり、 —OX^4 、 $\text{—NX}^5\text{X}^6$ ($X^4 \sim X^6$ はポリアルキレングリコール基を表す。)で表される基を表す。 m は、 R^3 とGとの結合数であり1～10の整数を表す。)

[化4]

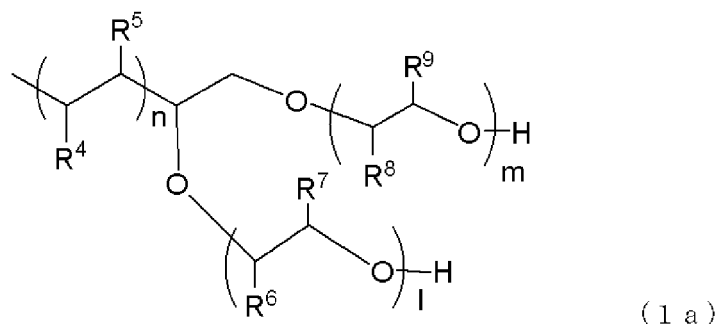


(式(4)中、 X^7 、 X^8 は同一または相異なり、ポリアルキレングリコール基または上記一般式(3)で表される基を表す。)

[0015] [5] [4] 記載の重合体粒子において、

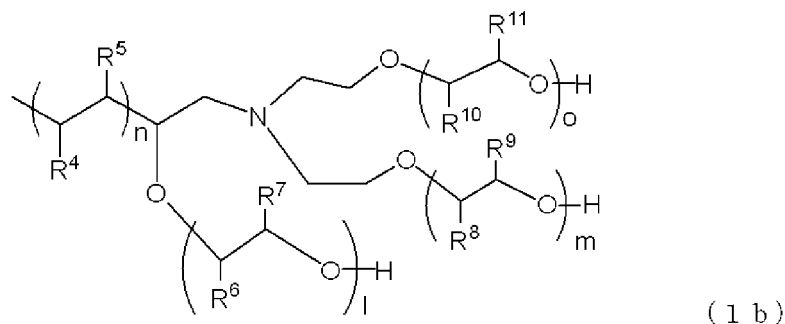
前記末端分岐型共重合体下記一般式(1a)または一般式(1b)で表されることを特徴とする重合体粒子。

[化5]



(式(1a)中、 R^4 および R^5 は、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 R^6 および R^7 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子であり、 R^8 および R^9 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 $l+m$ は2以上450以下の整数を表す。 n は、20以上300以下の整数を表す。)

[化6]



(式(1b)中、 R^4 および R^5 は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 R^6 および R^7 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子であり、 R^8 および R^9 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子であり、 R^{10} および R^{11} は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 $l+m+o$ は3以上450以下の整数を表す。 n は、20以上300以下の整数を表す。)

[0016] [6] [1] 乃至 [5] いずれか一項に記載の重合体粒子において、

体積50%平均粒子径が1nm以上30nm以下である重合体粒子。

〔7〕〔1〕乃至〔6〕いずれか一項に記載の重合体粒子において、

前記（b）が温度感受性蛍光色素であることを特徴とする重合体粒子。

〔8〕〔7〕に記載の重合体粒子において、

前記温度感受性蛍光色素のリファレンスとして、非温度感受性蛍光色素をさらに含有していることを特徴とする重合体粒子。

〔9〕〔7〕または〔8〕に記載の重合体粒子において、

前記温度感受性蛍光色素がユウロピウム（Eu）、ランタン（La）、サマリウム（Sm）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ツリウム（Tm）、イットリビウム（Yb）、及びルテチウム（Lu）から選ばれる希土類元素と β -ジケトンキレート類との錯体化合物、あるいはイリジウム（Ir）と芳香族類との錯体化合物から選ばれることを特徴とする重合体粒子。

〔10〕〔9〕に記載の重合体粒子において、

前記温度感受性蛍光色素がトリス（テノイルトリフルオロアセトナート）ユウロピウム（III）（Eu（III）（TTA）₃）、またはその誘導体であることを特徴とする重合体粒子。

〔11〕〔1〕乃至〔8〕いずれか一項に記載の重合体粒子において、

[0017] 前記（b）が蛍光タンパク質であることを特徴とする重合体粒子。

〔12〕〔1〕乃至〔6〕いずれか一項に記載の重合体粒子において、前記

（b）が酸素感受性蛍光色素またはpH感受性蛍光色素であることを特徴とする重合体粒子。

〔13〕〔12〕に記載の重合体粒子において、前記酸素感受性蛍光色素が

トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）（Ir（III）（ppy）₃）またはその誘導体であり、前記pH感受性蛍光色素がピラニンであることを特徴とする重合体粒子。

[0018] 〔14〕〔1〕乃至〔6〕いずれか一項に記載の重合体粒子において、前記

（b）がクロミック物質であることを特徴とする重合体粒子。

〔１５〕〔１４〕に記載の重合体粒子においてクロミック物質がフォトクロミック色素であることを特徴とする重合体粒子。

〔１６〕〔１５〕に記載の重合体粒子において、フォトクロミック色素がナフトピラン誘導体であることを特徴とする重合体粒子。

[0019] 〔１７〕〔１〕乃至〔１６〕いずれか一項に記載の重合体粒子が、水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒に分散した水分散液。

[0020] 〔１８〕以下の（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）を含み、必要に応じて（Ｄ）を含んでなることを特徴とする混合組成物。

（Ａ）〔１〕乃至〔１６〕いずれか一項に記載の重合体粒子

（Ｂ）金属アルコキシドおよび／またはその部分加水分解縮合物

（Ｃ）水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒

（Ｄ）ゾルーゲル反应用触媒

[0021] 〔１９〕〔１〕乃至〔１６〕いずれか一項に記載の重合体粒子および金属酸化物を含有する有機無機複合体。

〔２０〕〔１〕乃至〔１６〕いずれか一項に記載の重合体粒子、〔１７〕に記載の水分散液、〔１８〕に記載の混合組成物または〔１９〕に記載の有機無機複合体のいずれかを含む、センサー。

〔２１〕〔７〕乃至〔１０〕いずれか一項に記載の重合体粒子を含む、温度検出用部材。

〔２２〕〔１２〕または〔１３〕に記載の重合体粒子を含む、酸素検出用部材またはイオン濃度検出用部材。

〔２３〕〔１４〕乃至〔１６〕いずれか一項に記載の重合体粒子を含む、クロミック物品。

〔２４〕フォトクロミック光学物品である、〔１９〕に記載のクロミック物品。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、温度等の環境の変化を精度よく検出可能であり、繰り返

し使用可能性に優れ、かつ水系環境下でも安定的に使用しうるセンサー、そのようなセンサーを得ることができる重合体粒子および、光、熱等の環境の変化に精度よく反応し、繰り返し使用可能性に優れるクロミック材料を得ることができる重合体粒子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0023] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0024] [図1]温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の、励起波長396nmで観察される蛍光強度の変化を示す図である。

[図2]温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の、励起波長396nmで観察される蛍光のピーク波長に於ける蛍光強度の変化率を示す図である。

[図3]温度感受性蛍光色素／非温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の、励起波長495nmで観察される蛍光強度の変化を示す図である。

[図4]酸素感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の、励起波長376nmで観察される蛍光強度の酸素応答性を示す図である。

[図5]酸素感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液、酸素感受性蛍光色素THF溶液の、励起波長376nmで観察される蛍光強度を示す図である。

[図6]pH感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液、pH感受性蛍光色素水溶液の365nm励起によるpH変化に伴う420nmの蛍光強度の変化を示す図である。

[図7]pH3.1から11.3におけるピラニン含有共重合体粒子含有水分散液の蛍光波長510nmにおける励起スペクトルを示す図である。

[図8]pH感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液、pH感受性蛍光色素水溶液のpH変化に伴う光波長510nmに於ける蛍光スペクトル変化を励起光を300nmから500nmの範囲でスキャンし測定し、励起波長4

15 nmと励起波長451 nmでの蛍光強度比（励起波長451 nm／励起波長415 nm）の変化を示す図である。

[図9] (a) は、フィルム (i) およびフィルム (ii) それぞれの着色状態を示し、(b) はそれらの消色状態を示す写真図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

[0026] <重合体粒子>

本発明の重合体粒子は、下記 (a) 及び (b) を含み、かつ体積50%平均粒子径が1 nm以上1000 nm以下である。

(a) 両親媒性重合体

(b) ある特定の環境の変化を感受して蛍光特性が変化する化合物

[0027] 以下、(a) 両親媒性重合体について説明する。

両親媒性重合体とは、疎水基と親水基を有する重合体である。これを得る方法としては、一般的に、疎水性高分子と親水性高分子の共重合により合成する方法、疎水性高分子あるいは親水性高分子の官能基にどちらか一方をグラフト化する方法などが挙げられる。疎水性高分子としてはポリオレフィン、メソゲン側鎖、長鎖アルキル側鎖又は疎水性側鎖を有するポリアクリレート又はポリメタクリレート、ポリスチレン、又はビニルポリマーが挙げられる。親水性高分子としてはポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、又は親水性側鎖を有するポリアクリレート、親水性側鎖を有するポリメタクリレート、多糖類等が挙げられる。

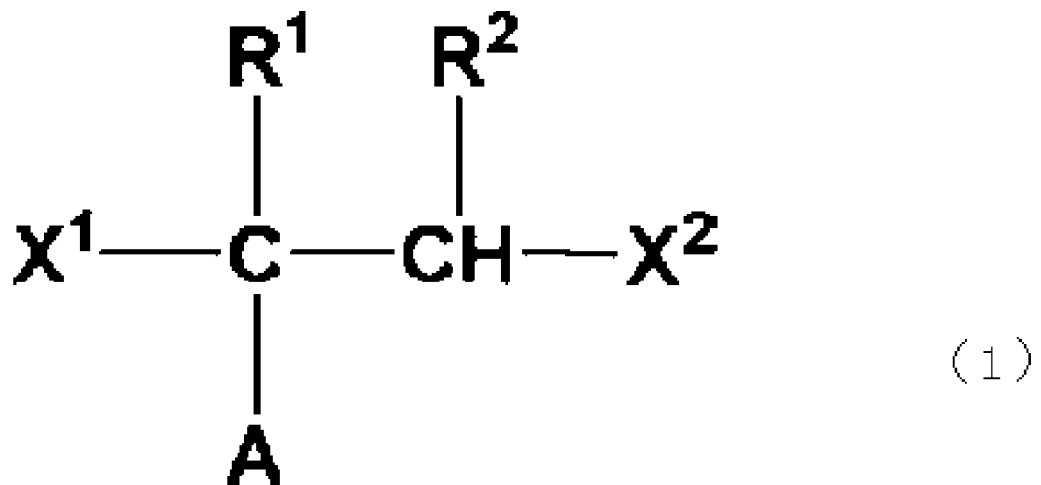
本発明の両親媒性重合体は、水等の分散媒に分散させた際に、希釈濃度によらず粒子径が一定であることが好ましい。

[0028] [末端分岐型共重合体]

本発明の (a) 両親媒性重合体としては、下記一般式 (1) で表される構造を有する末端分岐型共重合体が好ましい。

[0029]

[化7]



[0030] (式(1)中、Aはポリオレフィン鎖を表す。R¹およびR²は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基でありかつ少なくともどちらか一方は水素原子であり、X¹およびX²は、同一または相異なり、直鎖または分岐のポリアルキレングリコール基を含む基を表す。)

[0031] 一般式(1)で表される末端分岐型共重合体の数平均分子量は2.5×10⁴以下、好ましくは1.5×10⁴以下、より好ましくは4.0×10³以下である。また、好ましくは5.5×10²以上、より好ましくは8×10²以上である。その数平均分子量は、Aで表されるポリオレフィン鎖の数平均分子量とX¹およびX²で表されるポリアルキレングリコール基の数平均分子量とR¹、R²およびC₂H分の分子量の和で表される。

[0032] 末端分岐型共重合体の数平均分子量が上記範囲にあると、末端分岐型共重合体粒子を分散質とした際の分散液中の粒子の安定性、水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒への分散性が良好となる傾向があり、かつ分散液の調製が容易になるため好ましい。

[0033] 一般式(1)のAで表されるポリオレフィン鎖は、炭素数2～20のオレフィンを重合したものである。炭素数2～20のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどのα-オレフィンが挙げ

られる。本発明においては、これらのオレフィンの単独重合体又は共重合体であってもよく、特性を損なわない範囲で他の重合性の不飽和化合物と共重合したものであってもよい。これらのオレフィンの中でも特にエチレン、プロピレン、1-ブテンが好ましい。

[0034] 一般式(1)中、Aで表されるポリオレフィン鎖の、GPC(ゲル浸透クロマトグラフ)により測定された数平均分子量は、400~8000であり、好ましくは500~4000、さらに好ましくは500~2000である。ここで数平均分子量はポリスチレン換算の値である。

[0035] Aで表されるポリオレフィン鎖の数平均分子量が上記範囲にあると、ポリオレフィン部分の結晶性が高く、分散液の安定性が良好になる傾向があり、かつ溶融粘度が低く分散液の調製が容易になる傾向があるため好ましい。

[0036] 一般式(1)においてAで表されるポリオレフィン鎖の、GPCにより測定された重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比、すなわち分子量分布(M_w/M_n)は、特に制限はなく、通常1.0~数十であるが、より好ましくは4.0以下、さらに好ましくは3.0以下である。

一般式(1)においてAで表されるポリオレフィン鎖の分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲にあると、分散液中の粒子の形状や粒子径の均一性などの点で好ましい。

[0037] GPCによる、Aで表されるポリオレフィン鎖の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、例えば、ミリオア社製GPC-150を用い以下の条件の下で測定できる。

分離カラム: TSK GNH HT(カラムサイズ: 直径7.5mm, 長さ: 300mm)

カラム温度: 140℃

移動相: オルトジクロルベンゼン(和光純薬社製)

酸化防止剤: ブチルヒドロキシトルエン(武田薬品工業社製) 0.025質量%

移動速度: 1.0ml/分

試料濃度：0.1質量%

試料注入量：500マイクロリットル

検出器：示差屈折計

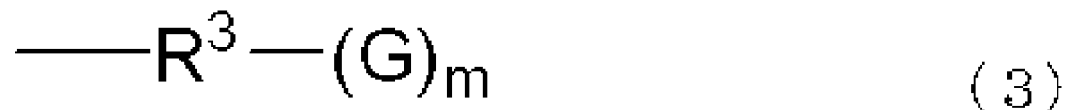
- [0038] なお、Aで表されるポリオレフィン鎖の分子量は、後述の、一方の末端に不飽和基を有するポリオレフィンの分子量を測定し、末端の分子量相当を差し引くことで測定できる。
- [0039] R^1 , R^2 としては、Aを構成するオレフィンの二重結合に結合した置換基である水素原子または炭素数1～18の炭化水素基であり、好ましくは水素原子または炭素数1～18のアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。
- [0040] 一般式(1)において、 X^1 , X^2 は同一または相異なり、直鎖または分岐の数平均分子量がそれぞれ50～10000のポリアルキレングリコール基を表す。分岐ポリアルキレングリコール基の分岐態様は、多価の炭化水素基あるいは窒素原子を介した分岐等である。例えば、主骨格の他に2つ以上の窒素原子または酸素原子または硫黄原子に結合した炭化水素基による分岐や、主骨格の他に2つのアルキレン基と結合した窒素原子による分岐等が挙げられる。
- [0041] ポリアルキレングリコール基の数平均分子量が上記範囲にあると、分散液の分散性が良好になる傾向があり、かつ溶融粘度が低く分散液の調製が容易になるため好ましい。
- [0042] 一般式(1)の X^1 , X^2 が上記の構造を有することにより、界面活性剤を用いることなく、体積50%平均粒子径が1nm以上1000nm以下である、末端分岐型共重合体からなる重合体粒子が得られる。
- [0043] 一般式(1)において、 X^1 および X^2 の好ましい例としては、それぞれ同一または相異なり、一般式(2)、または一般式(4)で表される基である。
- [0044]

[化8]



[0045] (式(2)中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 X^3 はポリアルキレングリコール基または一般式(3)で表される基を表す。)

[0046] [化9]



[0047] (式(3)中、 R^3 は $m+1$ 価の炭化水素基を表し、Gは同一または相異なり、 —OX^4 、 $\text{—NX}^5\text{X}^6$ ($X^4 \sim X^6$ はポリアルキレングリコール基を表す。)で表される基を表し、 m は R^3 とGとの結合数であり1～10の整数を表す。)

[0048] [化10]



[0049] (式(4)中、 X^7 、 X^8 は同一または相異なり、ポリアルキレングリコール基または上記一般式(3)で表される基を表す。)

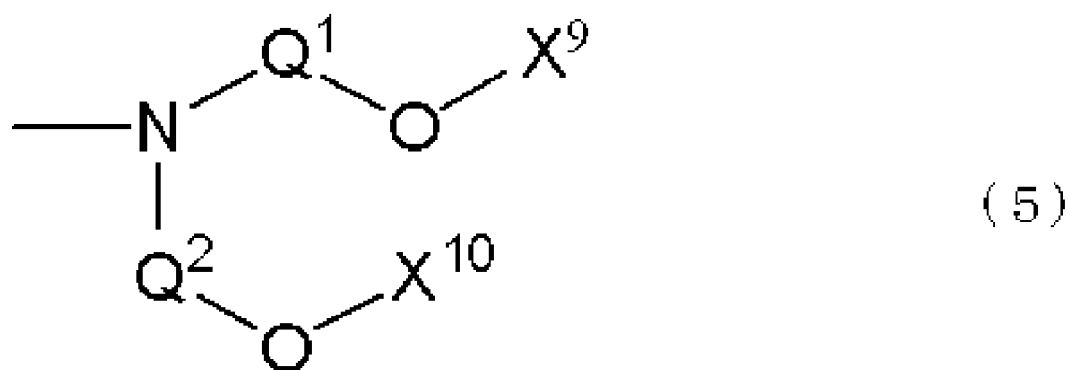
[0050] 一般式(3)において、 R^3 で表される基としては、炭素数1～20の $m+1$ 価の炭化水素基である。 m は1～10であり、1～6が好ましく、1～2が特に好ましい。

[0051] 一般式(1)の好ましい例としては、一般式(1)中、 X^1 、 X^2 のどちらか一方が、一般式(4)で表される基である末端分岐型共重合体が挙げられる。さらに好ましい例としては、 X^1 、 X^2 の一方が一般式(4)で表され、他方が、一般式(2)で表される基である末端分岐型共重合体が挙げられる。

[0052] 一般式(1)の別の好ましい例としては、一般式(1)中、 X^1 および X^2 のどちらか一方が、一般式(2)で表される基である末端分岐型共重合体が挙げられる。さらに好ましくは X^1 および X^2 の両方が一般式(2)で表される基である末端分岐型共重合体が挙げられる。

[0053] 一般式(4)のさらに好ましい構造としては、一般式(5)で表される基である。

[0054] [化11]



[0055] (式(5)中、 X^9 、 X^{10} は同一または相異なり、ポリアルキレングリコール基を表し、 Q^1 、 Q^2 は同一または相異なり、それぞれ2価の炭化水素基を表す。)

[0056] 一般式(5)において Q^1 、 Q^2 で表される2価の炭化水素基は、2価のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2～20のアルキレン基であることがより好ましい。炭素数2～20のアルキレン基は、置換基を有していてもいなくてもよく、例えば、エチレン基、メチルエチレン基、エチルエチレン基、ジメチルエチレン基、フェニルエチレン基、クロロメチルエチレン基、ブromoメチルエチレン基、メトキシメチルエチレン基、アリーールオキシメチルエチレン基、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、シクロヘキシレン基等が挙げられる。好ましいアルキレン基としては、炭化水素系のアルキレン基であり、特に好ましくは、エチレン基、メチルエチレン基であり、さらに好ましくは、エチレン基である。 Q^1 、 Q^2 は1種類のアルキレン基でもよく2種以上のアルキレン基が混在していてもよい。

[0057] 一般式（１）で表される X^1 および X^2 のさらに好ましい構造としては、一般式（６）で表される基である。

[0058] [化12]



[0059] （式（６）中、 X^{11} はポリアルキレングリコール基を表す。）

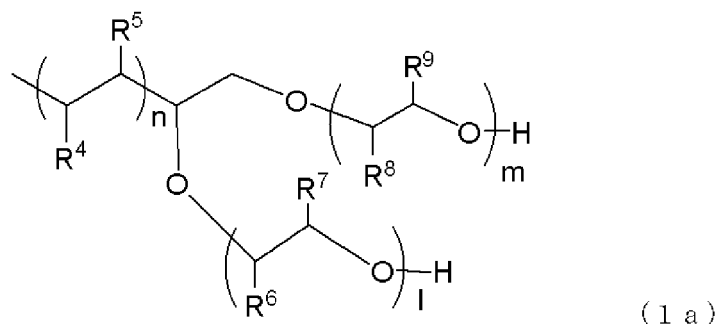
[0060] 上記 $X^3 \sim X^{11}$ で表されるポリアルキレングリコール基とは、アルキレンオキシドを付加重合することによって得られる基である。 $X^3 \sim X^{11}$ で表されるポリアルキレングリコール基を構成するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中で、好ましくは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。より好ましくはプロピレンオキシド、およびエチレンオキシドであり、特に好ましくは、エチレンオキシドである。 $X^3 \sim X^{11}$ で表されるポリアルキレングリコール基としては、これらのアルキレンオキシドの単独重合により得られる基でもよいし、もしくは２種以上の共重合により得られる基でもよい。好ましいポリアルキレングリコール基の例としては、ポリエチレングリコール基、ポリプロピレングリコール基、またはポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの共重合により得られる基であり、特に好ましい基としては、ポリエチレングリコール基である。

[0061] 一般式（１）において X^1 、 X^2 が上記構造を有すると、本発明の末端分岐型共重合体を分散質とした際の水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒への分散性が良好となるため好ましい。

[0062] 本発明で用いることができる末端分岐型共重合体としては、下記一般式（１ a）または（１ b）で表される重合体を用いることが好ましい。

[0063]

[化13]



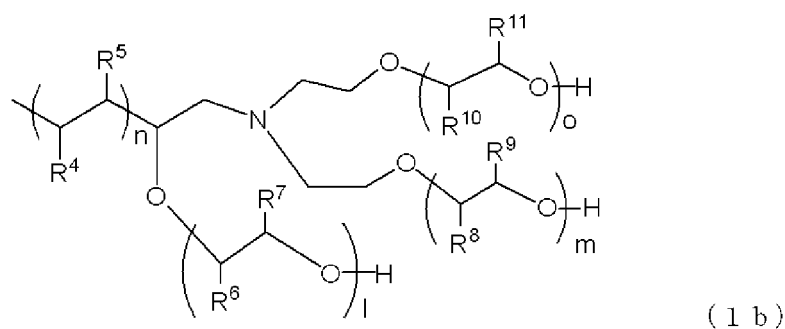
[0064] (式(1a)中、 R^4 および R^5 は、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。アルキル基としては、炭素数1～9のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がさらに好ましい。

R^6 および R^7 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 R^8 および R^9 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。

$l + m$ は2以上450以下、好ましくは5以上200以下の整数を表す。

n は、20以上300以下、好ましくは25以上200以下の整数を表す。
。)

[0065] [化14]



[0066] (式(1b)中、 R^4 および R^5 は、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。アルキル基としては、炭素数1～9のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がさらに好ましい。

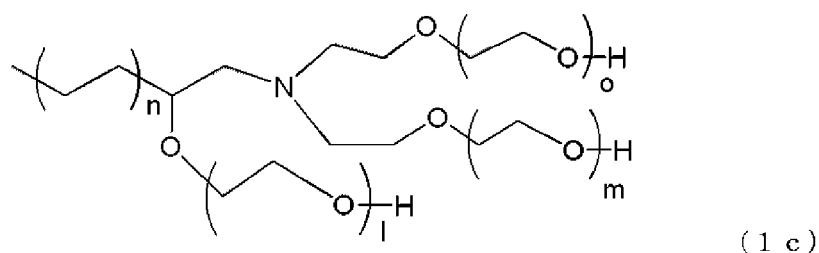
R^6 および R^7 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 R^8 および R^9 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 R^{10} および R^{11} は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。

$l + m + o$ は3以上450以下、好ましくは5以上200以下の整数を表す。

n は、20以上300以下、好ましくは25以上200以下の整数を表す。
。)

[0067] 一般式(1b)で表される重合体としては、下記一般式(1c)で表される重合体を用いることがさらに好ましい。

[0068] [化15]



[0069] (式(1c)中、 $l + m + o$ 、 n は一般式(1b)と同様である。)

[0070] ポリエチレン鎖のエチレンユニット数(n)は、一般式(1)におけるAで表されるポリオレフィン鎖の数平均分子量(M_n)をエチレンユニットの分子量で割ることにより算出する。また、ポリエチレングリコール鎖のエチレングリコールユニット総数($l + m$ もしくは $l + m + o$)は、ポリエチレングリコール基付加反応時の重合体原料と使用したエチレンオキシドとの重量比が、重合体原料とポリエチレングリコール基の数平均分子量(M_n)との比に同じであると仮定して算出する。

[0071] 例えば、本実施例の合成例1で得られた末端分岐型共重合体(T)においては、重合体原料(I)と使用したエチレンオキシドの重量比が1:1であるため、重合体原料(I)の M_n 1223に対し、伸長したエチレングリコールユニットの M_n も1223となる。これをエチレングリコールユニット

の分子量で割ることにより、ポリエチレングリコール鎖のエチレングリコールユニット総数 ($l + m + o$) を算出することができる。

[0072] また、 n 、 $l + m$ もしくは $l + m + o$ は $^1\text{H-NMR}$ によっても測定することができる。例えば合成例1で得られる末端分岐型共重合体(T)およびそれを含む分散系粒子においては、一般式(1)におけるAで表されるポリオレフィン鎖の末端メチル基(シフト値: 0.88 ppm)の積分値を3プロトン分とした際の、Aで表されるポリオレフィン鎖のメチレン基(シフト値: 1.06 – 1.50 ppm)の積分値およびポリエチレングリコール鎖のアルキレン基(シフト値: 3.33 – 3.72 ppm)の積分値から算出することができる。

[0073] 具体的には、メチル基の分子量は15、メチレン基の分子量は14、アルキレン基の分子量は44であることから、各積分値の値よりAで表されるポリオレフィン鎖およびアルキレン基の数平均分子量が計算できる。ここで得られたAで表されるポリオレフィン鎖の数平均分子量をエチレンユニットの分子量で割ることにより n を算出することができ、アルキレン基の数平均分子量をエチレングリコールユニットの分子量で割ることで、ポリエチレングリコール鎖のエチレングリコールユニット総数 ($l + m$ もしくは $l + m + o$) を算出することができる。

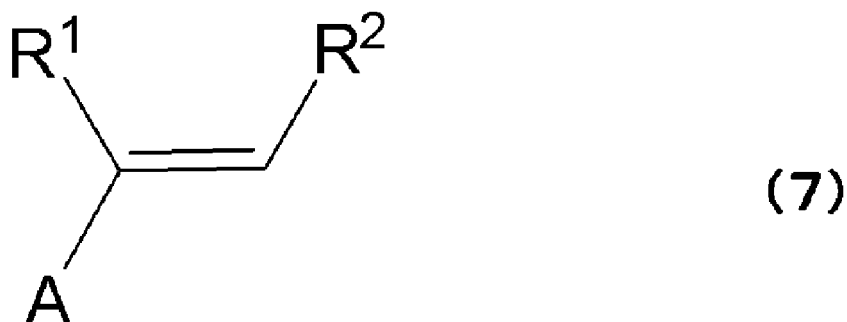
[0074] Aで表されるポリオレフィン鎖がエチレン-プロピレン共重合体よりなる場合は、IR、 $^{13}\text{C-NMR}$ などで測定できるプロピレンの含有率と、 $^1\text{H-NMR}$ における積分値の両者を用いることで n および $l + m$ もしくは $l + m + o$ を算出することができる。 $^1\text{H-NMR}$ において、内部標準を用いる方法も有効である。

[0075] [末端分岐型共重合体の製造方法]

末端分岐型共重合体は、次の方法によって製造することができる。

最初に、目的とする末端分岐型共重合体中、一般式(1)で示されるAの構造に対応するポリマーとして、一般式(7)で示される、片末端に二重結合を有するポリオレフィンを製造する。

[0076] [化16]



[0077] (式(7)中、Aはポリオレフィン鎖を表し、好ましくは炭素数2～20のオレフィンの重合した数平均分子量が400～8000の基を表す。R¹およびR²は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基でありかつ少なくともどちらか一方は水素原子を表す。)

[0078] このポリオレフィンは、以下の方法によって製造することができる。

(1. 1) 特開2000-239312号公報、特開2001-2731号公報、特開2003-73412号公報などに示されているようなサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を重合触媒として用いる重合方法。

(1. 2) チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒を用いる重合方法。

(1. 3) バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いる重合方法。

(1. 4) ジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)とからなるチーグラ型触媒を用いる重合方法。

[0079] 上記(1. 1)～(1. 4)の方法の中でも、特に(1. 1)の方法によれば、上記ポリオレフィンを収率よく製造することができる。(1. 1)の方法では、上記サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物の存在下で、前述したオレフィンを重合または共重合することで上記片末端に二重結合を有するポリオレフィンを製造することができる。

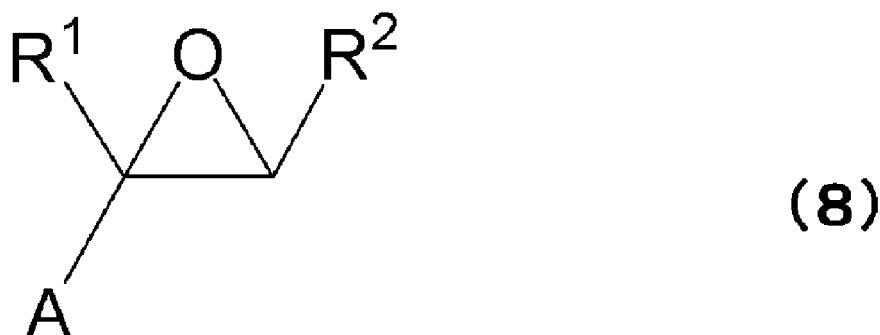
[0080] (1. 1)の方法によるオレフィンの重合は、溶解重合、懸濁重合などの

液相重合法または気相重合法のいずれによっても実施できる。詳細な条件などは既に公知であり上記特許文献を参照することができる。

[0081] (1. 1)の方法によって得られるポリオレフィンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、重合温度を変化させるか、または使用する触媒の種類を変えることによって調節することができる。

[0082] 次に、上記ポリオレフィンをエポキシ化して、すなわち上記ポリオレフィンの末端の二重結合を酸化して、一般式(8)で示される末端エポキシ基含有重合体を得る。

[0083] [化17]



[0084] (式(8)中、Aはポリオレフィン鎖を表し、好ましくは炭素数2～20のオレフィンの重合した数平均分子量が400～8000の基を表す。R¹およびR²は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基でありかつ少なくともどちらか一方は水素原子を表す。)

[0085] かかるエポキシ化方法は特に限定されるものではないが、以下の方法を例示することができる。

(2. 1) 過ギ酸、過酢酸、過安息香酸などの過酸による酸化

(2. 2) チタノシリケートおよび過酸化水素による酸化

(2. 3) メチルトリオキソレニウム等のレニウム酸化物触媒と過酸化水素による酸化

(2. 4) マンガンポルフィリンまたは鉄ポルフィリン等のポルフィリン錯体触媒と過酸化水素または次亜塩素酸塩による酸化

(2. 5) マンガンSalen等のSalen錯体と過酸化水素または次亜

塩素酸塩による酸化

(2. 6) マンガン・トリアザシクロノナン (TACN) 錯体等のTACN錯体と過酸化水素による酸化

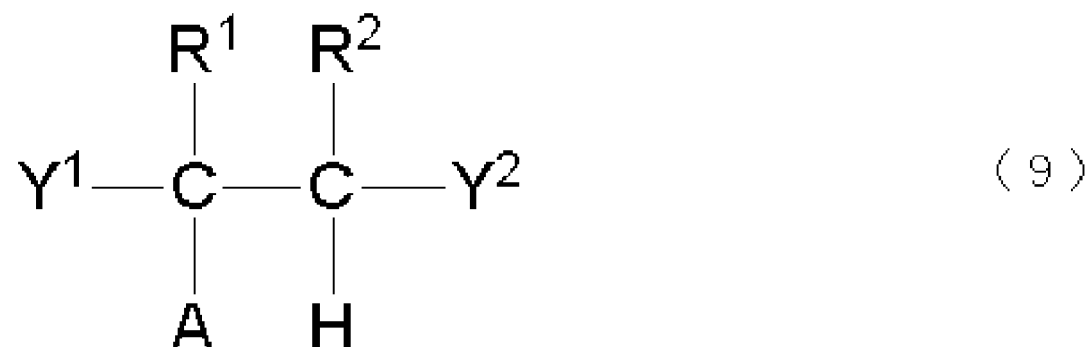
(2. 7) タングステン化合物などのV I族遷移金属触媒と相間移動触媒存在下、過酸化水素による酸化

[0086] 上記(2. 1)～(2. 7)の方法の中でも、活性面で特に(2. 1)および(2. 7)の方法が好ましい。

また、例えばMw 400～600程度の低分子量の末端エポキシ基含有重合体はV I K O L O XTM (登録商標、Arkema社製)を用いることができる。

[0087] 上記方法で得られた一般式(8)で表される末端エポキシ基含有重合体に種々の反応試剤を反応させることにより、一般式(9)で表されるようなポリマー末端の α 、 β 位に様々な置換基Y¹、Y²が導入された重合体(重合体(1))を得ることが出来る。

[0088] [化18]



[0089] (式(9)中、Aはポリオレフィン鎖を表し、好ましくは炭素数2～20のオレフィンの重合した数平均分子量が400～8000の基を表す。R¹およびR²は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基でありかつ少なくともどちらか一方は水素原子を表す。Y¹、Y²は同一または相異なり水酸基、アミノ基、または下記一般式(10a)～(10c)を表す。)

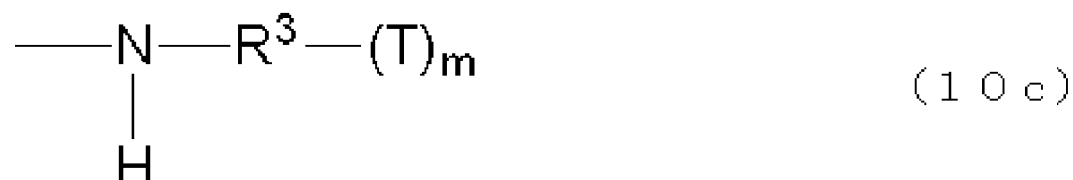
[0090] [化19]



[0091] [化20]



[0092] [化21]



[0093] (一般式(10a)～(10c)中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 R^3 は $m+1$ 価の炭化水素基を表し、Tは同一または相異なり水酸基、アミノ基を表し、 m は1～10の整数を表す。)

[0094] 例えば、一般式(8)で表される末端エポキシ基含有重合体を加水分解することにより、一般式(9)において Y^1 、 Y^2 が両方とも水酸基である重合体を得られ、アンモニアを反応させることにより Y^1 、 Y^2 の一方がアミノ基、他方が水酸基の重合体を得られる。

[0095] また、一般式(8)で表される末端エポキシ基含有重合体と一般式(11a)で示される反応試剤Aとを反応させることにより、一般式(9)において Y^1 、 Y^2 の一方が一般式(10a)に示される基で他方が水酸基の重合体を得られる。

[0096] [化22]



[0097] (式(11a)中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 R^3 は $m+1$ 価の炭化水素基を表し、Tは同一または相異なり水酸基、アミノ基を表し、 m は1～10の整数を表す。)

[0098] また、末端エポキシ基含有重合体と一般式(11b)、(11c)で示される反応試剤Bを反応させることにより、一般式(9)において Y^1 、 Y^2 の一方が一般式(10b)または(10c)に示される基で他方が水酸基の重

合体が得られる。

[0099] [化23]



[0100] [化24]



[0101] (式(11b)、(11c)中、 R^3 は $m+1$ 価の炭化水素基を表し、 T は同一または相異なり水酸基、アミノ基を表し、 m は1～10の整数を表す。)

[0102] 一般式(11a)で示される反応試剤Aとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ブタントリオール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン等を挙げることができる。

[0103] 一般式(11b)、(11c)で示される反応試剤Bとしては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノフェノール、ヘキサメチレンイミン、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジエチレントリアミン、 N -(アミノエチル)プロパンジアミン、イミノビスプロピルアミン、スペルミジン、スペルミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン等を挙げることができる。

エポキシ体とアルコール類、アミン類との付加反応は周知であり、通常の方法により容易に反応が可能である。

[0104] 一般式(1)は一般式(9)で示される重合体(1)を原料として、アルキレンオキシドを付加重合することにより製造することができる。アルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。これらの中で、好

ましくは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。より好ましくはプロピレンオキシド、およびエチレンオキシドである。

[0105] 触媒、重合条件などについては、公知のアルキレンオキシドの開環重合方法を利用することができ、例えば、大津隆行著、「改訂高分子合成の化学」、株式会社化学同人、1971年1月、p. 172-180には、種々の単量体を重合してポリオールを得る例が開示されている。開環重合に用いられる触媒としては、上記文献に開示されたように、カチオン重合向けに $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 BF_3 、 $FeCl_3$ のようなルイス酸、アニオン重合向けにアルカリ金属の水酸化物またはアルコキシド、アミン類、ホスファゼン触媒、配位アニオン重合向けにアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩、アルコキシドあるいは、 Al 、 Zn 、 Fe などのアルコキシドを用いることができる。ここで、ホスファゼン触媒としては、例えば、特開平10-77289号公報に開示された化合物、具体的には市販のテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）フォスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムクロリドのアニオンをアルカリ金属のアルコキシドを用いてアルコキシアニオンとしたものなどが利用できる。

[0106] 反応溶媒を使用する場合は、重合体（I）、アルキレンオキシドに対して不活性なものが使用でき、 n -ヘキサン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン等のエーテル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

[0107] 触媒の使用量はホスファゼン触媒以外については原料の重合体（I）の1モルに対して、0.05～5モルが好ましく、より好ましくは0.1～3モルの範囲である。ホスファゼン触媒の使用量は、重合速度、経済性等の点から、重合体（I）の1モルに対して 1×10^{-4} ～ 5×10^{-1} モルが好ましく、より好ましくは 5×10^{-4} ～ 1×10^{-1} モルである。

[0108] 反応温度は通常25～180℃、好ましくは50～150℃とし、反応時間は使用する触媒の量、反応温度、オレフィン類の反応性等の反応条件によ

り変わるが、通常数分～50時間である。

[0109] 一般式(1)で表される末端分岐型共重合体の数平均分子量は、前述の通り一般式(8)で示される重合体(1)の数平均分子量と、重合させるアルキレンオキシドの重量から計算する方法や、NMR(核磁気共鳴)を用いる方法により算出することができる。

[0110] このような末端分岐型共重合体を含む本発明の重合体粒子は、一般式(1)中のAで表されるポリオレフィン鎖部分が、内方向に配向した構造を有し、このポリオレフィン鎖部分が結晶性を有するリジッドな粒子である。

[0111] 本発明の重合体粒子は、ポリオレフィン鎖部分が結晶性を有するため、分散液の乾燥による粒子の取り出し後も再度溶媒等の液体中に分散することが可能である。本発明の重合体粒子は、粒子が含むポリオレフィン鎖部分の融点が80℃以上、好ましくは90℃以上のリジッドな粒子である。

[0112] 特許文献(国際公開第2005/073282号パンフレット)の実施例52、53では、前記末端分岐型共重合体を利用して平均粒子径15nmから20nmのミセルを得る方法が開示されている。ただし、ここで開示されている方法は前記末端分岐型共重合体をトルエン溶解分と不溶分に分画し、前記末端分岐型共重合体のポリエチレン鎖部分が低分子量であるトルエン溶解画分を利用するものである。具体的には、前記末端分岐型共重合体をトルエン存在下で加熱溶解の後、冷却後のスラリー液を濾別し、トルエン溶液からトルエンを留去して乾燥させ、得られた重合体を水と混合して常圧で沸騰させながら攪拌、さらに超音波を用いて攪拌し室温まで冷却するというものである。

[0113] ポリエチレンにおいて分子量と融点には相関があり、低分子量であるほど低い融点を示す。特許文献(国際公開第2005/073282号パンフレット)の実施例52、53においても、トルエン不溶分の融点が100℃以上であるのに対し、溶解分の融点は70℃前後であると記載されている。該特許文献に記載されているミセルを冷却しても、ポリエチレン鎖部分が結晶化した粒子を得ることはできるが、融点が低いため結晶性が不十分となり、

リジッドな粒子を得ることはできない。また加熱により容易にミセルとなり、粒子性を失い崩壊しやすくなるなどの改良すべき点がある。

[0114] これに対し、本発明の重合体粒子は、ポリオレフィン鎖部分の融点が上記の範囲にあるので、結晶性が良好なリジッドな粒子であり、より高温で加熱した場合においても粒子の崩壊が抑制される。

[0115] このため、後述する各種用途における製造工程や使用場面において、粒子の崩壊が抑制されるので、本発明の重合体粒子が有する特性を失うことがなく、製品の歩留まりや製品の品質がより安定する。

[0116] 本発明の重合体粒子は、溶媒等に分散させたとしても、希釈濃度によらず粒子径が一定である。つまり、再分散性および均一な分散粒子径を有することから、液体中に分散しているミセル粒子とは異なるものである。また、本発明の両親媒性重合体粒子はスチレン系、アクリル系等のエマルジョン粒子と異なり、界面活性剤等の添加無しで、又アニオン／カチオン成分の添加無し（中性領域）でも水に高濃度で分散するため pH センシング用途への応用が可能である。

また緩衝溶液中でも使用が可能であるため細胞の損傷を最低限に抑えられバイオイメーキング用途への応用が可能である。

[0117] なお、本発明の重合体粒子の体積 50% 平均粒子径は、1 nm 以上が好ましい。これにより蛍光物質の分散特性を均一化し、重合体粒子自身も溶媒中での分散安定性を得ることができる。また、1000 nm 以下が好ましい。これにより微小領域におけるバイオイメーキングを可能にすることができる。また、細胞内の局所的情報をセンシングする観点やコーティング部材としての透明性の観点から、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 100 nm 以下、さらに好ましくは 30 nm 以下である。フォトクロミック光学部材に使用する場合、光散乱の影響を無くするためには 30 nm 以下であることが必須である。

また、本発明の重合体粒子は両親媒性重合体粒子であるので、粒径が 30 nm 以下であっても粒子同士が凝集しにくい。

[0118] 重合体粒子の粒子径は、動的光散乱式ナノトラック粒度分析計「マイクロトラックUPA-EX150（日機装株式会社製）」にて測定する。具体的には、調製した分散体を適切な濃度になるよう該分析計に滴下し、均一に分散させた後、体積10%、50%、および90%平均粒子径を測定することができる。

その形状は、例えばリンタングステン酸によりネガティブ染色を施した後、透過型電子顕微鏡（TEM）により観察することができる。

[0119] 以下、（b）ある特定の環境要因の変化を感受して蛍光特性が変化する化合物（以下、センサー化合物ともいう）について説明する。

センサー化合物とは、下記に示すような環境要因の変化を感受して、下記に示すような蛍光特性が変化する化合物をいう。環境要因の変化と、蛍光特性の変化に何らかの相関関係があればよい。

環境要因としては、温度、圧力、酸素、金属、pH等が挙げられる。センサーとして機能しうるためには、1種類の環境要因の変化のみを感受し、他の環境要因の変化を感受しないものが好ましい。また、温度変化と圧力変化のみを感受し、他の環境要因の変化を感受しないものも好ましい。

蛍光特性としては、蛍光強度、消光速度、蛍光寿命、蛍光波長シフト等が挙げられる。

センサー化合物としては、例えば、温度感受性蛍光色素、圧力感受性蛍光色素、酸素感受性蛍光色素、金属（金属イオン）感受性蛍光色素、pH（酸、塩基）感受性蛍光色素などの蛍光特性が変化する化合物が挙げられる。

[0120] まず、（b）ある特定の環境要因の変化を感受して蛍光特性が変化する化合物について説明する。

[温度感受性蛍光色素]

本発明で用いる温度感受性蛍光色素としては、温度に対して線形的に蛍光強度が変化する化合物が挙げられる。好ましくは、所定の温度範囲において、0.1%/1℃以上、さらに好ましくは1.0%/1℃以上の蛍光強度変化を示す物が好ましい。好適にはユウロピウム（Eu）、ランタン（La）

、サマリウム (S m)、ガドリニウム (G d)、テルビウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ツリウム (T m)、イットリビウム (Y b)、ルテチウム (L u) から選ばれる希土類元素と β -ジケトンキレート類との錯体化合物、あるいはイリジウム (I r) と芳香族類との錯体化合物が用いられる。この内、ユウロピウムと β -ジケトンキレート類との錯体化合物、イリジウム (I r) と芳香族類との錯体化合物が好ましい。具体的には、トリス (テノイルトリフルオロアセトナート) ユウロピウム (I I I) (E u (I I I) (T T A)₃) またはその誘導体 (水和物等)、トリス (ベンゾイルアセトナート) ユウロピウム (I I I) (E u (I I I) (b a c)₃)、トリス (ジベンゾイルメタナート) ユウロピウム (I I I) (E u (I I I) (d b m)₃)、トリス (ヘキサフルオロアセチルアセトナート) ユウロピウム (I I I) (E u (I I I) (h f a c a c)₃)、トリス (アセチルアセトナート) ユウロピウム (I I I) (E u (I I I) (a c a c)₃)、(1, 10-フェナントロリン) トリス (テノイルトリフルオロアセテート) ユウロピウム (I I I) (E u (I I I) (T T A)₃ P H E N)、トリス (2-フェニルピリジン) イリジウム (I I I) (I r (I I I) (p p y)₃) が挙げられ、特に室温付近での蛍光の収率が高いことなどから、トリス (テノイルトリフルオロアセトナート) ユウロピウム (I I I) (E u (I I I) (T T A)₃) またはその誘導体 (水和物等) が最も好適に用いられる。

[0121] 温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子が濃度差を持って固定化された場合、蛍光強度にばらつきが生じ、温度検出素子として誤差を生じる可能性がある。そのばらつきに対し、リファレンスとして非温度感受性蛍光色素をさらに含有させることにより補正することが出来る。非温度感受性蛍光色素としては、用いる温度感受性蛍光色素の蛍光の波長分布と重ならないことが好ましい。E u 錯体は 300 nm 付近の光で励起した場合、600 nm 付近 (赤色光) に蛍光が見られるが、リファレンスとしては 500 nm 以下 (青～緑色光) に蛍光が見られる蛍光色素が好ましく、フルオレセリンやその誘導体、ローダミン誘導体、シアニン誘導体などが挙げられ、具体的にはフルオレ

セインイソチオシアネート (FITC)、ローダミンB等が挙げられる。

[0122] [圧力感受性蛍光色素]

圧力感受性蛍光色素としては、蛍光が感圧により消光性を示す色素が挙げられる。具体的には、ペリレン、白金ポルフォリン、亜鉛ポルフォリン等の金属ポルフォリン化合物、トリス(テノイルトリフルオロアセトナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(TTA)₃)またはその水和物、トリス(ベンゾイルアセトナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(bac)₃)、トリス(ジベンゾイルメタナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(dbm)₃)、トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(hfacc)₃)、トリス(アセチルアセトナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(acc)₃)、(1, 10-フェナントロリン)トリス(テノイルトリフルオロアセテート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(TTA)₃PHEN)、トリス(2, 2'-ビピリジン)ルテニウム(I I)(Ru(I I)(bpy)₃)、トリス(2, 2'-ビピラジン)ルテニウム(I I)(Ru(I I)(bpz)₃)等のルテニウム(Ru)錯体、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(I I I)(Ir(I I I)(ppy)₃)等のイリジウム(Ir)が挙げられる。

[0123] [酸素感受性蛍光色素]

酸素感受性蛍光色素としては、蛍光が酸素により消光性を示す色素が挙げられる。具体的には白金ポルフォリン、亜鉛ポルフォリン等の金属ポルフォリン化合物、トリス(テノイルトリフルオロアセトナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(TTA)₃)またはその水和物、トリス(ベンゾイルアセトナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(bac)₃)、トリス(ジベンゾイルメタナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(dbm)₃)、トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(hfacc)₃)、トリス(アセチルアセトナート)ユウロピウム(I I I)(Eu(I I I)(acc)₃)、

(1, 10-フェナントロリン) トリス (テノイルトリフルオロアセテート) ユウロピウム (III) ($\text{Eu (III) (TTA)}_3\text{PHEN}$)、トリス (2, 2'-ビピリジン) ルテニウム (II) (Ru (II) (bpy)_3)、トリス (2, 2'-ビピラジン) ルテニウム (II) (Ru (II) (bpy)_3) 等のルテニウム (Ru) 錯体、トリス (2-フェニルピリジン) イリジウム (III) (Ir (III) (ppy)_3) 等のイリジウム (Ir) が挙げられる。

[0124] [金属 (金属イオン) 感受性蛍光色素、金属 (金属イオン) 感受性蛍光タンパク質] 金属感受性蛍光色素としては、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 等の金属イオンと結合することにより蛍光が見られるようになるものであり、代表的な例として、 Ca^{2+} 感受性蛍光色素が挙げられる。 Ca^{2+} 感受性蛍光色素としては、4-(6-アセトメトキシ-2, 7-ジクロロ-3-オキソ-9-キサンチル)-4'-メチル-2, 2'-(エチレンジオキシ) ジアニリン-N, N, N', N'-テトラアセチル酸テトラキス (アセトキシメチル) エステル (Fluo-3, AM)、N-[4-[6-[(アセトキシ) メトキシ] -2, 7-ジフルオロ-3-オキソ-3H-キサンテン-9-イル] -2-[2-[2-[ビス [(アセトキシ) メトキシ] -2-オキソエチル]、(アセトキシ) メチルエステル (Fluo-4, AM)、また金属イオンの量に応じて蛍光強度を変化させる蛍光タンパク質がある。本発明で用いる蛍光タンパク質としては、具体的に、GFP、GFPuv、AcGFP、AcGFP1、HcRed1、DsRed-Monomer、DsRed2、ZsGreen1、ZsGreen1-DR、ZsYellow1、DsRed-Express2、DsRed-Monomer、mCherry、mOrange2、AmCyan、ZsProSensor、tdTomato、mPlum、pHcRed1-DR、DsRed-Express-DR、pTimer Vectors等が挙げられる。

[0125] [pH (酸、塩基) 感受性蛍光色素]

pH感受性蛍光色素としては、pH変化により蛍光強度が変化するものが

挙げられる。具体的には、ピラニン、フルオセリンジアセテート、5（6）-カルボキシフルオレセインジアセテート、5-カルボキシフルオレセインジアセテート、6-カルボキシフルオレセインジアセテート、2', 7'-ビス（カルボキシエチル）-5（6）-カルボキシフルオレセイン・テトラアセトキシメチルエステル等が挙げられる。

[0126] （a）両親媒性重合体と（b）センサー化合物との重量比は特に限定されるものではないが、好ましくは（a）100重量部に対して（b）0.01～100重量部、より好ましくは（a）100重量部に対して（b）1～10重量部である。

（c）リファレンスとなる蛍光物質を用いる場合、その使用量は特に限定されるものではないが、好ましくは（b）100重量部に対して（c）0.001～10重量部、より好ましくは（b）100重量部に対して（c）0.01～1重量部である。

[0127] 次に、（b）ある特定の環境要因の変化を感受して吸光特性が変化する化合物（以下、クロミック物質またはクロミック色素ともいう）について説明する。

吸光特性としては、吸収スペクトル、特定波長に於ける吸光度の強度変化率、特定波長に於ける吸光度の強度変化速度等が挙げられる。

[0128] [フォトクロミック色素]

フォトクロミック色素は特定波長の光照射により、分子構造が可逆的に変化する。それに伴って吸光特性（吸収スペクトル）が変化する。本発明で用いるフォトクロミック色素としては、特定の波長の光に対して吸光特性（吸収スペクトル）が変化する化合物が挙げられる。フォトクロミック色素としては、公知のものを使用することができ、例えば、ナフトピラン（クロメン、スピロピラン、スピロオキサジンおよびチオスピロピラン、ベンゾピラン、スチルベン、アゾベンゼン、チオインジゴ、ビスイミダゾール、スピロジヒドロインドリジン、キニーネ、ペリミジンスピロシクロヘキサジエノン、ビオロゲン、フルギド、フルギミド、ジアリールエテン、ヒドラジン、アニー

ル、アリールジスルフィド、アリールチオスルホネート、スピロペリミジン、トリアリールメタンなどが挙げられる。

[0129] [サーモクロミック色素]

サーモクロミック色素は温度に応じて吸光特性（吸収スペクトル）が変化する。サーモクロミック色素としてはロイコ色素が挙げられ、具体的には、フタリド、フタラン、アシルーロイコメチレン化合物、フルオラン、スピロピラン、クマリンなどが挙げられる。フルオランとしては具体的には、3, 3'-ジメトキシフルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3, 6-ジブトキシフルオラン、3-クロロ-6-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチル-7, 8-ベンゾフルオラン、3, 3'-ビス-(p-ジメチルアミノフェニル)-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオランがある。同様に、フタリドとしては、3, 3', 3''-トリス-(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3, 3'-ビス-(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3, 3'-ビス-(p-ジエチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ)フェニルが挙げられる。

[0130] これらの吸収スペクトルの変化は、分子の酸塩基反応（プロトン化-脱プロトン化）に伴う分子構造変化に起因するものであるため、温度に応じて酸を発生させるプロトン供与剤（「顕色剤」とも呼ばれる）も含み得る。

そのようなプロトン供与剤としては、例えば、フェノール、アゾール、有機酸、有機酸のエステル、有機酸の塩が挙げられる。

フェノールとしては、例えば、フェニルフェノール、ビスフェノールA、クレゾール、レゾルシノール、クロロルシノール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ピロカテコール、ピロガロール、p-クロロフェノール-ホルムアルデヒド縮合物の三量体などが挙げられる。アゾールの

例としては、ベンゾトリアゾール（例えば、5-クロロベンゾトリアゾール、4-ラウリルアミノスルホベンゾトリアゾール、5-ブチルベンゾトリアゾール、ジベンゾトリアゾール、2-オキシベンゾトリアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾトリアゾール）、イミダゾール（例えば、オキシベンズイミダゾール）、テトラゾールなどが挙げられる。

有機酸としては、例えば、芳香族カルボン酸（例えば、サリチル酸、レゾルシル酸、安息香酸）、脂肪族カルボン酸（例えば、ステアリン酸、1, 2-ヒドロキシステアリン酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、ラウリン酸）などが挙げられる。

さらにサーモクロミック色素と顕色剤による反応を制御するため、温度に応じて酸を受容するプロトン受容剤（「減感剤」とも呼ばれる）も含みうる。そのようなプロトン受容剤としては、例えば、多価アルコール、脂肪酸エステル、グリコールエーテル、およびポリエチレングリコール型ノニオン活性剤が挙げられる。

[0131] [その他のクロミック色素]

その他、電気（電圧の印加）により吸光特性が変化するエレクトロクロミック色素、接触する溶媒の種類により吸光特性が変化するソルバトクロミック色素などが挙げられる。

[0132] (a) 両親媒性重合体と (b) クロミック色素との重量比は特に限定されるものではないが、好ましくは (a) 100重量部に対して (b) 0.01～100重量部、より好ましくは (a) 100重量部に対して (b) 1～10重量部である。

[0133] [分散液]

本発明の分散液は前記重合体粒子を分散質に含み、該分散質を水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒に粒子として分散している。

本発明において、分散液とは、前記重合体粒子が分散されてなる分散液であり、

- (1) 前記重合体粒子を製造する際に得られた、該重合体粒子を含む分散液、
- (2) 前記重合体粒子を製造する際に得られた該重合体粒子を含む分散液に、さらに他の分散質や添加剤等を分散または溶解してなる分散液、
- (3) 前記重合体粒子を水や水と親和性を有する有機溶媒に分散させるとともに、他の分散質や添加剤等を分散または溶解してなる分散液、の何れをも含む。

なお、本明細書において、分散液とは水分散液を含むものである。

[0134] 本発明の分散液における前記重合体粒子の含有割合は、全分散液を100質量%としたときに、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは1～40質量%、さらに好ましくは1～20質量%である。

前記重合体粒子の含有割合が上記範囲にあると、分散液の実用性が良好であり、かつ粘度を適正に保つことができ、取り扱いが容易になるため好ましい。

[0135] また、本発明の分散液中の粒子の体積50%平均粒子径は1nm以上1000nm以下が好ましく、好ましくは1nm以上500nm以下、より好ましくは5nm以上50nm以下である。さらに好ましくは10nm以上30nm以下である。

粒子の体積50%平均粒子径は、両親媒性重合体を構成する疎水基の構造及び／又は分子量、親水基の構造及び／又は分子量等を変えることにより調整可能である。例えば、両親媒性重合体が前記末端分岐型共重合体である場合は、末端分岐型共重合体のポリオレフィン部分の構造および末端分岐部分の構造を変えることにより調節可能である。

[0136] なお、本発明における体積50%平均粒子径とは、全体積を100%としたときの累積体積が50%時の粒子の直径をいい、動的光散乱式粒子径分布測定装置やマイクロトラック粒度分布測定装置を使用して測定することができる。

また、その形状は、例えばリントングステン酸によりネガティブ染色を施

した後、透過型電子顕微鏡（TEM）により観察することができる。

[0137] 本発明における分散液は、前記重合体粒子を水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒に分散化することにより得られる。

水については特に制限されず、蒸留水、イオン交換水、市水、工業用水などを使用可能であるが、蒸留水やイオン交換水を使用することが好ましい。

[0138] 水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒としては、水と親和性を有する有機溶媒であって、前記重合体粒子が分散可能なものであれば特に限定されないが、例えばエチレングリコール、テトラエチレングリコール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノンなどが挙げられる。

[0139] 本発明における分散化は、機械的せん断力により前記重合体粒子を水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒に物理的に分散化する方法で行なうことができる。

[0140] 分散化方法としては特に限定されるものではないが、各種の分散化方法を利用することができる。具体的には、前記両親媒性重合体と水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒とセンサー化合物とを混合した後、溶融状態にして高圧ホモジナイザー、高圧ホモミキサー、押出混練機、オートクレーブ等で分散化する方法、高圧で噴射粉砕する方法、細孔より噴霧させる方法が挙げられる。また、前記両親媒性重合体とセンサー化合物を水以外の溶媒に予め溶解した後、水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒を混合して高圧ホモジナイザー、高圧ホモミキサー等により分散化する方法も可能である。この際、両親媒性重合体、センサー化合物の溶解に使用する溶媒は、それらが溶解するのであれば特に限定されないが、トルエン、シクロヘキサンや前記の水と親和性を有する有機溶媒などが挙げられる。水以外の有機溶媒が分散液に混入することが好ましくない場合には、蒸留等の操作により除去することが可能である。

[0141] また、前記両親媒性重合体が水等の分散媒に分散した分散液とセンサー化

合物とを混合し、せん断力をかけることが可能な攪拌機付きのオートクレーブ中、100℃以上、好ましくは120～200℃の温度でせん断力をかけながら加熱攪拌し、前記両親媒性重合体を一旦溶融状態にし、これにセンサー化合物を混合することにより両親媒性重合体粒子にセンサー化合物を含有させ、再分散化させることにより製造することも出来る。

[0142] 上記温度範囲にあると、前記両親媒性重合体が溶融状態にあるため分散化が容易であり、かつ前記両親媒性重合体が加熱により劣化しにくいため好ましい。

[0143] 溶融、センサー化合物の含有、再分散化に要する時間は、分散化温度やその他の分散化条件によっても異なるが、1～300分程度である。

[0144] 上記の攪拌時間では分散化を十分に行うことができ、かつ前記両親媒性重合体が劣化しにくいため好ましい。反応後は、分散液中の温度が100℃以下になるまで、好ましくは60℃以下になるまでせん断力をかけた状態を保つことが好ましい。

[0145] 水への溶解性の低いセンサー化合物を両親媒性重合体粒子に含有させる場合、乾燥により一旦取り出した両親媒性重合体粒子とセンサー化合物をトルエン等の疎水性の溶媒中で溶融混合し、溶媒を除去した後、前記方法で再分散化させることも可能である。

[0146] 本発明に用いる分散液の製造において、先に述べた様に界面活性剤の添加は不可欠ではないが、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤などを共存させても良い。

[0147] アニオン界面活性剤として、例えば、カルボン酸塩、単純アルキル・スルフォネート、変性アルキル・スルフォネート、アルキル・アリル・スルフォネート、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸エステル、硫酸化脂肪酸モノグリセライド、硫酸化アルカノール・アミド、硫酸化エーテル、アルキルリン酸エステル塩、アルキル・ベンゼン・フォスホン酸塩、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物などが挙げられる。

[0148] カチオン界面活性剤として、例えば、単純アミン塩、変性アミン塩、テト

ラルキル第4級アンモニウム塩、変性トリアルキル第4級アンモニウム塩、トリアルキル・ベンジル第4級アンモニウム塩、変性トリアルキル・ベンジル第4級アンモニウム塩、アルキル・ピリジニウム塩、変性アルキル・ピリジニウム塩、アルキル・キノリニウム塩、アルキル・フォスフォニウム塩、アルキル・スルフォニウム塩などが挙げられる。

両性界面活性剤として、例えば、ベタイン、スルフォベタイン、サルフェートベタインなどが挙げられる。

[0149] ノニオン界面活性剤として、例えば、脂肪酸モノグリセリン・エステル、脂肪酸ポリグリコール・エステル、脂肪酸ソルビタン・エステル、脂肪酸蔗糖エステル、脂肪酸アルカノール・アミド、脂肪酸ポリエチレン・グリコール縮合物、脂肪酸アミド・ポリエチレン・グリコール縮合物、脂肪酸アルコール・ポリエチレン・グリコール縮合物、脂肪酸アミン・ポリエチレン・グリコール縮合物、脂肪酸メルカプタン・ポリエチレン・グリコール縮合物、アルキル・フェノール・ポリエチレン・グリコール縮合物、ポリプロピレン・グリコール・ポリエチレン・グリコール縮合物などが挙げられる。

これら界面活性剤は、単独または2種以上を併用することができる。

[0150] 本発明に用いる分散液の製造にあたっては、異物などを除去する目的で、工程中に濾過工程を設けてもよい。このような場合には、たとえば、300メッシュ程度のステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）を設置し、加圧濾過（空気圧0.2MPa）をおこなえばよい。

[0151] 上記の方法で得られる分散液は、各種の酸や塩基、例えば塩酸、硫酸、リン酸などの酸や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどの塩基を添加することによりpHを1から13まで変化させても、凝集、沈殿を起こさない。また、この分散液を常圧下で加熱還流もしくは凍結解凍を繰り返すような、幅広い温度範囲においても凝集、沈殿を起こさない。

[0152] また、上記方法における水と親和性を有する有機溶媒は、該分散質が可溶なものであれば特に限定されないが、例えばエチレングリコール、テトラエチレングリコール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、

メタノール、エタノール、ジメチルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジンなどが挙げられる。分散液中への有機溶媒の混入が好ましくない場合には、該分散質を含有した分散液を調製した後、蒸留等により、前記有機溶媒を除去することが可能である。

[0153] 本発明における分散液は、前記末端分岐型共重合体を 100 質量部としたときに、界面活性剤を 0.001 質量部～20 質量部、好ましくは 0.01 質量部～10 質量部、さらに好ましくは 0.1 質量部～5 質量部含有することができる。

界面活性剤の含有量が上記範囲にあると、分散液の物性が実用面で良好であり、且つ分散液が凝集、沈殿を生じにくいため好ましい。

[0154] 本発明のセンサー化合物又はクロミツク物質含有重合体粒子の固定化方法として、ゾルゲル法によるバインダー中に分散させる方法（製造例 1）、バインダー用樹脂中に分散させる方法（製造例 2）等が挙げられる。

[0155] <製造例 1>

具体的には、以下の工程を含む。

工程（a）：前記センサー化合物又はクロミツク物質含有重合体粒子の存在下で、金属アルコキシドおよび／またはその部分加水分解縮合物のゾルゲル反応を行う。

工程（b）：コーティング膜の製造

[0156] 以下、各工程を順に説明する。

[工程（a）]

工程（a）においては、具体的に、前記センサー化合物又はクロミツク物質含有重合体粒子（A）（以下、成分（A）とする）、金属アルコキシドおよび／またはその部分加水分解縮合物（B）（以下、成分（B）とする）、水および／または水の全部または一部の割合で溶解する溶媒（C）（以下、溶媒（C）とする）を混合して混合組成物を調製するとともに、成分（B）のゾルゲル反応を行う。なお、混合組成物には、金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応を促進させる目的で、ゾルゲル反応用触媒（D）

(以下、触媒 (D) とする) を含んでいてもよい。

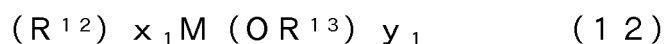
[0157] 混合組成物は、さらに具体的には、成分 (B) または成分 (B) を溶媒 (C) に溶解した溶液に、触媒 (D)、さらに必要に応じて水を添加して攪拌混合して、成分 (B) のゾルーゲル反応を行い、このゾルーゲル反応を継続させながら成分 (A) を添加することにより調製される。成分 (A) は水分散液として添加することができる。

[0158] また、成分 (B) または成分 (B) を前記溶媒 (C) に溶解した溶液に、成分 (A) の水分散液を添加して攪拌混合した後に、触媒 (D)、さらに必要に応じて水を添加して攪拌混合することで調製することもできる。

[0159] また、一般的に機械的強度を高めるには金属酸化物の比率を高めると良いが、コーティング膜厚を厚くするとコーティング膜成膜の際にクラックが生じるなどの不具合が生じることがある。したがって、例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上のコーティング膜を成膜するには前記成分 (A) と前記成分 (B) との重量比は、前記成分 (A) 100 重量部に対して成分 (B) が 10～2500 重量部が好ましく、10～1800 重量部がさらに好ましい。

[0160] [金属アルコキシドおよび／またはその部分加水分解縮合物 (B)]

本発明における金属アルコキシドは、下記式 (12) で表されるものを指す。



[0161] 式 (12) 中、 R^{12} は、水素原子、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基など)、アリール基 (フェニル基、トリル基など)、炭素-炭素二重結合含有有機基 (アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基など)、ハロゲン含有基 (クロロプロピル基、フルオロメチル基などのハロゲン化アルキル基など) などを表す。 R^{13} は、炭素数 1 以上 6 以下、好ましくは炭素数 1 以上 4 以下の低級アルキル基を表す。 x_1 および y_1 は、 $x_1 + y_1 = 4$ かつ、 x_1 は 2 以下となる整数を表す。

[0162] M としては、Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Z

r、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi、希土類金属等が挙げられ、コーティング膜として利用する観点から、Si、Al、Zn、Zr、In、Sn、Ti、Pb、Hfなどゾルーゲル反応で無色の金属酸化物となる金属（アルコキシド）が好ましい。それらの中でも珪素（Si）、アルミニウム（Al）、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）などが好ましく用いられ、それらを組み合わせて使ってもよい。中でも珪素化合物は、比較的安価で入手しやすく、反応が緩やかに進行するため、工業的な利用価値が高い。また、成分（Bは、水および触媒の添加により、ゾルーゲル反応することで、後述する金属酸化物となる化合物であってもよい。

[0163] 具体例を挙げると、テトラメトキシシラン（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、これらに対応するアルコキシアルミニウム、アルコキシジルコニウム、アルコキシチタンが挙げられる。

さらに、これらの金属アルコキシドに加えて、以下1)～4)に示すようなR¹²に各種官能基をもつ金属アルコキシドを使用することもできる。

[0164] 1) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル)トリエトキシシラン、p-アミノフェニルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基とアルコキシシリル基とを有する化合物。

[0165] 2) 3-グリシドキシプロピルプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のグリシジル基とアルコキシシリル基とを有する化合物。

3) 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のチオール基とアルコキシシリル基とを有する化合物。

4) 3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン等のウレイド基とアルコキシシリル基とを有する化合物。

[0166] 本発明において、金属アルコキシドとしては、上記式(12)において、Mが珪素(Si)であるアルコキシシラン、Mがジルコニウム(Zr)であるアルコキシジルコニウム、Mがアルミニウム(Al)であるアルコキシアルミニウムおよびMがチタン(Ti)であるアルコキシチタンが好ましい。

[0167] 金属アルコキシドの部分加水分解縮合物は、これらの1種以上の金属アルコキシドに触媒(D)を用いて部分的に加水分解されたものが、重縮合する

ことにより得られる化合物であり、たとえば金属アルコキシドの部分加水分解重縮合化合物である。

[0168] 本発明において、金属アルコキシドの部分加水分解縮合物としては、アルコキシシランの縮合物、アルコキシジルコニウムの縮合物、アルコキシアルミニウムの縮合物、およびアルコキシチタンの縮合物が好ましい。

[0169] [水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒（C）]

本発明の混合組成物において、溶媒（C）は、成分（B）を、さらに加水分解させる目的で添加される。

[0170] また、溶媒（C）は、末端分岐型共重合体を用いて水分散液を得るときに使用する溶媒と、該水分散液、成分（B）および後述する触媒（D）を混合するときに使用する溶媒の両方を含む。

水については特に制限されず、蒸留水、イオン交換水、市水、工業用水などを使用可能であるが、蒸留水やイオン交換水を使用することが好ましい。

[0171] 水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒としては、水と親和性を有する有機溶媒であって、末端分岐型共重合体が分散可能なものであれば特に限定されないが、例えばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-メトキシエタノール（メチルセルソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセルソルブ）、酢酸エチルなどが挙げられる。中でも、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンは、水との親和性が高いため、好ましい。

[0172] また、金属アルコキシド類の加水分解重縮合時の好ましい反応温度は、1

℃以上100℃以下であり、より好ましくは20℃以上60℃以下であり、反応時間は10分以上72時間以下であり、より好ましくは1時間以上24時間以下である。

[0173] [ゾルーゲル反应用触媒 (D)]

本発明で用いる混合組成物において、金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応における反応を促進させる目的で、以下に示すような加水分解・重縮合反応の触媒となりうるものを含んでいてもよい。

[0174] 金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応の触媒として使用されるものは、「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作製技術」（平島碩著、株式会社総合技術センター、29頁）や「ゾルーゲル法の科学」（作花済夫著、アグネ承風社、154頁）等に記載されている一般的なゾルーゲル反応で用いられる触媒である。

[0175] 触媒 (D) としては、酸触媒、アルカリ触媒、有機スズ化合物、チタニウムテトライソプロポキシド、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラキスアセチルアセトナート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリスエチルアセトナート、トリメトキシボランなどの金属アルコキシド等が挙げられる。

[0176] これら触媒の中でも、酸触媒、アルカリ触媒が好適に使用される。具体的には、酸触媒では塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、蔞酸、酒石酸、トルエンスルホン酸等の無機および有機酸類、アルカリ触媒では、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、モルホリン、ピリジン、ピペリジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N(2-アミノエチル)-3-アミ

ノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン類などが挙げられる。

[0177] 反応性の観点から、比較的穏やかに反応が進行する塩酸、硝酸等、酸触媒を使用することが好ましい。好ましい触媒の使用量は、前記成分（B）の金属アルコキシド1モルに対して0.001モル以上0.05モル以下、好ましくは0.001モル以上0.04モル以下、さらに好ましくは0.001モル以上0.03モル以下の程度である。

[0178] 混合組成物は、例えば、触媒（D）の存在下、溶媒（C）を除去しないでゾルーゲル反応させることによって得られるゾルーゲル反応物の形態で使用する事ができる。

[0179] [工程（b）]

工程（b）においては、前記工程（a）において得られた反応溶液（混合組成物）を塗布、乾燥してコーティング膜等の有機無機複合体を得る。

重合体粒子および金属酸化物を含有する有機無機複合体は、例えば、基材に反応溶液（混合組成物）を塗布した後、所定時間加熱して溶媒（C）を除去し、ゾルーゲル反応を完結させることによって得られるゾルーゲル反応物の形態で得ることができる。あるいは、前記溶媒（C）を除去しないで、さらにゾルーゲル反応させることによって得られるゾルーゲル反応物を、基材に塗布後所定時間加熱して溶媒（C）を除去し、該混合組成物におけるゾルーゲル反応を完結させることによって得られるゾルーゲル反応物の形態で得ることもできる。

なお、ゾルーゲル反応が完結した状態とは、理想的には全てがM-O-Mの結合を形成した状態であるが、一部アルコキシ基（M-OR²）、M-OH基を残すものの、固体（ゲル）の状態に移行した状態を含むものである。

[0180] つまり、混合組成物（反応溶液）を加熱乾燥することによりゾルーゲル反応が完結し、成分（B）より金属酸化物が得られ、この金属酸化物を主とするマトリックスが形成される。コーティング膜は、このマトリックス中に、センサー化合物又はクロミック物質含有重合体粒子（A）が分散した構造となる。

[0181] このゾルーゲル反応物における金属酸化物は、有機無機複合体中において連続したマトリックス構造体となる。金属酸化物は、上記のとおり特に制限されるものではないが、コーティング膜として、機械的特性などを向上させるという観点からは、金属酸化物は連続したマトリックス構造体となる方法が好ましい。そのような金属酸化物の構造体は、金属アルコキシドを加水分解及び重縮合させる、すなわちゾルーゲル反応により得られる。

[0182] 多孔質支持体と膜状の複合体の製造方法としては、多孔質支持体を本発明の混合組成物中に浸漬し、多孔質支持体を所定温度で保持して乾燥する方法を例示することができる。

[0183] 本発明に用いられる多孔質支持体としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等のセラミックス、ステンレス、アルミニウム等の金属、紙、樹脂等の多孔質体を挙げることができる。

ゾルーゲル反応を完結させるための加熱温度は室温以上300℃以下であり、より好ましくは80℃以上200℃以下である。反応時間は10分以上72時間以下であり、より好ましくは1時間以上24時間以下である。

[0184] <製造例2>

製造例2は、センサー化合物又はクロミック物質含有重合体粒子(A)をバインダー用樹脂中に分散させる例である。分散させる方法は、特に限定されないが、例えば、センサー化合物又はクロミック物質含有重合体粒子(A)の水分散液を水溶性バインダー樹脂の水溶液または造膜性バインダー樹脂粒子の水分散液(エマルジョン)と混合し加熱乾燥させる方法、センサー化合物又はクロミック物質含有重合体粒子(A)の水分散液を凍結乾燥、噴霧乾燥(スプレードライ)などの方法により水分を揮発させ粉体として回収後、有機溶剤に溶解させたバインダー樹脂(ワニス)やバインダー樹脂前駆体モノマーに再分散させ加熱乾燥させ、必要に応じて硬化処理をする方法等が挙げられる。

以下、バインダー用樹脂について説明する。

[0185] 本実施形態で使用するバインダー用樹脂に特に制限はない。例えば、加

熱により硬化する熱硬化性樹脂、紫外線等の光の照射により硬化する光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、水溶性樹脂が挙げられる。なかでも造膜性を有するポリオレフィン系、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系、ポリスチレン系、ポリウレタン系、ポリビニルアルコール系、ポリビニルアセタール系のポリマーが好ましい。

[0186] 熱硬化性樹脂及び光硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア・メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリチオウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アリルジグリコールカーボネート樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂等が挙げられる。

[0187] エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジルアミン型、環状脂肪族型、ノボラック型、ナフタレン型、ジシクロペンタジエン型等の各種のエポキシ樹脂が挙げられる。不飽和ポリエステル樹脂としては、オルソフタル酸系、イソフタル酸系、テレフタル酸系、脂環式不飽和酸系、脂肪式飽和酸系、ビスフェノール系、含ハロゲン酸系、含ハロゲンビスフェノール系の各種の不飽和ポリエステル樹脂が挙げられる。フェノール樹脂としては、レゾール型、ノボラック型等のフェノール樹脂が挙げられる。

[0188] 熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合体樹脂、スチレン系ブロックコポリマー樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂（PVA）、ポリビニルアセタール樹脂（PVB）、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリサルホン樹脂、非晶アリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、液晶ポリマー樹脂、ポリアミドイミド樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、シンジオ系ポリスチレン樹脂等が挙げられる。

- [0189] ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、 α -オレフィンコポリマー樹脂、ポリブテン-1樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、環状オレフィン系重合体樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン・メタクリル酸共重合体樹脂、アイオノマー等が挙げられる。
- [0190] ポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12等が挙げられる。
- [0191] 熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンサクシネート樹脂、ポリ乳酸樹脂等が挙げられる。
- [0192] フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、パーフルオロアルコキシアリカン樹脂、パーフルオロエチレンプロペナコポリマー樹脂、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂、エチレン・クロロトリフルオロエチレンコポリマー樹脂、テトラフルオロエチレン・パーフルオロジオキソールコポリマー樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂等が挙げられる。
- [0193] 水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレングリコール（PEG）およびその誘導体等が挙げられる。
- [0194] 造膜性を有するポリオレフィン系、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系、ポリスチレン系、ポリウレタン系の樹脂（水性エマルジョン）としては、粒子径10～300 μ mのポリマー粒子であり、乾燥後、室温または100℃以下の加熱により透明な塗膜を形成するものが好ましい。
- [0195] センサー化合物又はクロミック物質含有重合体粒子（A）とバインダー用樹脂との重量比は特に限定されるものではないが、好ましくは（A）100重量部に対してバインダー用樹脂が10～2500重量部が好ましく、10～1800重量部がさらに好ましい。
- [0196] 樹脂板、フィルム、コーティング膜の製造方法は、目的とする用途、基材の種類さらに形状等に応じて、ディップコート、スピンコート、スプレーコ

ート、流下塗布、ブレードコート、バーコート、ダイコート、その他の適宜な方法を用いることができる。基材は金属、ガラス、セラミックス、ポリマーなどの成形物、シート、フィルムなどの他、多孔質支持体を用いることができる。

[0197] <用途>

本発明の重合体粒子、水分散液、混合組成物、有機無機複合体、温度センサー、圧力センサー、酸素センサー、金属センサー、pHセンサー等のセンサー、光ファイバー型温度検出素子、温度感受性塗料、温度感受性フィルム、細胞内温度計測用プローブおよびバイオイメーシング用蛍光プローブとして利用することが出来る。また、医療、半導体、食品、航空、船舶、自動車などの幅広い分野において温度検出用部材、酸素検出部材、イオン濃度検出部材として好適に用いることができる。また、フォトクロミック性眼鏡レンズ、調光材料、表示材料、インク材料、光記録材料、光スイッチ等のクロミック物品、特にフォトクロミック光学物品に好適に用いることができる。

[0198] 本発明では、前記した体積50%平均粒子径が小さい両親媒性重合体粒子中にセンサー化合物としての蛍光物質を含有させることにより、その分散特性が均一化すると考えられる。そして驚くべきことに、センサー化合物が、両親媒性重合体に含有された状態であっても、ある特定の環境要因の変化（例えば温度変化）と蛍光特性（例えば蛍光強度）との間に相関関係が見られ、その相関関係は他の要因（例えばpH、イオン強度）の変化の影響を極めて受けにくいのである。また、蛍光特性の可逆性も良好である。

従って、本発明のセンサー化合物含有重合体粒子は、前記の通り、微小領域でも精度良く温度検出を行う素子、水系環境下で安定なバイオイメーシング用蛍光プローブ、各種センサー（圧力、酸素、金属、pH等）等に応用することが可能である。

[0199] また、前記した体積50%平均粒子径が小さい両親媒性重合体粒子中にフォトクロミック色素を含有させることにより、マトリックス樹脂への分散性が改善されるとともに、マトリックス樹脂からの化学的、物理的影響を受け

にくくなるため、光照射にともなう化学構造変化、その化学構造変化に伴う吸収特性変化の可逆性が極めて良好となる。

従って、本発明の各種クロミック材料（フォトクロミック材料、サーモクロミック材料等）は、眼鏡レンズ、調光材料、表示材料、インク材料、光記録材料、光スイッチ、センサー材料に応用することが可能である。

[0200] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。

実施例

[0201] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0202] <末端分岐型共重合体の合成例>

数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）および分子量分布（ M_w/M_n ）はGPCを用い、本文中に記載した方法で測定した。また、融点（ T_m ）はDSC（示差走査熱量測定）を用い、測定して得られたピークトップ温度を採用した。なお、測定条件によりポリアルキレングリコール部分の融点も確認されるが、ここでは特に断りのない場合ポリオレフィン部分の融点のことを指す。 $^1\text{H-NMR}$ については、測定サンプル管中で重合体を、ロック溶媒と溶媒を兼ねた重水素化-1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに完全に溶解させた後、 120°C において測定した。ケミカルシフトは、重水素化-1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンのピークを 5.92 ppm として、他のピークのケミカルシフト値を決定した。分散液中の粒子の粒子径はマイクロトラックUPA（HONEYWELL社製）にて、体積50%平均粒子径を測定した。分散液中の粒子の形状観察は、試料を200倍から500倍に希釈し、リンタングステン酸によりネガティブ染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM/日立製作所社製H-7650）で 100 kV の条件にて行った。

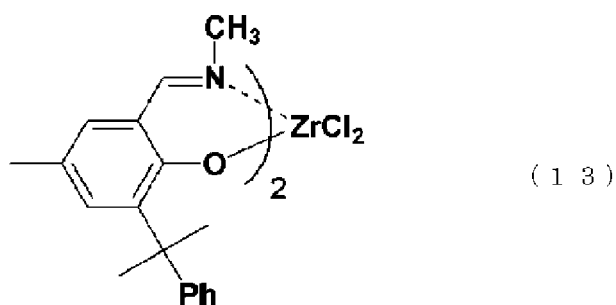
[0203] [合成例1]

（末端分岐型共重合体（T）の合成）

以下の手順（例えば、特開２００６－１３１８７０号公報の合成例２参照）に従って、末端エポキシ基含有エチレン重合体（Ｅ）を合成した。

[0204] 十分に窒素置換した内容積２０００ｍｌのステンレス製オートクレーブに、室温でヘプタン１０００ｍｌを装入し、１５０℃に昇温した。続いてオートクレーブ内をエチレンで３０ｋｇ／ｃｍ^２Ｇ加圧し、温度を維持した。ＭＭＡＯ（東ソーファインケム社製）のヘキサン溶液（アルミニウム原子換算１．００ｍｍｏｌ／ｍｌ）０．５ｍｌ（０．５ｍｍｏｌ）を圧入し、次いで下記一般式（１３）の化合物のトルエン溶液（０．０００２ｍｍｏｌ／ｍｌ）０．５ｍｌ（０．０００１ｍｍｏｌ）を圧入し、重合を開始した。エチレンガス雰囲気下、１５０℃で３０分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む３リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、８０℃にて１０時間減圧乾燥し、片末端二重結合含有エチレン系重合体（Ｐ）を得た。

[0205] [化25]



[0206] ５００ｍｌセパラブルフラスコに上記片末端二重結合含有エチレン系重合体（Ｐ）１００ｇ（ M_n ８５０として、ビニル基１０８ｍｍｏｌ）、トルエン３００ｇ、 Na_2WO_4 ０．８５ｇ（２．６ｍｍｏｌ）、 $CH_3(nC_8H_{17})_3NHSO_4$ ０．６０ｇ（１．３ｍｍｏｌ）、およびリン酸０．１１ｇ（１．３ｍｍｏｌ）を仕込み、攪拌しながら３０分間加熱還流し、重合物を完全に溶融させた。内温を９０℃にした後、３０％過酸化水素水３７ｇ（３２６ｍｍｏｌ）を３時間かけて滴下した後、内温９０～９２℃で３時間攪拌した。

。その後、90℃に保ったまま25%チオ硫酸ナトリウム水溶液34.4g (54.4 mmol) を添加して30分攪拌し、過酸化物試験紙で反応系内の過酸化物が完全に分解されたことを確認した。次いで、内温90℃でジオキサン200gを加え、生成物を晶析させ、固体をろ取りジオキサンで洗浄した。得られた固体を室温下、50%メタノール水溶液中で攪拌、固体をろ取りメタノールで洗浄した。更に当該固体をメタノール400g中で攪拌して、ろ取りメタノールで洗浄した。室温、1~2hPaの減圧下乾燥させることにより、末端エポキシ基含有エチレン重合体(E)の白色固体96.3gを得た(収率99%、オレフィン転化率100%)。

[0207] 得られた末端エポキシ基含有エチレン重合体(E)は、 $M_w = 2058$ 、 $M_n = 1118$ 、 $M_w/M_n = 1.84$ (GPC)であった(末端エポキシ基含有率: 90mol%、 $^1H-NMR: \delta$ (CDCl₃) 0.88 (t, 3H, $J = 6.92$ Hz), 1.18–1.66 (m), 2.38 (dd, 1H, $J = 2.64, 5.28$ Hz), 2.66 (dd, 1H, $J = 4.29, 5.28$ Hz), 2.80–2.87 (m, 1H)、融点(T_m) 121℃)。

[0208] 1000mLフラスコに、末端エポキシ基含有エチレン重合体(E)84重量部、ジエタノールアミン39.4重量部、トルエン150重量部を仕込み、150℃にて4時間攪拌した。その後、冷却しながらアセトンを加え、反応生成物を析出させ、固体を濾取した。得られた固体をアセトン水溶液で1回、更にアセトンで3回攪拌洗浄した後、固体を濾取した。その後、室温にて減圧下乾燥させることにより、重合体(I) ($M_n = 1223$ 、一般式(9)においてA:エチレンの重合により形成される基($M_n = 1075$)、 $R^1 = R^2 =$ 水素原子、 Y^1 、 Y^2 の一方が水酸基、他方がビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基)を得た($^1H-NMR: \delta$ (CDCl₃) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.95–1.92 (m), 2.38–2.85 (m, 6H), 3.54–3.71 (m, 5H)、融点(T_m) 121℃)。

- [0209] 窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた500mLフラスコに、重合体(I)20.0重量部、トルエン100重量部を仕込み、攪拌しながら125℃のオイルバスで加熱し、固体を完全に溶解した。90℃まで冷却後、予め5.0重量部の水に溶解した0.323重量部の85%KOHをフラスコに加え、還流条件で2時間混合した。その後、フラスコ内温度を120℃まで徐々に上げながら、水及びトルエンを留去した。さらに、フラスコ内にわずかな窒素を供給しながらフラスコ内を減圧とし、さらに内温を150℃まで昇温後、4時間保ち、フラスコ内の水及びトルエンをさらに留去した。室温まで冷却後、フラスコ内で凝固した固体を砕き、取り出した。
- [0210] 加熱装置、攪拌装置、温度計、圧力計、安全弁を備えたステンレス製1.5L加圧反応器に、得られた固体のうち18.0重量部及び脱水トルエン200重量部を仕込み、気相を窒素に置換した後、攪拌しながら130℃まで昇温した。30分後、エチレンオキシド18.0重量部を加え、さらに5時間、130℃で保った後、室温まで冷却し、反応物を得た。得られた反応物より溶媒を乾燥して除き、ポリオレフィン系末端分岐型共重合体(T)($M_n=2446$ 、一般式(1)においてA:エチレンの重合により形成される基($M_n=1075$)、 $R^1=R^2$ =水素原子、 X^1 、 X^2 の一方が一般式(6)で示される基(X^{11} =ポリエチレングリコール基)、他方が一般式(5)で示される基($Q^1=Q^2$ =エチレン基、 $X^9=X^{10}$ =ポリエチレングリコール基))を得た(^1H-NMR : δ ($C_2D_2Cl_4$) 0.88(3H, t, $J=6.8Hz$), 1.06–1.50(m), 2.80–3.20(m), 3.33–3.72(m)、融点(T_m) 27℃(ポリエチレングリコール)、118℃)。

[0211] [実施例1]

(温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の調整-1)

前記合成で得られたポリオレフィン系末端分岐型共重合体(T)10重量部と温度感受性蛍光色素であるトリス(テノイルトリフルオロアセトナート)ユウロピウム(III)(Eu(III)(TTA)₃)をそれぞれ0.1

重量部、1重量部、2重量部、3重量部、5重量部（実施例1-1～実施例1-5）とし、蒸留水40重量部を100mlのオートクレーブに装入し、135℃、800rpmの速度で30分間加熱攪拌の後、攪拌を保ったまま室温まで冷却した。得られた分散系の体積50%平均粒子径は0.018μmであった（体積10%平均粒子径0.014μm、体積90%平均粒子径0.022μm）。得られた分散系の透過型電子顕微鏡観察結果から測定した粒子径は0.015-0.030μmであった。各組成比については表1に載せた。

[0212] [実施例2]

（温度感受性蛍光色素／非温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の調整-2）

温度感受性蛍光色素であるトリス（テノイルトリフルオロアセトナート）ユウロピウム（III）（Eu（III）（TTA）₃）をそれぞれ0.1重量部、1重量部、2重量部、3重量部、5重量部（実施例2-1～実施例2-5）とし、非温度感受性蛍光色素であるフルオレセインイソチオシアネート（FITC）0.01重量部を加える以外同様の方法で、Eu-TTA／FITC含有ポリオレフィン系末端分岐型共重合体水分散液を得た。各組成比については表1に載せた。

[0213] [比較例1]

（温度感受性蛍光色素含有水分散液の調整-1）

温度感受性蛍光色素であるトリス（テノイルトリフルオロアセトナート）ユウロピウム（III）（Eu（III）（TTA）₃）をそれぞれ0.1重量部、1重量部、2重量部、3重量部、5重量部（比較例1-1～比較例1-5）とし、蒸留水40重量部を10mlのオートクレーブに装入し、135℃、800rpmの速度で30分間加熱攪拌し、Eu-TTA水溶液を調整した。各組成比については表1に載せた。

[0214] [比較例2]

（温度感受性蛍光色素／非温度感受性蛍光色素含有水分散液の調整-2）

温度感受性蛍光色素であるトリス（テノイルトリフルオロアセトナート）ユウロピウム（ $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ ）をそれぞれ0.1重量部、1重量部、2重量部、3重量部、5重量部（比較例2-1～比較例2-5）とし、非温度感受性蛍光色素であるフルオレセインイソチオシアネート（FITC）0.01重量部を加える以外同様の方法で、 Eu-TTA/FITC 含有水溶液を調製した。各組成比については表1に載せた。

[0215] 実施例1～実施例2、比較例1～比較例2で得られた水分散液を用いて、以下の評価を行った。結果は表1に載せた。単位は重量部である。

（1）水分散安定性

水分散液を静置し、以下の基準で蛍光色素の水への分散安定性を調べた。

○：蛍光色素が完全に溶解し、濁り等が見られない。

△：24時間経過後に蛍光色素の沈殿物が観察される。

×：蛍光色素が完全に溶解せず、沈殿物が見られる。

[0216] [表1]

表1		ポリオレフィン系末端分岐型共重合体(T)	Eu-TTA	FITC	蒸留水	蛍光色素の分散安定性
実施例 1	1	10	0.1	—	40	○
	2	10	1	—	40	○
	3	10	2	—	40	○
	4	10	3	—	40	○
	5	10	5	—	40	○
実施例 2	1	10	0.1	0.01	40	○
	2	10	1	0.01	40	○
	3	10	2	0.01	40	○
	4	10	3	0.01	40	○
	5	10	5	0.01	40	○
比較例 1	1	—	0.1	—	40	△
	2	—	1	—	40	△
	3	—	2	—	40	×
	4	—	3	—	40	×
	5	—	5	—	40	×
比較例2	1	—	0.1	0.01	40	×
	2	—	1	0.01	40	×
	3	—	2	0.01	40	×
	4	—	3	0.01	40	×
	5	—	5	0.01	40	×

[0217] 実施例1で得られた温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液、実施例2で得られた温度感受性蛍光色素／非温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液を用い、以下の蛍光特性について評価を行った。

[0218] （2-1）蛍光強度変化率

温度を15℃～60℃まで変えながら、蛍光分光光度計「F-2700（日立ハイテック社製）」を用い、励起波長396nmで観察されるEu（I

II) (TTA)₃の蛍光のピーク波長(614 nm)に於ける蛍光強度の変化率を求めた。

その結果、全ての組成比において2%/℃以上の変化率が得られた。

図1に、実施例2-1で得られた温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の、励起波長396 nmで観察される、Eu(III)(TTA)₃の蛍光強度の温度に対する変化を示した。図1中、蛍光強度が高い順に15℃、20℃、30℃、40℃、50℃、60℃における蛍光スペクトルを示す。

図2に、実施例2-1で得られた温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の、励起波長396 nmで観察される、Eu(III)(TTA)₃の蛍光のピーク波長(614 nm)に於ける蛍光強度の温度に対する変化率を示した。

[0219] 実施例2で得られた温度感受性蛍光色素／非温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液について、励起波長495 nmで観察されるFITCの蛍光のピーク波長(520 nm)に置ける蛍光強度を調べた結果、蛍光強度の変化は見られなかった。

図3に、実施例2-1で得られた温度感受性蛍光色素／非温度感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液の、励起波長495 nmで観察される、FITCの蛍光強度の温度(15℃、20℃、30℃、40℃、50℃、60℃)に対する変化を示した。

[0220] (2-2) 蛍光強度変化可逆性

温度を25℃から40℃へ、次に40℃から25℃へと繰り返し10回変化させ、Eu(III)(TTA)₃の蛍光強度変化と可逆性を評価した。全ての組成比において蛍光強度は降温、昇温に伴って可逆的に変化し、10回以上温冷を繰り返しても安定であった。

[0221] (2-3) pH安定性

pH4からpH10のリン酸緩衝液を調製し、各pHでのEu(III)(TTA)₃の蛍光強度を測定した。全ての組成比において614 nmに於け

る蛍光強度は一定の値を示した。

[0222] (2-4) イオン強度安定性

0から500mMのKClを含むpH7のリン酸緩衝液を調製し、それぞれのイオン強度でのEu(III)(TTA)₃の蛍光強度を測定した。いずれの条件下においても、614nmに於ける蛍光強度は一定の値を示した。

[0223] [実施例3]

(温度感受性蛍光色素の固定化-1)

テトラメトキシシラン(TMOS)10重量部にメタノール15重量部を添加し、室温で攪拌し、1M稀酸水溶液をさらに2.6重量部滴下した後、室温で30分攪拌し、TMOSの脱水縮合物を得た。さらに実施例1で得られたポリオレフィン系末端分岐型共重合体(T)10重量部と温度感受性蛍光色素であるトリス(テノイルトリフルオロアセトナート)ユウロピウム(III)(Eu(III)(TTA)₃)3重量部を含む水分散体(固形分24.5重量%)を42.9重量部滴下し、室温で攪拌し、ポリオレフィン系末端分岐型共重合体/Eu(III)(TTA)₃/TMOS脱水縮合物溶液を調製した(ポリオレフィン系末端分岐型共重合体/Eu(III)(TTA)₃/シリカ:SiO₂換算の重量比が54.4/16.3/29.3)。

[0224] [実施例4]

(温度感受性蛍光色素の固定化-2)

テトラメトキシシラン(TMOS)10重量部にメタノール15重量部を添加し、室温で攪拌し、1M稀酸水溶液をさらに2.6重量部滴下した後、室温で30分攪拌し、TMOSの脱水縮合物を得た。さらに実施例2で得られたポリオレフィン系末端分岐型共重合体(T)10重量部と温度感受性蛍光色素であるトリス(テノイルトリフルオロアセトナート)ユウロピウム(III)(Eu(III)(TTA)₃)3重量部、非温度感受性蛍光色素であるフルオレseinイソチオシアネート(FITC)0.01重量部を含む水性分散体(固形分24.5重量%)を42.9重量部滴下し、室温で攪拌し、ポリオレフィン系末端分岐型共重合体/Eu(III)(TTA)₃/F

I T C / T M O S 脱水縮合物溶液を調製した（ポリオレフィン系末端分岐型共重合体／E u (I I I) (T T A) ₃ / F I T C / シリカ : S i O ₂ 換算の重量比が 5 4 . 4 / 1 6 . 3 / 0 . 0 5 / 1 9 . 3) 。

[0225] [比較例 3]

(温度感受性蛍光色素の固定化－3)

疎水性重合体であるポリメチルメタクリレート (P M M A) 1 0 重量部にアセトン 3 0 重量部を加えて溶解させた。E u (I I I) (T T A) ₃ の 3 重量部をアセトンに溶解させ、P M M A アセトン溶液と混合し、P M M A / E u (I I I) (T T A) ₃ の溶液を調整した。

[0226] [比較例 4]

(温度感受性蛍光色素の固定化－4)

P M M A 1 0 重量部にアセトン 3 0 重量部を加えて溶解させた。E u (I I I) (T T A) ₃ の 3 重量部、F I T C 0 . 0 1 重量部をアセトンに溶解させ、P M M A アセトン溶液と混合し、P M M A / F I T C / E u (I I I) (T T A) ₃ の溶液を調整した。

[0227] 実施例 3 ～ 4 、 比較例 3 ～ 4 で得られた溶液を石英ガラス上に 2 0 0 0 r p m × 1 0 s e c の条件でスピンコートし、さらに 1 0 0 ° C で 3 0 分熱風乾燥機中で乾燥し、薄膜を得た。

得られた薄膜について以下の評価を行った。

[0228] (3) 剥離性

通常の基盤目テープ剥離性試験を行った。その結果、実施例 3 ～ 4 で得られた薄膜は全く剥離が観察されなかったが、比較例 3 ～ 4 で得られた薄膜は完全に剥離した。

[0229] (4) 蛍光強度

実施例 3 ～ 4 、 比較例 3 ～ 4 で得られた薄膜を暗所にて、U V 照射装置 (3 6 5 n m) を照射し、発光強度を目視で観察した。その結果、いずれも E u (I I I) (T T A) ₃ の蛍光のピーク波長 (6 1 4 n m) に対応する赤色の蛍光が観察されたが、明らかに実施例 3 ～ 4 に比べ比較例 3 ～ 4 の蛍光強

度は弱いことが分かった。比較例 3～4 の PMMA に混合された蛍光色素が凝集し濃度消光を起こしていることが推察された。ミツワフロンテック社製蛍光強度測定装置（紫外光源：LED 365 D-S）を用い、実施例 3 で得られた薄膜の全波長に於ける蛍光強度値の変化を調べた所、明らかに温度に応じて蛍光強度が変化することが確認出来た。

[0230] [実施例 5]

（酸素感受性蛍光色素含有水分散液の調整－1）

前記合成で得られたポリオレフィン系末端分岐型共重合体（T）10重量部と酸素感受性蛍光色素であるトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）（Ir（ppy）₃）0.1重量部、蒸留水40重量部を100mlのオートクレーブに装入し、135℃、800rpmの速度で30分間加熱攪拌の後、攪拌を保ったまま室温まで冷却した。得られた分散液を7000rpmで30分間遠心分離を行い、Ir（ppy）₃含有ポリオレフィン系末端分岐型共重合体水分散液を得た。得られた分散液の体積50%平均粒子径は0.017μmであった（体積10%平均粒子径0.013μm、体積90%平均粒子径0.022μm）。得られた分散系の透過型電子顕微鏡観察結果から測定した粒子径は0.015～0.030μmであった。また、空気及び窒素を交互に繰り返し水分散液中に吹き込み、376nm励起による蛍光強度を測定した。その結果、可逆的に蛍光強度が変化することが確かめられた（図4）。

[0231] [比較例 5]

（酸素感受性蛍光色素含有水分散液の調整－2）

トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）（Ir（ppy）₃）0.1重量部、蒸留水40重量部を100mlのオートクレーブに装入し、135℃、800rpmの速度で30分間加熱攪拌の後、攪拌を保ったまま室温まで冷却した。分散状態を確認したところ、Ir（ppy）₃は水に溶解又は均一分散せずに、溶液中に浮遊あるいは沈殿していた。

[0232] 実施例 5 の水分散液の蛍光強度を測定したところ、波長500nm～57

0 nm 付近の蛍光強度が強すぎるため測定範囲外となった。そこで、実施例 5 の水分散液を 10 倍に水で希釈し、同様に測定した（実施例 5 の 10 倍水希釈）。参考例として、Ir (ppy)₃ を 0.1 重量部、THF 40 重量部に溶解させた溶液の 376 nm 励起による蛍光強度を測定した。結果を図 5 に示した。

実施例 5 の酸素感受性蛍光色素含有共重合体粒子含有水分散液は、Ir (ppy)₃ を THF に溶解させた参考例に対して 10 倍以上の強度の蛍光強度を示した（図 5）。

[0233] [実施例 6]

（pH 感受性蛍光色素含有水分散液の調整－1）

前記合成で得られたポリオレフィン系末端分岐型共重合体（T）10 重量部とイオン感受性蛍光色素であるピラニン 0.1 重量部、蒸留水 40 重量部を 100 ml のオートクレーブに装入し、135℃、800 rpm の速度で 30 分間加熱攪拌の後、攪拌を保ったまま室温まで冷却し、ピラニン含有ポリオレフィン系末端分岐型共重合体水分散液を得た。得られた分散液の体積 50% 平均粒子径は 0.016 μm であった（体積 10% 平均粒子径 0.012 μm、体積 90% 平均粒子径 0.022 μm）。得られた分散系の透過型電子顕微鏡観察結果から測定した粒子径は 0.015～0.030 μm であった。

[0234] 実施例 6 で得られたピラニン含有共重合体粒子含有水分散液、ピラニンを 0.1 重量部、蒸留水 40 重量部に溶解させた溶液に対し、0.1 N 塩酸水と 0.1 N 水酸化カリウム水により溶液中の pH を 3.1～11.3 の範囲で調整した。まず、365 nm 励起による蛍光スペクトルを測定した。ピラニン含有共重合体粒子含有水分散液、ピラニン水溶液共に、塩基性領域では緑色（蛍光ピーク：510 nm）、酸性領域では青色（蛍光ピーク：420 nm）の蛍光を示した。

pH 変化に伴う 420 nm の蛍光強度の変化を図 6 に示した。ピラニン含有共重合体粒子含有水分散液は pH 7（中性）付近で急激に変化し、ピラニ

ン水溶液に比べ pH に対する応答性が明確であった。また、蛍光強度も高い（図 6）。

pH 3.1 から 11.3 におけるピラニン含有共重合体粒子含有水分散液の蛍光波長 510 nm における励起スペクトルを測定し、その結果を図 7 に示した。510 nm における蛍光強度は 415 nm の光で励起した場合 pH に因らずほぼ一定の値を示すこと、また 451 nm の光で励起した場合 pH の値に応じて変化することがわかった。つまり双方の励起光での蛍光強度比（451 nm / 415 nm）の変化量はピラニンの脱プロトン化した割合に比例し、この値を pH に対してプロットすれば酸性 / 塩基性を判断する検量線となる。

同様にピラニン水溶液について蛍光強度比（励起波長 451 nm / 励起波長 415 nm）の変化量を求め、プロットした（図 8）。ピラニン含有共重合体粒子含有水分散液はピラニン水溶液に比べ、pH 7 付近で急激に蛍光強度比が変化するため、酸性 / 塩基性を明確に判断する場合に非常に有効であった。

[0235] [実施例 7]

（フォトクロミック色素含有水分散液の調整－1）

前記合成で得られたポリオレフィン系末端分岐型共重合体（T）10 重量部とナフトピラン系フォトクロミック色素 0.1 重量部、蒸留水 40 重量部を 100 ml のオートクレーブに装入し、135℃、800 rpm の速度で 30 分間加熱攪拌の後、攪拌を保ったまま室温まで冷却した。得られた分散液を 7000 rpm で 30 分間遠心分離を行い、ナフトピラン系フォトクロミック色素含有ポリオレフィン系末端分岐型共重合体水分散液を得た。得られた分散液の体積 50% 平均粒子径は 0.017 μm であった（体積 10% 平均粒子径 0.011 μm 、体積 90% 平均粒子径 0.021 μm ）。得られた分散系の透過型電子顕微鏡観察結果から測定した粒子径は 0.015 ～ 0.030 μm であった。

[0236] [比較例 6]

(フォトクロミック色素含有水分散液の調整－2)

ナフトピラン系フォトクロミック色素0.1重量部、蒸留水40重量部を100mlのオートクレーブに装入し、135℃、800rpmの速度で30分間加熱攪拌の後、攪拌を保ったまま室温まで冷却した。分散状態を確認したところ、ナフトピラン系フォトクロミック色素は水に溶解又は均一分散せずに、溶液中に浮遊あるいは沈殿していた。

[0237] 実施例7で得られたフォトクロミック色素含有水分散液4.0重量部、三井化学製アクリル系エマルジョンAlmateX A-9083（固形分濃度：50重量%）4重量部を混合後、シャーレに流し込み、風乾後、60度の乾燥機中で水分を蒸発させ均一なフィルム（i）を作成した（色素濃度：2850ppm）。比較としてフォトクロミック色素0.08重量部をアセトン1重量部に溶解し、AlmateX A-9083、4gを混合後、同様に均一なフィルム（ii）を作成した（色素濃度：4000ppm）。

フォトクロミック特性の評価として、フィルム（i）（全光線透過率92%）、およびフィルム（ii）（全光線透過率93%）を直射日光下に1分放置し発色させ（図9（a））、速やかに測定した全光線透過率はそれぞれ、20%、53%であった。さらに室内に5分放置し消色させ（図9（b））全光線透過率を測定したところ、両方とも発色前と同じ値であった。発色及び消色を5回繰り返したが、ほぼ同じ全光線透過率変化が観察された。フォトクロミック色素含有共重合粒子を含むフィルム（i）は、フォトクロミック色素を直接混ぜたフィルム（ii）にくらべ発色性能が勝ることがわかった。

[0238] [実施例8]

(フォトクロミック色素含有ポリチオウレタン樹脂の製造－1)

前記合成で得られたポリオレフィン系末端分岐型共重合体（T）10重量部とナフトピラン系フォトクロミック色素0.1重量部、蒸留水40重量部を100mlのオートクレーブに装入し、135℃、800rpmの速度で30分間加熱攪拌の後、攪拌を保ったまま室温まで冷却した。得られた分散

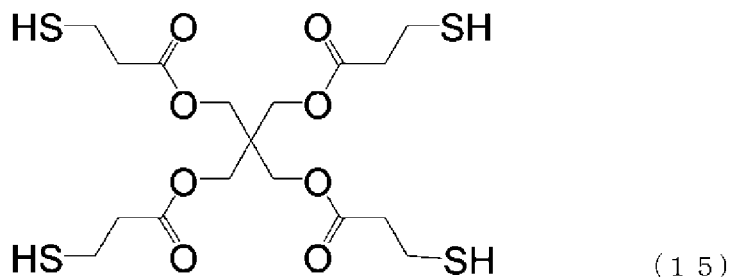
液を7000rpmで30分間遠心分離を行い、ナフトピラン系フォトクロミック色素含有ポリオレフィン系末端分岐型共重合体水分散液を得た。その水分散液を凍結乾燥し粉体を回収し、さらに減圧乾燥機にて完全に水分を除去した。その後速やかにクロロホルム40重量部に再分散させた。このナフトピラン系フォトクロミック色素含有ポリオレフィン系末端分岐型共重合体クロロホルム分散液と、式(14)で表される1,2-ビス(2-メルカプトエチル)チオ-3-メルカプトプロパン6.4重量部、式(15)で表される、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)6.0重量部と充分混合後、エバポレータを用いてクロロホルムを完全に除去した。さらに式(16)で表されるノルボルネンジイソシアナート12.6重量部、ジブチル錫ジクロライド0.02重量部、内部離型剤としてZeltec UN (STEPAN社) 0.125重量部を加えて攪拌し、減圧下で1時間脱泡した。1 μ mテフロン(登録商標)フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。この成型モールドを20℃から130℃まで徐々に昇温させながら、30時間で重合を行い、樹脂を合成した。重合終了後、徐々に冷却し合成された樹脂を成型モールドから取り出した。得られた樹脂を130℃にて2時間アニール処理し、中心厚1.15mmのレンズを得た。

[0239] [化26]

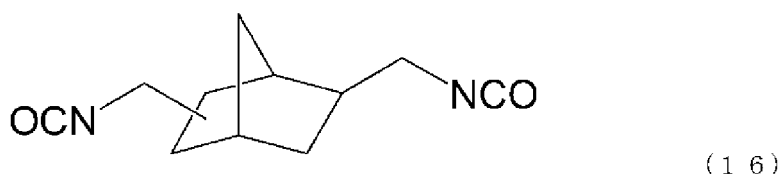


[0240]

[化27]



[0241] [化28]



[0242] 得られた樹脂（全光線透過率95%）を直射日光下に1分放置し発色させ、速やかに測定した全光線透過率は18%であった。さらに室内に5分放置し消色させ全光線透過率を測定したところ、発色前と同じ値であった。発色／消色を5回繰り返したが、ほぼ同じ全光線透過率変化が観察された。

[0243] [比較例7]

（フォトクロミック色素含有ポリチオウレタン樹脂の製造－2）

ナフトピラン系フォトクロミック色素0.1重量部、1,2-ビス（2-メルカプトエチル）チオ-3-メルカプトプロパン6.4重量部、クロロホルム40重量部、ペンタエリスリトールテトラ（3-メルカプトプロピオネート）6.0重量部と充分混合し、エバポレータを用いてクロロホルムを除去した。さらにノルボルネンジイソシアナート12.6重量部、ジブチル錫ジクロライド0.02重量部、内部離型剤としてZeilecUN（STEPAN社）0.125重量部を加えて攪拌し、減圧下で1時間脱泡した。1μmテフロン（登録商標）フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。この成型モールドを20℃から130℃まで徐々に昇温させながら、30時間で重合を行い、樹脂を合成した。重合終了後、徐々に冷却し合成された樹脂を成型モールドから取り出した。

得られた樹脂を 130℃にて2時間アニール処理し、中心厚1.15mmのレンズを得た。

[0244] 得られた樹脂（全光線透過率94%）を直射日光下に1分放置し発色させ、速やかに測定した全光線透過率は42%であった。さらに室内に5分放置し消色させ全光線透過率を測定したが、全光線透過率は73%であり初期の状態まで消色されなかった。

[0245] このように、末端分岐型共重合体粒子を用いることにより、蛍光色素を水中環境下で安定に存在させ蛍光の消光作用を抑制する。またクロミック色素の応答性阻害を抑制することを可能にする。

[0246] この出願は、2012年7月6日に提出された日本特許出願特願2012-152704を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 下記（a）及び（b）を含み、かつ体積50％平均粒子径が1 nm以上1000 nm以下である重合体粒子。

（a）両親媒性重合体

（b）ある特定の環境要因の変化を感受して蛍光特性または吸光特性が変化する化合物

[請求項2] 下記（a）及び（b）を含み、かつ体積50％平均粒子径が1 nm以上1000 nm以下である重合体粒子。

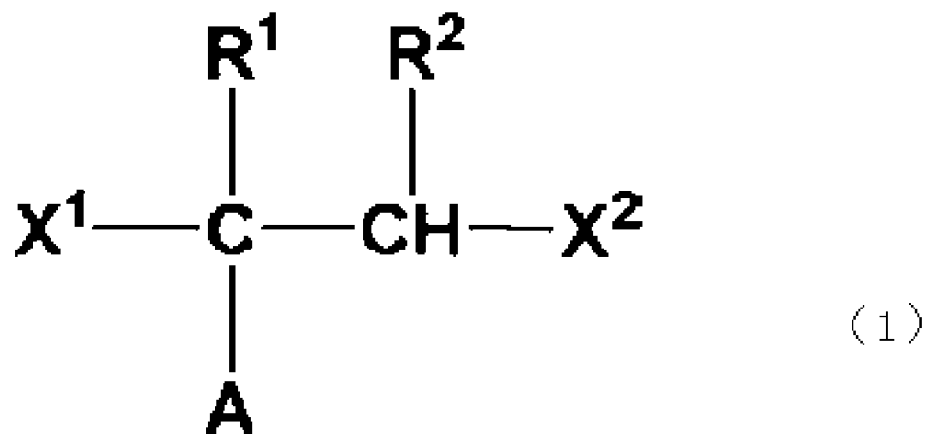
（a）両親媒性重合体

（b）ある特定の環境要因の変化を感受して蛍光特性が変化する化合物

[請求項3] 請求項1又は2記載の重合体粒子において、

前記（a）が下記一般式（1）で表される重合体粒子であって、数平均分子量が 2.5×10^4 以下の末端分岐型共重合体であることを特徴とする重合体粒子。

[化29]



（式（1）中、Aはポリオレフィン鎖を表す。R¹およびR²は、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。X¹およびX²は、同一または相異なり、

直鎖または分岐のポリアルキレングリコール基を含む基を表す。)

[請求項4]

請求項3に記載の重合体粒子において、

一般式(1)で表される末端分岐型共重合体において、 X^1 および X^2 が、同一または相異なり、一般式(2)または一般式(4)のいずれかで表される基であることを特徴とする重合体粒子。

[化30]



(式(2)中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 X^3 はポリアルキレングリコール基または一般式(3)で表される基を表す。)

[化31]



(式(3)中、 R^3 は $m+1$ 価の炭化水素基を表す。Gは同一または相異なり、 $-OX^4$ 、 $-NX^5X^6$ ($X^4 \sim X^6$ はポリアルキレングリコール基を表す。)で表される基を表す。 m は、 R^3 とGとの結合数であり1~10の整数を表す。)

[化32]



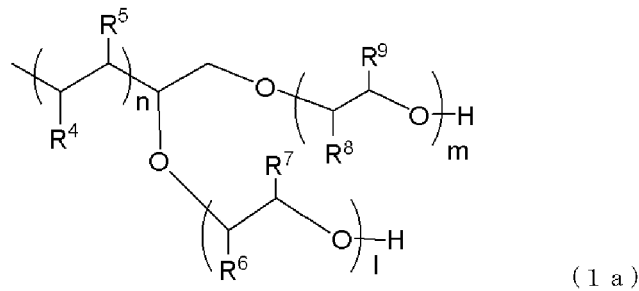
(式(4)中、 X^7 、 X^8 は同一または相異なり、ポリアルキレングリコール基または上記一般式(3)で表される基を表す。)

[請求項5]

請求項4に記載の重合体粒子において、

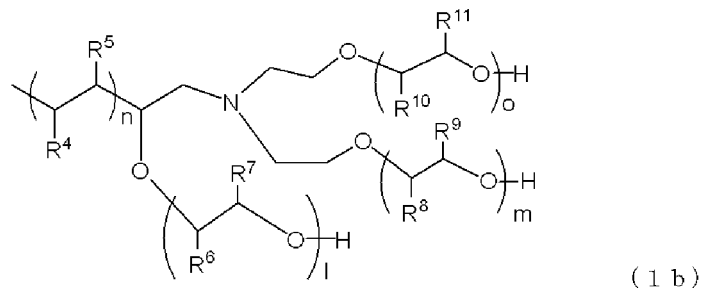
前記末端分岐型共重合体が下記一般式(1a)または一般式(1b)で表されることを特徴とする重合体粒子。

[化33]



(式(1a)中、 R^4 および R^5 は、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 R^6 および R^7 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子であり、 R^8 および R^9 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 $l+m$ は2以上450以下の整数を表す。 n は、20以上300以下の整数を表す。)

[化34]



(式(1b)中、 R^4 および R^5 は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 R^6 および R^7 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子であり、 R^8 および R^9 は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子であり、 R^{10} および R^{11} は、水素原子またはメチル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 $l+m+o$ は3以上450以下の整数を表す。 n は、20以上300以下の整数を表す。)

[請求項6]

請求項1乃至5いずれか一項に記載の重合体粒子において、

体積50%平均粒子径が1nm以上30nm以下である重合体粒子。
。

[請求項7] 請求項1乃至6いずれか一項に記載の重合体粒子において、
前記(b)が温度感受性蛍光色素であることを特徴とする重合体粒子。

[請求項8] 請求項7に記載の重合体粒子において、
前記温度感受性蛍光色素のリファレンスとして、非温度感受性蛍光色素をさらに含有していることを特徴とする重合体粒子。

[請求項9] 請求項7または8に記載の重合体粒子において、
前記温度感受性蛍光色素がユウロピウム(Eu)、ランタン(La)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ツリウム(Tm)、イットリビウム(Yb)、及びルテチウム(Lu)から選ばれる希土類元素と β -ジケトンキレート類との錯体化合物、あるいはイリジウム(Ir)と芳香族類との錯体化合物から選ばれることを特徴とする重合体粒子。

[請求項10] 請求項9に記載の重合体粒子において、
前記温度感受性蛍光色素がトリス(テノイルトリフルオロアセトナート)ユウロピウム(III)(Eu(III)(TTA)₃)、またはその誘導体であることを特徴とする重合体粒子。

[請求項11] 請求項1乃至8いずれか一項に記載の重合体粒子において、
前記(b)が蛍光タンパク質であることを特徴とする重合体粒子。

[請求項12] 請求項1乃至6いずれか一項に記載の重合体粒子において、前記(b)が酸素感受性蛍光色素またはpH感受性蛍光色素であることを特徴とする重合体粒子。

[請求項13] 請求項12に記載の重合体粒子において、前記酸素感受性蛍光色素がトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(III)(ppy)₃)またはその誘導体であり、前記pH感受性蛍光色素がピラニンであることを特徴とする重合体粒子。

- [請求項14] 請求項1乃至6いずれか一項に記載の重合体粒子において、前記（b）がクロミック物質であることを特徴とする重合体粒子。
- [請求項15] 請求項14に記載の重合体粒子においてクロミック物質がフォトリソミック色素であることを特徴とする重合体粒子。
- [請求項16] 請求項15に記載の重合体粒子において、前記フォトリソミック色素がナフトピラン誘導体であることを特徴とする重合体粒子。
- [請求項17] 請求項1乃至16いずれか一項に記載の重合体粒子が、水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒に分散した水分散液。
- [請求項18] 以下の（A）、（B）および（C）を含み、必要に応じて（D）を含んでなることを特徴とする混合組成物。
- （A）請求項1乃至16いずれか一項に記載の重合体粒子
 - （B）金属アルコキシドおよび／またはその部分加水分解縮合物
 - （C）水および／または水の一部または全部を任意の割合で溶解する溶媒
 - （D）ゾルーゲル反应用触媒
- [請求項19] 請求項1乃至16いずれか一項に記載の重合体粒子および金属酸化物を含有する有機無機複合体。
- [請求項20] 請求項1乃至16いずれか一項に記載の重合体粒子、請求項17に記載の水分散液、請求項18に記載の混合組成物または請求項19に記載の有機無機複合体のいずれかを含む、センサー。
- [請求項21] 請求項7乃至10いずれか一項に記載の重合体粒子を含む、温度検出用部材。
- [請求項22] 請求項12または13に記載の重合体粒子を含む、酸素検出用部材またはイオン濃度検出用部材。
- [請求項23] 請求項14乃至16いずれか一項に記載の重合体粒子を含む、クロミック物品。
- [請求項24] フォトリソミック光学物品である、請求項19に記載のクロミック

物品。