

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7598065号
(P7598065)

(45)発行日 令和6年12月11日(2024.12.11)

(24)登録日 令和6年12月3日(2024.12.3)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

C 0 7 F 5/02 (2006.01)

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 K 5/55 (2006.01)

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

C 0 7 F 5/02

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/55

6 6 0

D C S P

請求項の数 18 (全103頁)

(21)出願番号	特願2023-570827(P2023-570827)	(73)特許権者	000002886
(86)(22)出願日	令和4年12月15日(2022.12.15)		D I C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/046123		東京都板橋区坂下3丁目3番58号
(87)国際公開番号	WO2023/127507	(74)代理人	100149445
(87)国際公開日	令和5年7月6日(2023.7.6)		弁理士 大野 孝幸
審査請求日	令和6年2月27日(2024.2.27)	(74)代理人	100163290
(31)優先権主張番号	特願2021-213425(P2021-213425)		弁理士 岩本 明洋
(32)優先日	令和3年12月27日(2021.12.27)	(74)代理人	100186646
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 丹羽 雅裕
早期審査対象出願		(72)発明者	竹澤 豊
			千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内
		(72)発明者	櫻井 直人
			千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内
			最終頁に続く

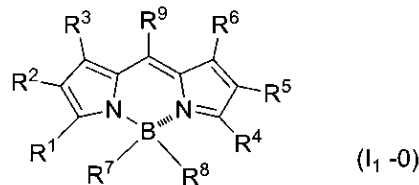
(54)【発明の名称】 粉末状色素組成物、粉末状色素組成物の製造方法、樹脂組成物及び成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物であり、
前記近赤外蛍光色素が、
下記一般式（I₁-0）

【化5】



（式（I₁-0）中、

R¹、R²、及びR³は、

（p1）互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

（p2）R¹及びR²は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、R³は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

（p3）R²及びR³は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、R¹は水素原子、

ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

R^4 、 R^5 、及び R^6 は、

(q1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q2) R^4 及び R^5 は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q3) R^5 及び R^6 は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、 R^4 は水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

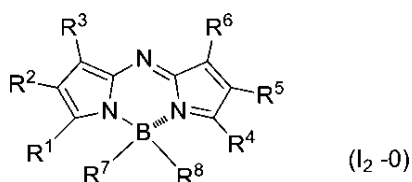
R^7 及び R^8 は、ハロゲン原子又は酸素原子を表し；

R^9 は、水素原子、又は電子求引性基を表す。

ただし、 R^7 及び R^8 が酸素原子の場合には、 R^7 、 R^7 と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、 R^1 、及び R^1 と結合する炭素原子が共に環を形成してもよく、 R^8 、 R^8 と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、 R^4 、及び R^4 と結合する炭素原子が共に環を形成してもよい。 R^7 が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、 R^7 は置換基を有する酸素原子であり、 R^8 が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、 R^8 は置換基を有する酸素原子である。) で表される化合物、及び

下記一般式 (I₂-0)

【化6】



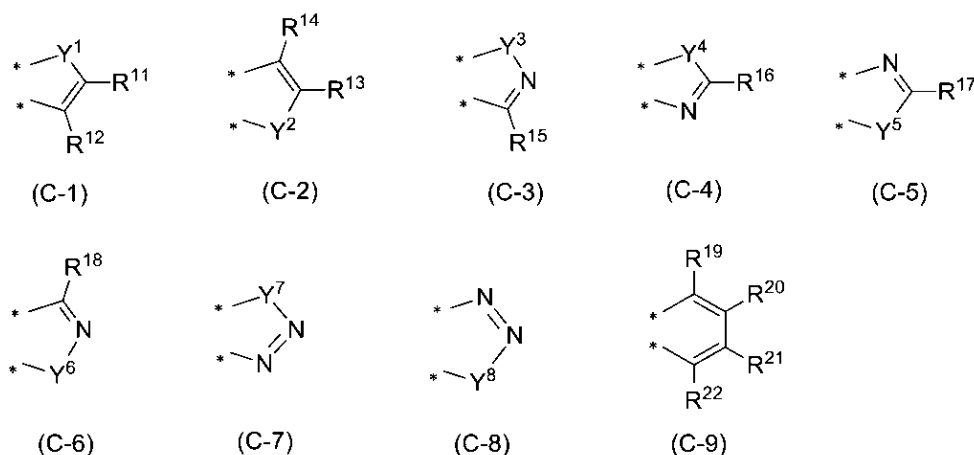
(式 (I₂-0) 中、 $R^1 \sim R^8$ は、前記式 (I₁-0) と同じである。) で表される化合物

からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含有し、

前記一般式 (I₁-0) 又は前記一般式 (I₂-0) において、 R^1 及び R^2 が環を形成し、 R^4 及び R^5 が環を形成している、又は、 R^2 及び R^3 が環を形成し、 R^5 及び R^6 が環を形成しており、

前記環が、下記一般式 (C-1) ~ (C-9)

【化7】



(式 (C-1) ~ (C-9) 中、 $Y^1 \sim Y^8$ は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒

素原子、又はリン原子を表し、 $R^{11} \sim R^{22}$ は、互いに独立して水素原子、又は前記化合物の蛍光を阻害しない任意の基を表す。)のいずれかで表され、

前記粉末状色素組成物の反射スペクトルは、

520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、
520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがあるものの、当該範囲内における相対反射率の最大値から、300～400 nmの範囲内における相対反射率の平均値を差し引いた値が5 %以下である、
粉末状色素組成物。

【請求項2】

前記粉末状色素組成物の反射スペクトルが、

520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、
520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがあるものの、当該範囲内における相対反射率の最大値から、300～400 nmの範囲内における相対反射率の平均値を差し引いた値が2.5 %以下である、
請求項1に記載の粉末状色素組成物。

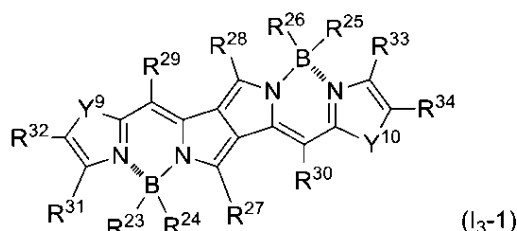
【請求項3】

近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物であり、

前記近赤外蛍光色素が、

下記一般式 (I₃₋₁) ～ (I₃₋₆)

【化8】



(式 (I₃₋₁) 中、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

R^{29} 及び R^{30} は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表し；

Y^9 及び Y^{10} は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表し；

R^{31} 及び R^{32} は、

(p4) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(p5) R^{31} 及び R^{32} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する；

R^{33} 及び R^{34} は、

(q4) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q5) R^{33} 及び R^{34} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。)

10

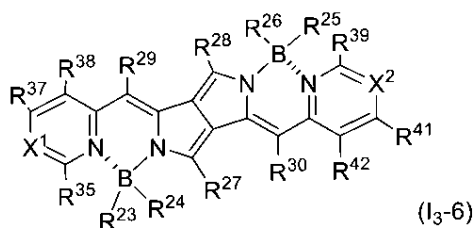
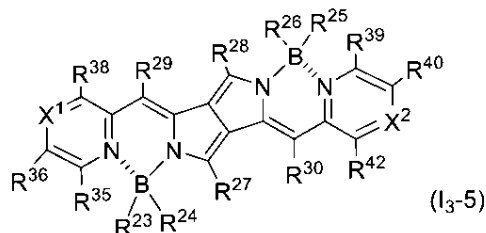
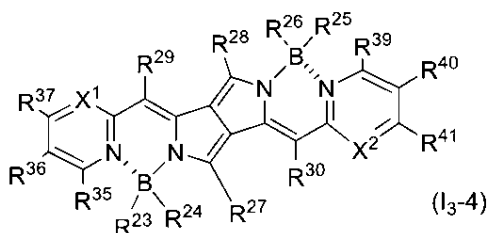
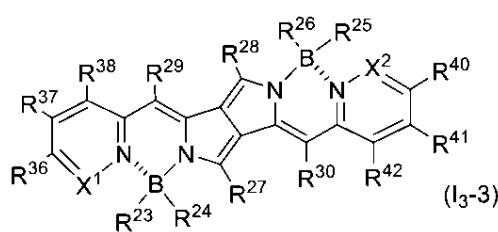
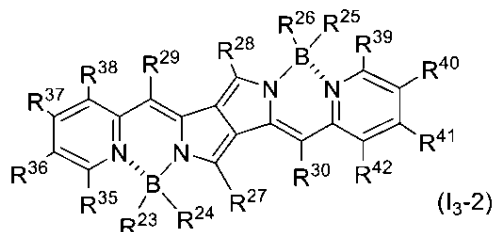
20

30

40

50

【化 9】



(式 (I₃-2) ~ (I₃-6) 中、R²³ ~ R³⁰ は、前記式 (I₃-1) と同じであり、

X¹ 及び X² は、互いに独立して窒素原子又はリン原子を表し、

R³⁵、R³⁶、R³⁷、及び R³⁸ は、

(p 6) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p 7) R³⁵ 及び R³⁶ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁷ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p 8) R³⁶ 及び R³⁷ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(p 9) R³⁷ 及び R³⁸ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁶ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、

R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、及び R⁴² は、

(q 6) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q 7) R³⁹ 及び R⁴⁰ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R⁴¹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q 8) R⁴⁰ 及び R⁴¹ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

10

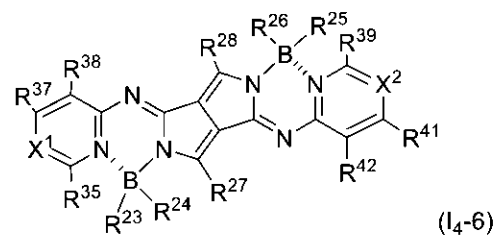
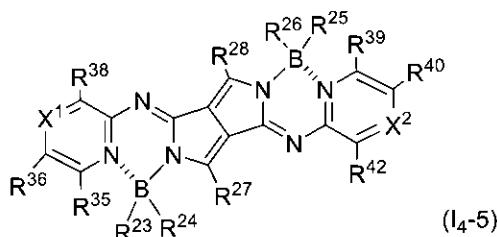
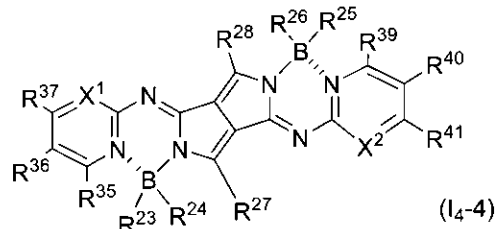
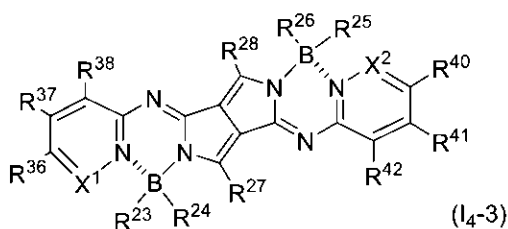
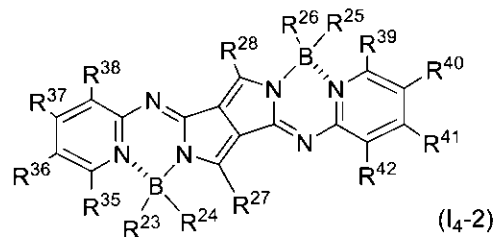
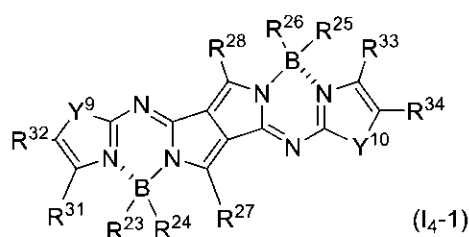
20

30

40

50

(q9) R^{41} 及び R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{39} 及び R^{40} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。) のいずれかで表される化合物、及び下記一般式 (I₄-1) ~ (I₄-6) 【化10】



(式 (I₄-1) ~ (I₄-6) 中、 $R^{23} \sim R^{28}$ は、前記式 (I₃-1) と同じである。式 (I₄-1) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ 、 Y^9 、及び Y^{10} は、前記式 (I₃-1) と同じであり、式 (I₄-2) ~ (I₄-6) 中、 $R^{35} \sim R^{42}$ は、前記式 (I₃-2) と同じであり、式 (I₄-3) ~ (I₄-6) 中、 X^1 、及び X^2 は、前記式 (I₃-3) と同じである。) のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含有し、

前記粉末状色素組成物の反射スペクトルは、

520 ~ 560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、

520 ~ 560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがあるものの、当該範囲内における相対反射率の最大値から、300 ~ 400 nmの範囲内における相対反射率の平均値を差し引いた値が5%以下である、

粉末状色素組成物。

【請求項4】

前記粉末状色素組成物の反射スペクトルが、

520 ~ 560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、

520 ~ 560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがあるものの、当該範囲内における相対反射率の最大値から、300 ~ 400 nmの範囲内における相対反射率の平均値を差し引いた値が2.5%以下である、

請求項3に記載の粉末状色素組成物。

【請求項5】

下記一般式 (I₁-1-1) ~ (I₁-1-6)、(I₁-2-1) ~ (I₁-2-12)、(I₂-1-1) ~ (I₂-1-6)、及び (I₂-2-1) ~ (I₂-2-12)

10

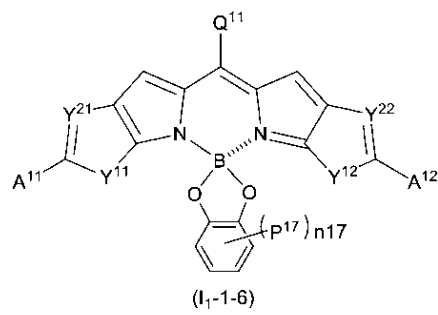
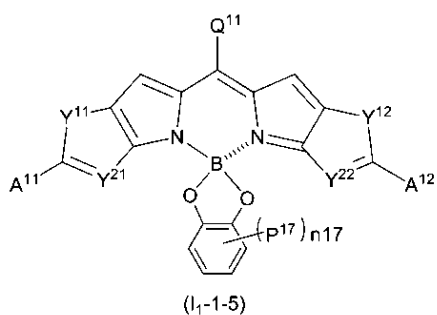
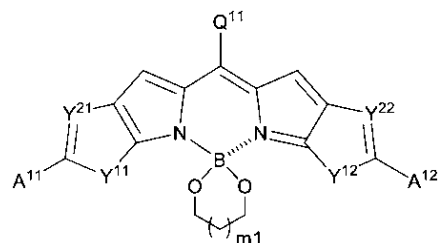
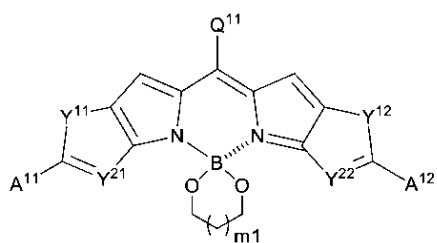
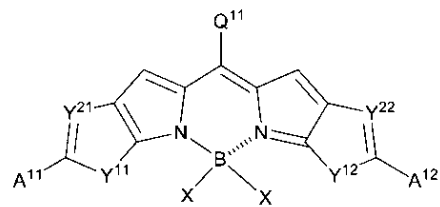
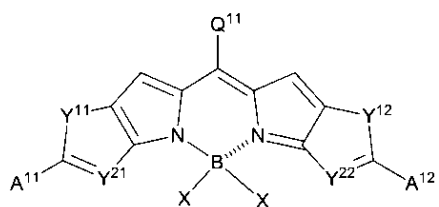
20

30

40

50

【化 1 1】



10

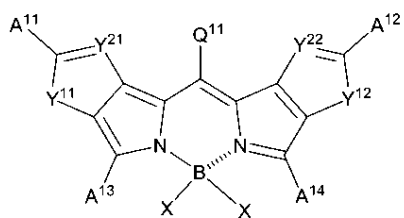
20

30

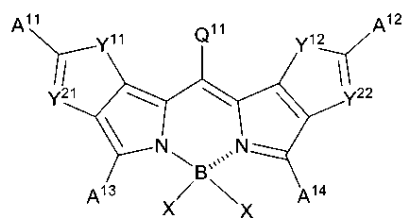
40

50

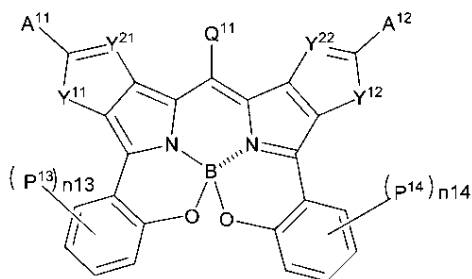
【化 1 2】



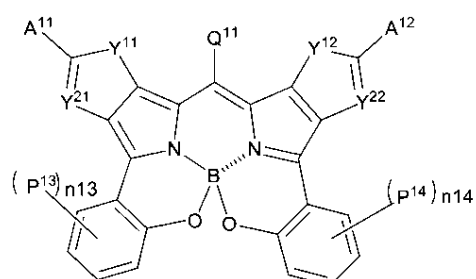
(I1-2-1)



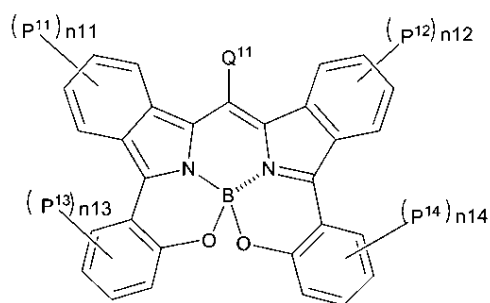
(I1-2-2)



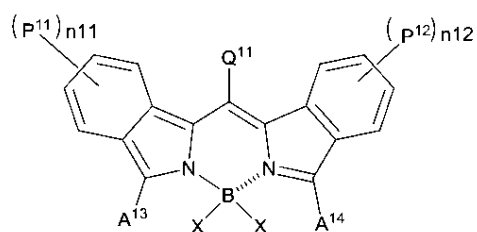
(I1-2-3)



(I1-2-4)



(I1-2-5)



(I1-2-6)

10

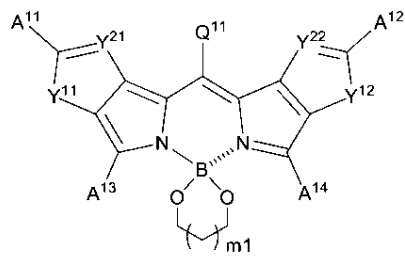
20

30

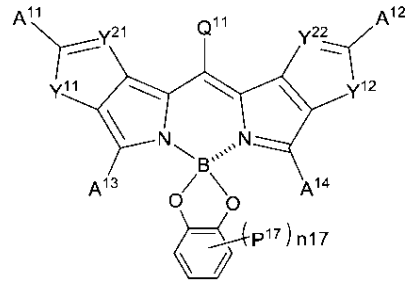
40

50

【化 1 3】

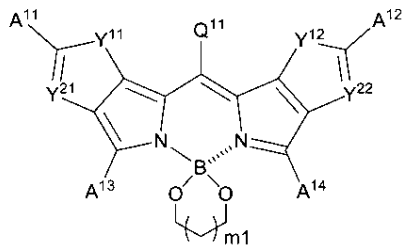


(I1-2-7)

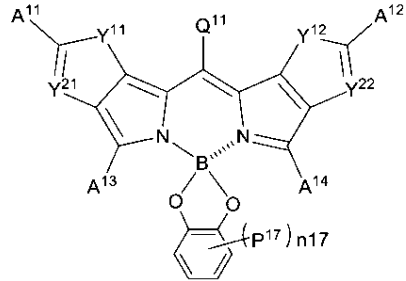


(I1-2-8)

10

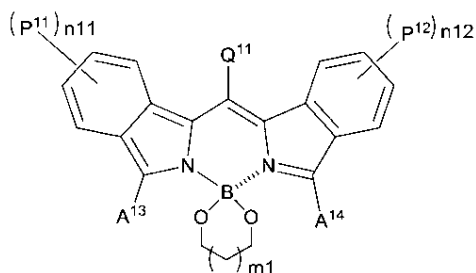


(I1-2-9)

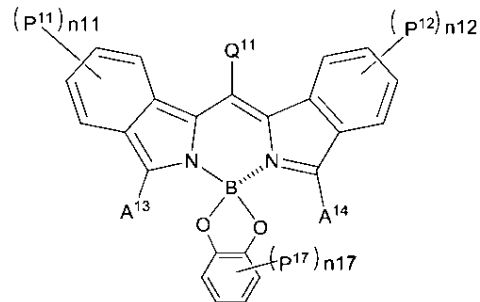


(I1-2-10)

20



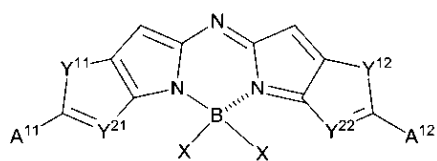
(I1-2-11)



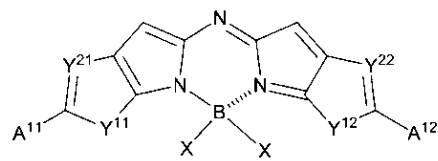
(I1-2-12)

【化 1 4】

30

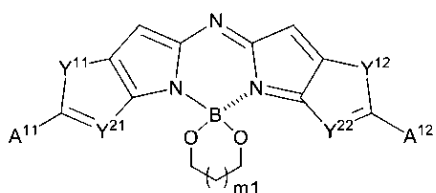


(I2-1-1)

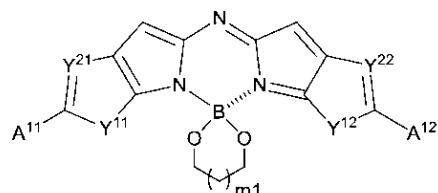


(I2-1-2)

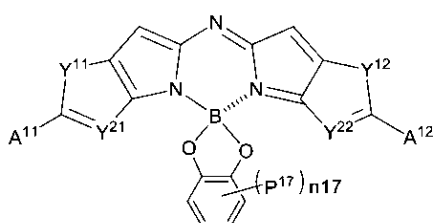
40



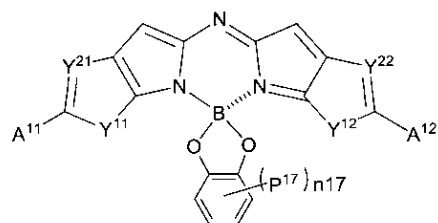
(I2-1-3)



(I2-1-4)



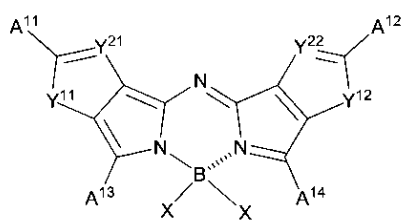
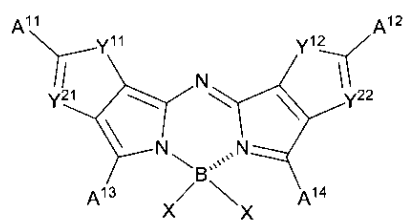
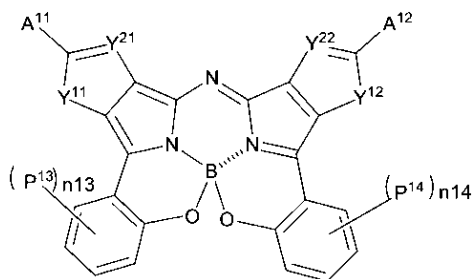
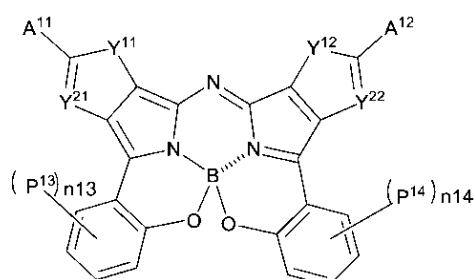
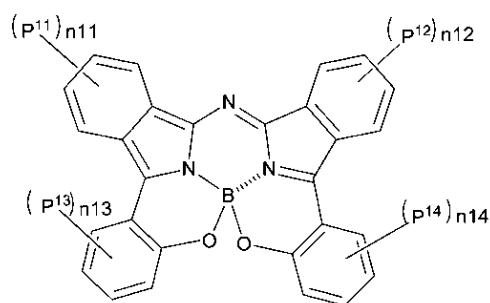
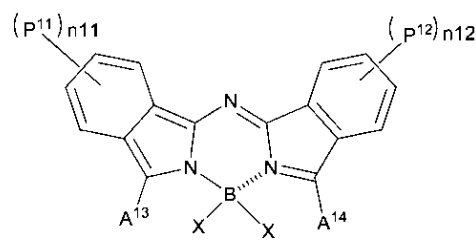
(I2-1-5)



(I2-1-6)

50

【化 1 5】

(I₂-2-1)(I₂-2-2)(I₂-2-3)(I₂-2-4)(I₂-2-5)(I₂-2-6)

10

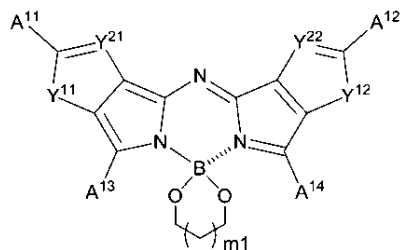
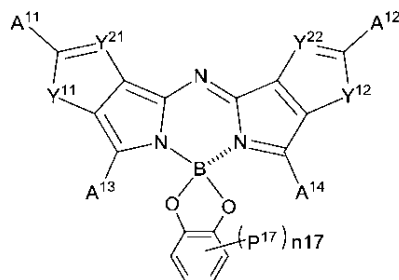
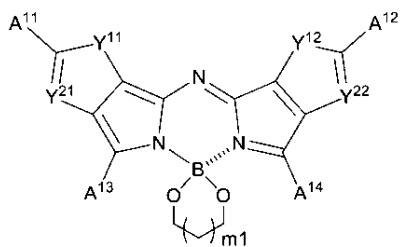
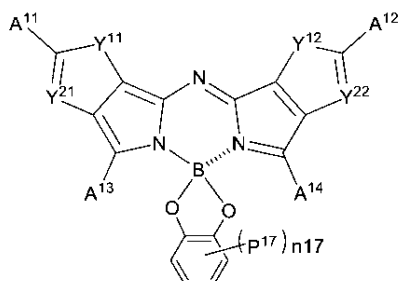
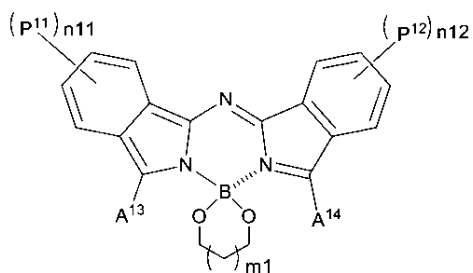
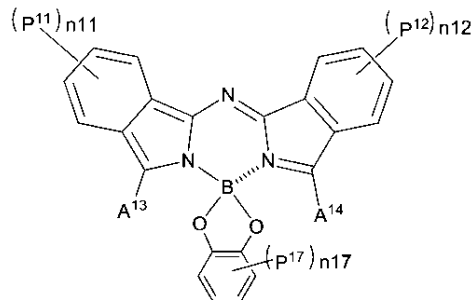
20

30

40

50

【化 1 6】

(I₂-2-7)(I₂-2-8)(I₂-2-9)(I₂-2-10)(I₂-2-11)(I₂-2-12)

〔式中、Y¹¹及びY¹²は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表し；
Y²¹及びY²²は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；
Q¹¹は、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、又はフェニル基を表し；
Xは、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアシルオキシ基を表し；
P¹¹～P¹⁴及びP¹⁷は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表し；
A¹¹～A¹⁴は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいフェニル基、又はハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し；
n₁₁～n₁₄及びn₁₇は、互いに独立して、0～3の整数を表し；
m₁は0又は1を表す。〕
のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含有する、請求項1に記載の粉末状色素組成物。

【請求項6】

下記一般式 (I₃-7) ～ (I₃-9) 及び (I₄-7) ～ (I₄-9)

10

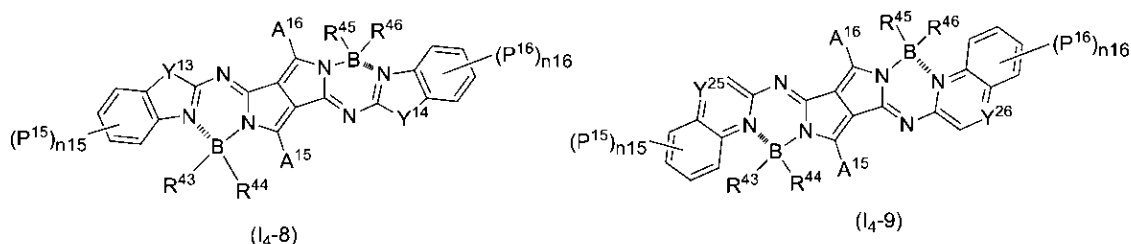
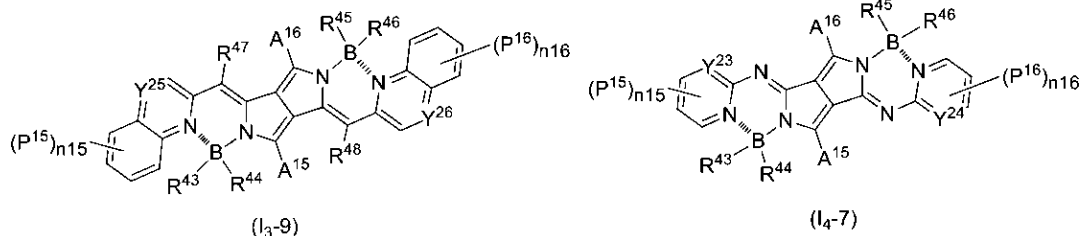
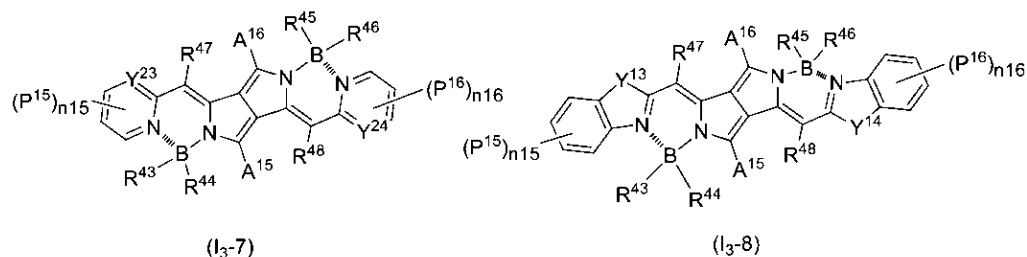
20

30

40

50

【化 17】



【式中、Y²³及びY²⁴は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；
Y¹³及びY¹⁴は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表し；
Y²⁵及びY²⁶は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；
R⁴⁷及びR⁴⁸は、互いに独立して、水素原子又は電子求引性基を表し；
R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、及びR⁴⁶は、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を表し；
P¹⁵及びP¹⁶は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表し；
n₁₅及びn₁₆は、互いに独立して、0～3の整数を表し；
A¹⁵及びA¹⁶は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいフェニル基を表す。】
のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含有する、請求項3に記載の粉末状色素組成物。

【請求項7】

前記反射スペクトルが、積分球を使った拡散反射測定により得られたスペクトルである、請求項1～6のいずれか一項に記載の粉末状色素組成物。

【請求項8】

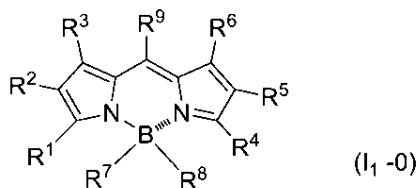
近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物の製造方法であって、
前記近赤外蛍光色素を、低極性溶媒に加熱溶解させた後、徐冷して再結晶化する結晶化工程と、
前記結晶化工程で得られた結晶を粉末化して粉末状色素組成物を製造する粉末化工程と、
を有し、
前記粉末状色素組成物の反射スペクトルは、
520～560nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、

520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがあるものの、当該範囲内における相対反射率の最大値から、300～400 nmの範囲内における相対反射率の平均値を差し引いた値が5%以下であり、

前記近赤外蛍光色素が、

下記一般式 (I₁-0)

【化5】



10

(式 (I₁-0) 中、

R¹、R²、及びR³は、

(p1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p2) R¹及びR²は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、R³は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(p3) R²及びR³は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

20

R⁴、R⁵、及びR⁶は、

(q1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q2) R⁴及びR⁵は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、R⁶は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q3) R⁵及びR⁶は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、R⁴は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

30

R⁷及びR⁸は、ハロゲン原子又は酸素原子を表し；

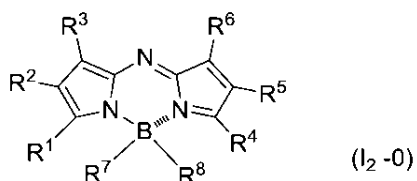
R⁹は、水素原子、又は電子求引性基を表す。

ただし、R⁷及びR⁸が酸素原子の場合には、R⁷、R⁷と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、R¹、及びR¹と結合する炭素原子が共に環を形成してもよく、R⁸、R⁸と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、R⁴、及びR⁴と結合する炭素原子が共に環を形成してもよい。R⁷が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R⁷は置換基を有する酸素原子であり、R⁸が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R⁸は置換基を有する酸素原子である。) で表される化合物、

下記一般式 (I₂-0)

40

【化6】



(式 (I₂-0) 中、R¹～R⁸は、前記式 (I₁-0) と同じである。) で表される化合物、

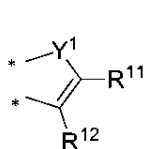
前記一般式 (I₁-0) 又は前記一般式 (I₂-0) において、R¹及びR²が環を形成し

50

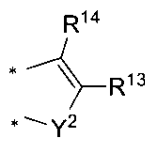
、 R^4 及び R^5 が環を形成している、又は、 R^2 及び R^3 が環を形成し、 R^5 及び R^6 が環を形成しており、

前記環が、下記一般式（C-1）～（C-9）

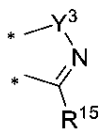
【化7】



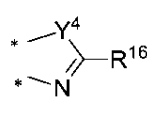
(C-1)



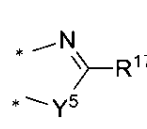
(C-2)



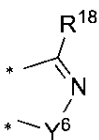
(C-3)



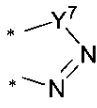
(C-4)



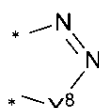
(C-5)



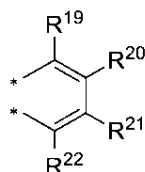
(C-6)



(C-7)



(C-8)

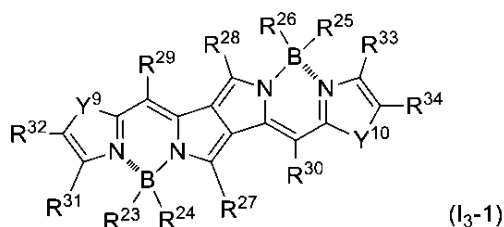


(C-9)

（式（C-1）～（C-9）中、 $Y^1 \sim Y^8$ は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表し、 $R^{11} \sim R^{22}$ は、互いに独立して水素原子、又は前記化合物の蛍光を阻害しない任意の基を表す。）のいずれかで表され、

下記一般式（I₃-1）～（I₃-6）

【化8】



(I₃-1)

（式（I₃-1）中、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

R^{29} 及び R^{30} は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表し；

Y^9 及び Y^{10} は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表し；

R^{31} 及び R^{32} は、

（p4）互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

（p5） R^{31} 及び R^{32} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する；

R^{33} 及び R^{34} は、

（q4）互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

（q5） R^{33} 及び R^{34} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。）

10

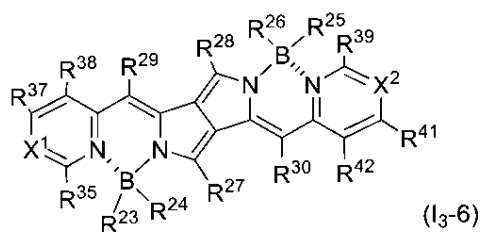
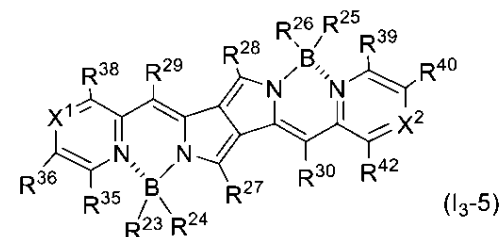
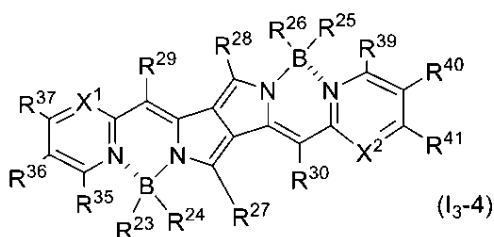
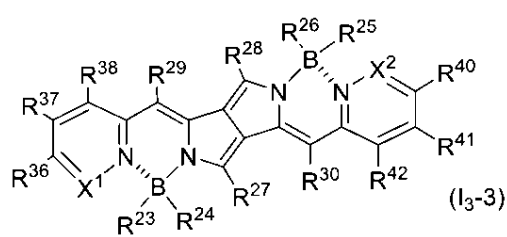
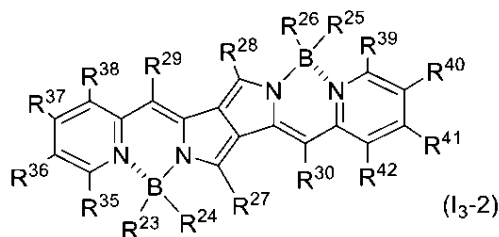
20

30

40

50

【化 9】



(式 (I₃-2) ~ (I₃-6) 中、R²³ ~ R³⁰ は、前記式 (I₃-1) と同じであり、

X¹ 及び X² は、互いに独立して窒素原子又はリン原子を表し、

R³⁵、R³⁶、R³⁷、及び R³⁸ は、

(p 6) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p 7) R³⁵ 及び R³⁶ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁷ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p 8) R³⁶ 及び R³⁷ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(p 9) R³⁷ 及び R³⁸ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁶ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、

R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、及び R⁴² は、

(q 6) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

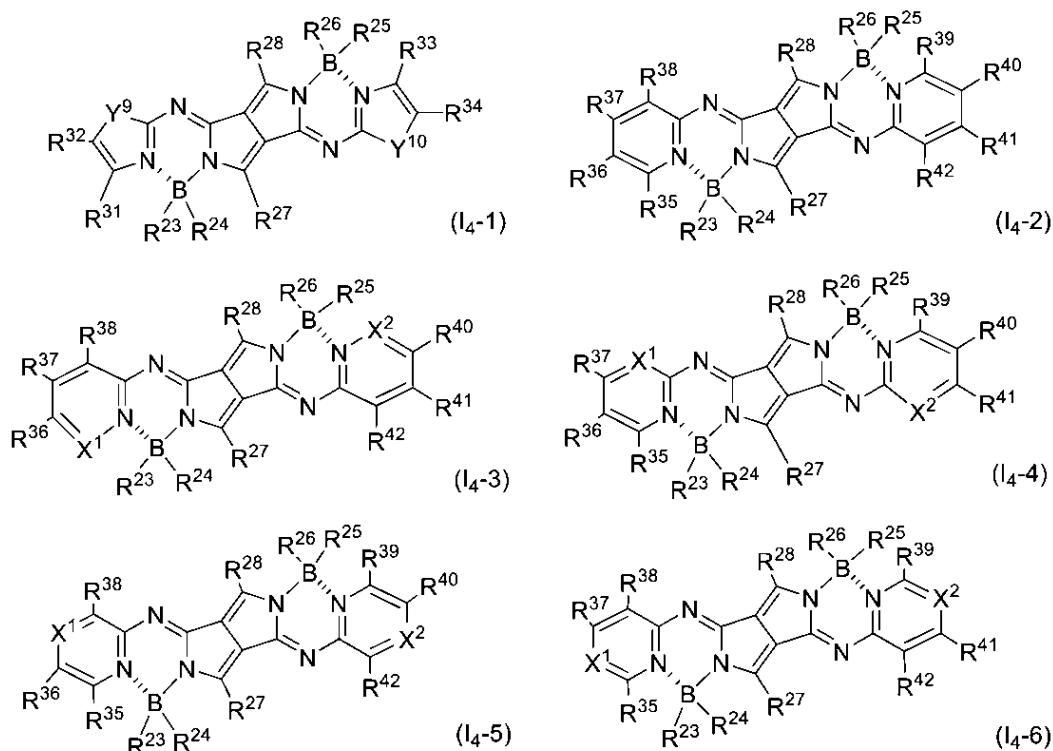
(q 7) R³⁹ 及び R⁴⁰ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R⁴¹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q 8) R⁴⁰ 及び R⁴¹ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q 9) R^{41} 及び R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{39} 及び R^{40} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。) のいずれかで表される化合物、
及び

下記一般式 (I₄-1) ~ (I₄-6)

【化 10】



(式 (I₄-1) ~ (I₄-6) 中、 R^{23} ~ R^{28} は、前記式 (I₃-1) と同じである。
。式 (I₄-1) 中、 R^{31} ~ R^{34} 、 Y^9 、及び Y^{10} は、前記式 (I₃-1) と同じであり、式 (I₄-2) ~ (I₄-6) 中、 R^{35} ~ R^{42} は、前記式 (I₃-2) と同じであり、式 (I₄-3) ~ (I₄-6) 中、 X^1 、及び X^2 は、前記式 (I₃-3) と同じである。) のいずれかで表される化合物

からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の化合物である、
粉末状色素組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記低極性溶媒が、トルエンである、請求項 8 に記載の粉末状色素組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記低極性溶媒が、30 wt % 以下の極性溶媒を含有する、請求項 8 又は 9 に記載の粉末状色素組成物の製造方法。

【請求項 11】

前記極性溶媒が、炭素数 1 ~ 4 のアルコールである、請求項 10 に記載の粉末状色素組成物の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 又は 3 に記載の粉末状色素組成物及び樹脂を含有し、
極大蛍光波長が 650 nm 以上であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 13】

前記樹脂が熱可塑性樹脂である、請求項 12 に記載の樹脂組成物。

【請求項 14】

前記近赤外蛍光色素と前記樹脂とが熔融混練されたものである、請求項 12 に記載の樹脂組成物。

脂組成物。

【請求項 15】

極大蛍光波長が700nm以上である、請求項12に記載の樹脂組成物。

【請求項 16】

医療用材料として用いられる、請求項12に記載の樹脂組成物。

【請求項 17】

請求項12に記載の樹脂組成物を加工して得られる成形体。

【請求項 18】

少なくとも一部が、患者の体内で使用される医療用具である、請求項17に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物及びその製造方法、近赤外蛍光を発する樹脂組成物、並びに当該樹脂組成物を加工して得られる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

近赤外蛍光色素は、様々な製品の識別、偽造防止を中心とした工業製品に利用されており、近年は、生体イメージング用プローブや検査薬等の医療用途にも利用されている。近赤外波長領域の特徴として、ヒトの肉眼では目視できないこと、生体への影響が少ないこと、皮膚などの生体透過性が高いこと等が知られている。医療用具自体に近赤外蛍光色素を含有させることにより、このような特徴を利用することができる。例えば、シャントチューブ等の医療用具に近赤外蛍光色素を含有させることにより、生体外から近赤外光を照射することによって生体内に埋め込まれた医療用具の位置を確認するシステムが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0003】

皮下などに埋め込まれている医療用インプラントを可視化するためには、皮膚透過性の高い近赤外光での励起が必要であり、さらに当該医療用インプラントから発せられる蛍光も皮膚透過性の高い近赤外領域である必要がある。すなわち、通常、視認性を確保するためには、医療用インプラントに含有されている近赤外蛍光色素自身が近赤外領域で強く光を吸収しなくてはならず、加えて強い蛍光を発する必要がある。このため、医療用インプラントの原料とされる樹脂組成物に含まれる近赤外蛍光色素としては、樹脂中において極大吸収波長が近赤外領域にあることが好ましい。

【0004】

樹脂に近赤外蛍光色素を混合・分散させることができれば、当該樹脂を原料として、近赤外蛍光を発する様々な成形体を製造することができる。近赤外蛍光色素を分散させた樹脂としては、例えば、特許文献2には、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、又はスクアレイン色素にポリエステル反応性基を導入した反応性基含有近赤外蛍光色素をPET（ポリエチレンテレフタレート）中に共重合させた近赤外蛍光樹脂が開示されている。また、特許文献3には、耐熱性と発光量子収率に優れ、かつ近赤外蛍光を発するBODIPY色素又はDPP系ホウ素錯体を樹脂に混合して分散させることにより、発光強度の強い近赤外蛍光樹脂組成物及び当該組成物を加工してなる成形体得られることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2012-115535号公報

【文献】特開2003-176289号公報

【文献】国際公開第2015/056779号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近赤外蛍光色素を含有する樹脂組成物を製造する際に、近赤外蛍光色素の樹脂への分散性が低い場合には、樹脂組成物中に近赤外蛍光色素が不均一に存在し、近赤外蛍光色素の凝集物が生じる場合もある。このような樹脂組成物から成形された成形体は、点状やスジ状の外観欠陥が生じやすい。

【0007】

本発明の目的は、樹脂への分散性が良好な近赤外蛍光色素、当該近赤外蛍光色素を含有する樹脂組成物、及び当該樹脂組成物を加工して得られる成形体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る粉末状色素組成物及びその製造方法、樹脂組成物、並びに成形体は、下記【1】～【18】である。

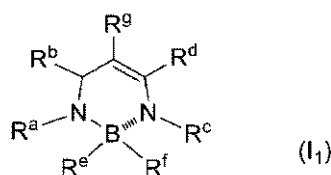
【1】 近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物であり、

前記近赤外蛍光色素が、

下記一般式（I₁）

【0009】

【化1】



【0010】

（式（I₁）中、

R^a及びR^bは、R^aが結合する窒素原子及びR^bが結合する炭素原子と共に、芳香族5員環、芳香族6員環、又は2～3個の5員環若しくは6員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

R^c及びR^dは、R^cが結合する窒素原子及びR^dが結合する炭素原子と共に、芳香族5員環、芳香族6員環、又は2～3個の5員環若しくは6員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

R^e及びR^fは、ハロゲン原子又は酸素原子を表し；

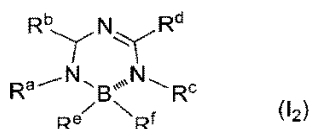
R^gは、水素原子、又は電子求引性基を表す。

ただし、R^e及びR^fが酸素原子の場合には、R^e、R^eと結合するホウ素原子、R^a、及びR^aが結合する窒素原子が共に環を形成してもよく、R^f、R^fと結合するホウ素原子、R^c、及びR^cが結合する窒素原子が共に環を形成してもよい。R^eが酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R^eは置換基を有する酸素原子であり、R^fが酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R^fは置換基を有する酸素原子である。）

下記一般式（I₂）

【0011】

【化2】



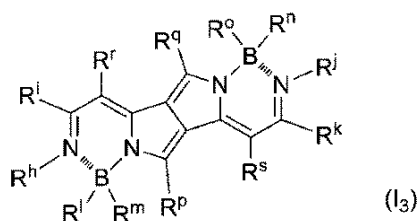
【0012】

（式（I₂）中、R^a～R^fは、前記式（I₁）と同じである。）

下記一般式（I₃）

【0013】

【化3】



【0014】

(式(I₃)中、

R^h及びRⁱは、R^hが結合する窒素原子及びRⁱが結合する炭素原子と共に、芳香族5員環、芳香族6員環、又は2～3個の5員環若しくは6員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

R^j及びR^kは、R^jが結合する窒素原子及びR^kが結合する炭素原子と共に、芳香族5員環、芳香族6員環、又は2～3個の5員環若しくは6員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

R^l、R^m、Rⁿ、及びR^oは、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

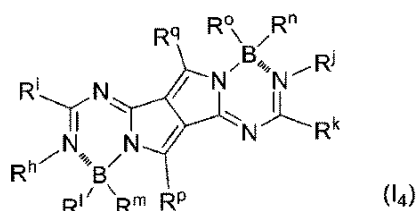
R^p及びR^qは、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、

R^r及びR^sは、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表す。)で表される化合物、

及び下記一般式(I₄)

【0015】

【化4】



【0016】

(式(I₄)中、R^h～R^qは、前記式(I₃)と同じである。)で表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物であり、

前記粉末状色素組成物の反射スペクトルは、

520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、

520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがあるものの、当該範囲内における相対反射率の最大値から、300～400 nmの範囲内における相対反射率の平均値を差し引いた値が5%以下である、粉末状色素組成物。

【0017】

〔2〕 下記一般式(I₁₋₀)(式(I₁₋₀)中、

R¹、R²、及びR³は、

(p1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p2) R¹及びR²は共に、芳香族5員環又は芳香族6員環を形成し、R³は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

10

20

30

40

50

(p 3) R^2 及び R^3 は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

R^4 、 R^5 、及び R^6 は、

(q 1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q 2) R^4 及び R^5 は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q 3) R^5 及び R^6 は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、 R^4 は水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

10

R^7 及び R^8 は、ハロゲン原子又は酸素原子を表し；

R^9 は、水素原子、又は電子求引性基を表す。

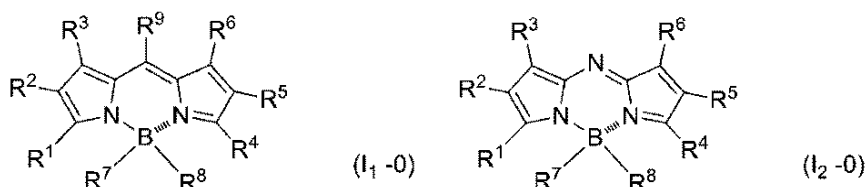
ただし、 R^7 及び R^8 が酸素原子の場合には、 R^7 、 R^7 と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、 R^1 、及び R^1 と結合する炭素原子が共に環を形成してもよく、 R^8 、 R^8 と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、 R^4 、及び R^4 と結合する炭素原子が共に環を形成してもよい。 R^7 が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、 R^7 は置換基を有する酸素原子であり、 R^8 が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、 R^8 は置換基を有する酸素原子である。) で表される化合物、及び下記一般式 (I₂-0)

20

(式 (I₂-0) 中、 $R^1 \sim R^8$ は、前記式 (I₁-0) と同じである。) で表される化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の化合物を含有する、前記 [1] の粉末状色素組成物。

【0018】

【化 5】



30

【0019】

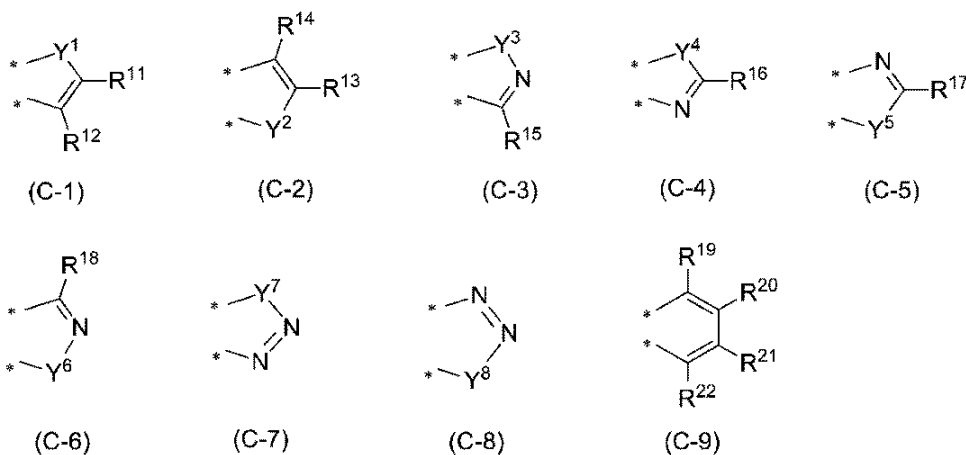
[3] 前記一般式 (I₁-0) 又は前記一般式 (I₂-0) において、 R^1 及び R^2 が環を形成し、 R^4 及び R^5 が環を形成している、又は、 R^2 及び R^3 が環を形成し、 R^5 及び R^6 が環を形成しており、前記環が、下記一般式 (C-1) ~ (C-9) (式 (C-1) ~ (C-9) 中、 $Y^1 \sim Y^8$ は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表し、 $R^{11} \sim R^{22}$ は、互いに独立して水素原子、又は前記化合物の蛍光を阻害しない任意の基を表す。) のいずれかで表される、前記 [2] の粉末状色素組成物。

【0020】

40

50

【化 6】



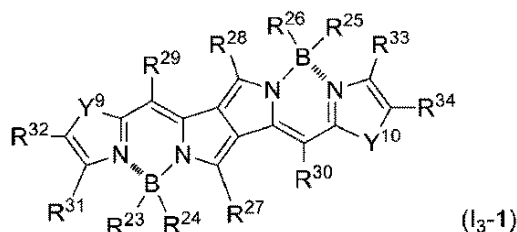
10

【 0 0 2 1】

【 4】 下記一般式 (I₃-1) ~ (I₃-6)

【 0 0 2 2】

【化 7】



20

【 0 0 2 3】

(式 (I₃-1) 中、

R²³、R²⁴、R²⁵、及び R²⁶ は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

30

R²⁷ 及び R²⁸ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

R²⁹ 及び R³⁰ は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表し；

Y⁹ 及び Y¹⁰ は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表し；

R³¹ 及び R³² は、

(p 4) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(p 5) R³¹ 及び R³² は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成する；

R³³ 及び R³⁴ は、

40

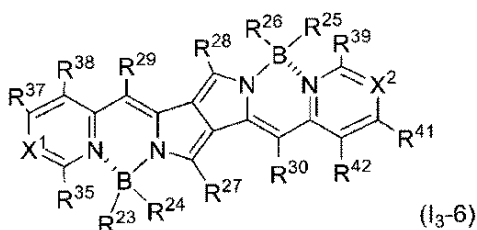
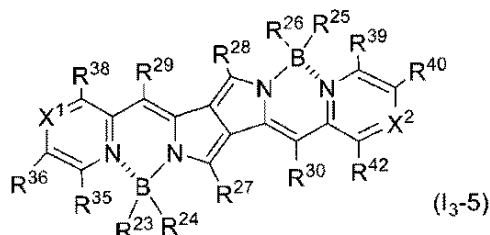
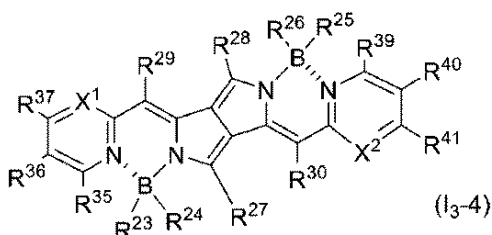
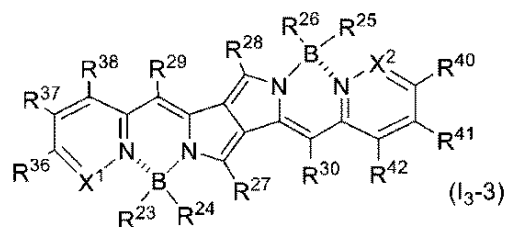
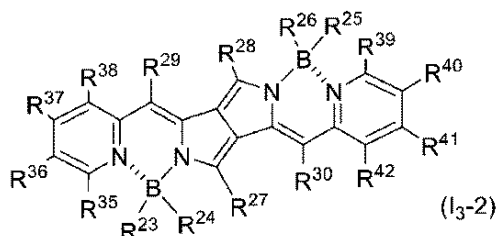
(q 4) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q 5) R³³ 及び R³⁴ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成する。))

【 0 0 2 4】

50

【化 8】



【0025】

(式 (I₃-2) ~ (I₃-6) 中、R²³ ~ R³⁰ は、前記式 (I₃-1) と同じであり ;

X¹ 及び X² は、互いに独立して窒素原子又はリン原子を表し ;

R³⁵、R³⁶、R³⁷、及び R³⁸ は、

(p6) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p7) R³⁵ 及び R³⁶ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁷ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p8) R³⁶ 及び R³⁷ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(p9) R³⁷ 及び R³⁸ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁶ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し ;

R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、及び R⁴² は、

(q6) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q7) R³⁹ 及び R⁴⁰ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R⁴¹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q8) R⁴⁰ 及び R⁴¹ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール

10

20

30

40

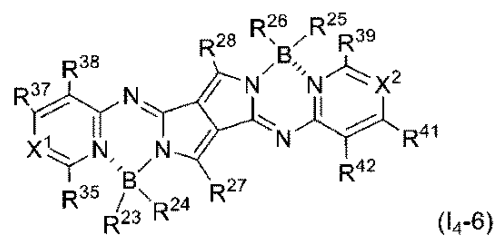
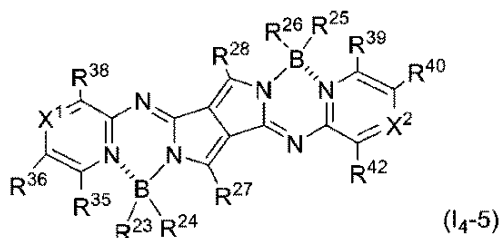
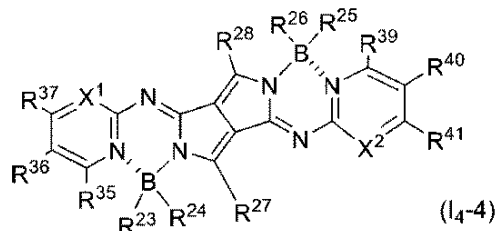
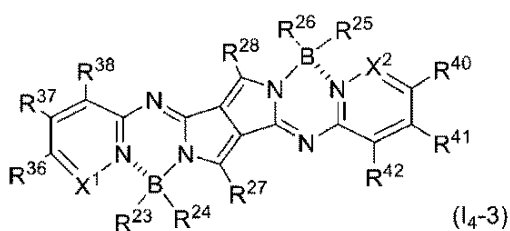
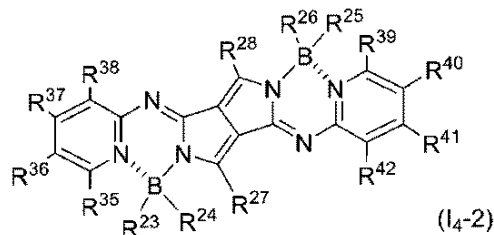
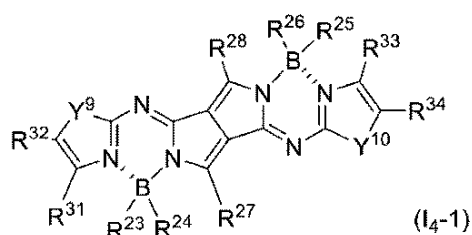
50

基を表す、又は

(q9) R^{41} 及び R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{39} 及び R^{40} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。) のいずれかで表される化合物、及び下記一般式 (I4-1) ~ (I4-6)

【0026】

【化9】



【0027】

(式 (I4-1) ~ (I4-6) 中、 $R^{23} \sim R^{28}$ は、前記式 (I3-1) と同じである。式 (I4-1) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ 、 Y^9 、及び Y^{10} は、前記式 (I3-1) と同じであり、式 (I4-2) ~ (I4-6) 中、 $R^{35} \sim R^{42}$ は、前記式 (I3-2) と同じであり、式 (I4-3) ~ (I4-6) 中、 X^1 、及び X^2 は、前記式 (I3-3) と同じである。) のいずれかで表される化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の化合物を含有する、前記 [1] の粉末状色素組成物。

【0028】

[5] 下記一般式 (I1-1-1) ~ (I1-1-6)、(I1-2-1) ~ (I1-2-12)、(I2-1-1) ~ (I2-1-6)、及び (I2-2-1) ~ (I2-2-12)

【0029】

10

20

30

40

50

$$(1_{\gamma} - 1 - 1)$$

(13-1-2)

(I₁-1-3)

(11-1-4)

(11-1-5)

(I₁-1-6)

10

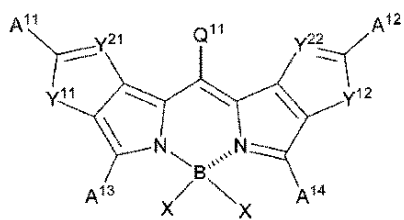
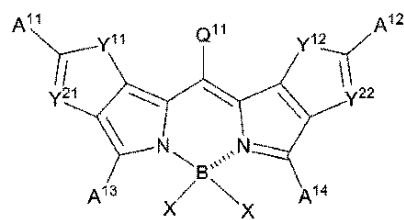
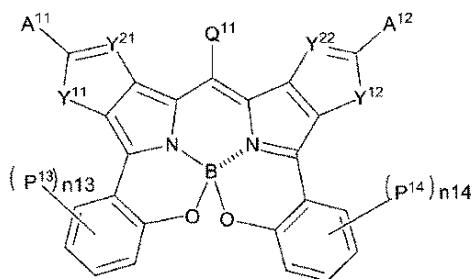
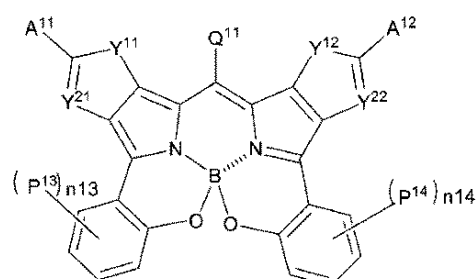
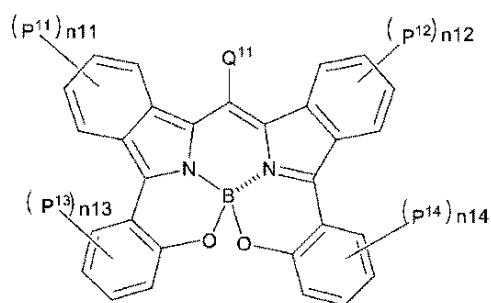
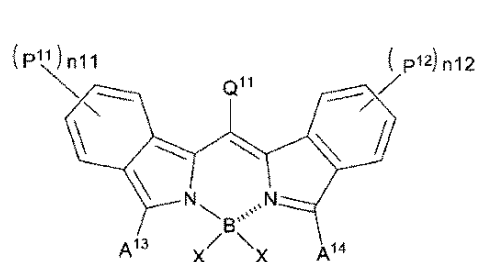
20

30

40

50

【化 1 1】

(I₁-2-1)(I₁-2-2)(I₁-2-3)(I₁-2-4)(I₁-2-5)(I₁-2-6)

【 0 0 3 1】

10

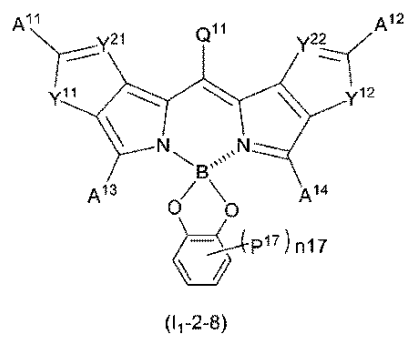
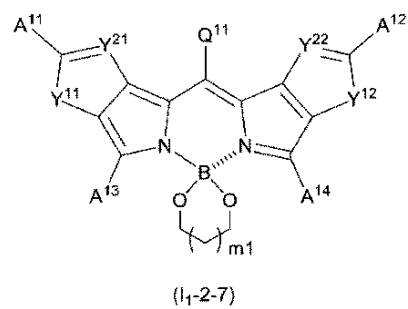
20

30

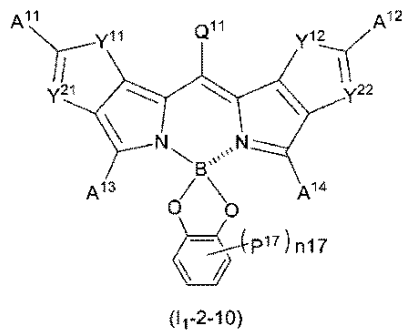
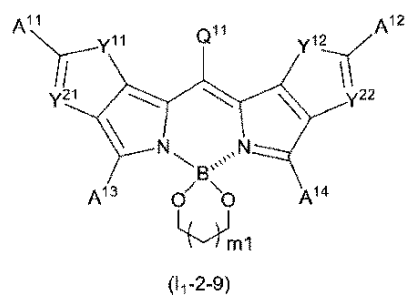
40

50

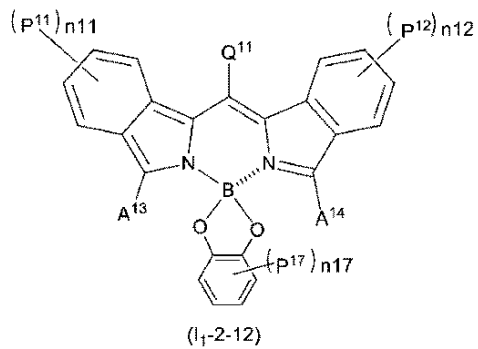
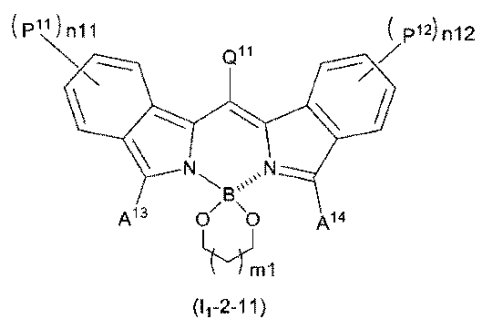
【化 1 2】



10



20



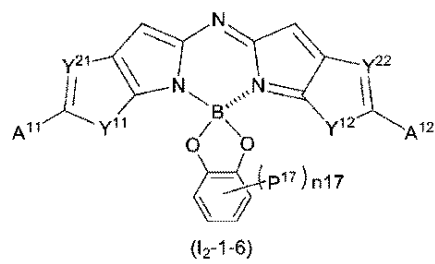
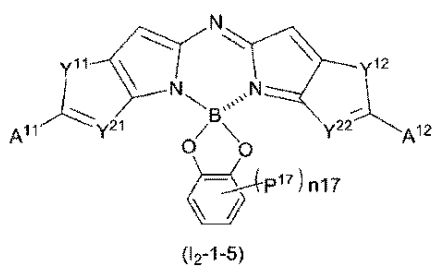
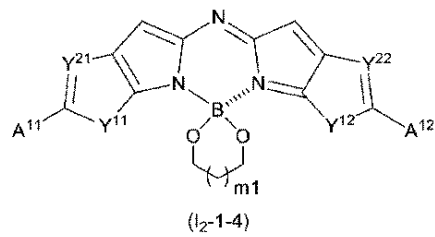
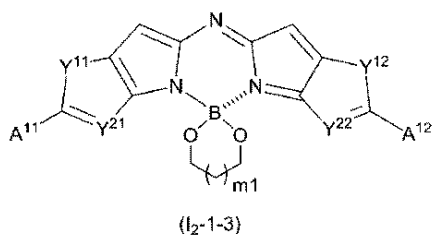
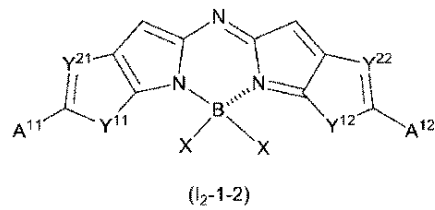
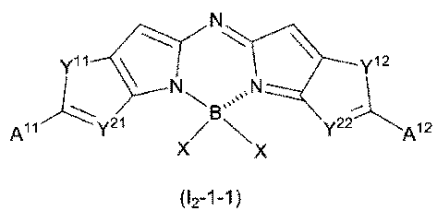
【 0 0 3 2】

30

40

50

【化 1 3】



【 0 0 3 3】

10

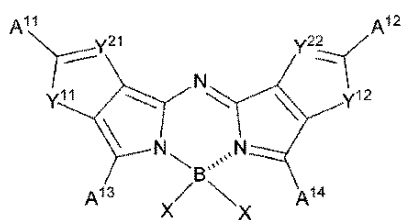
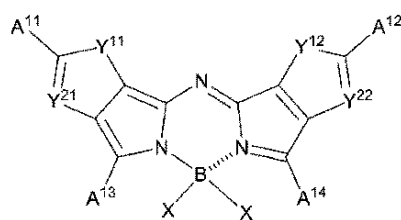
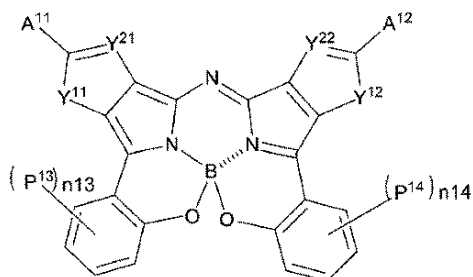
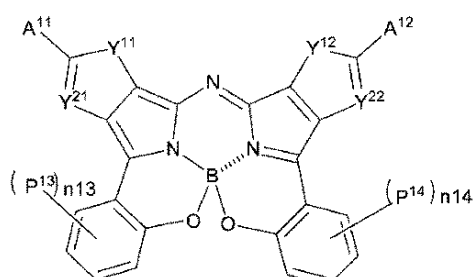
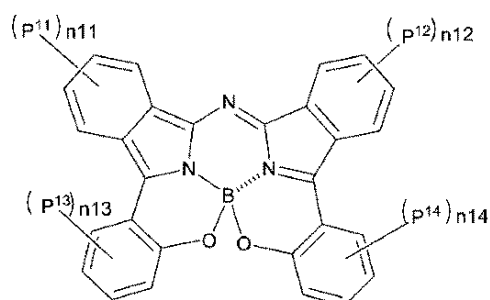
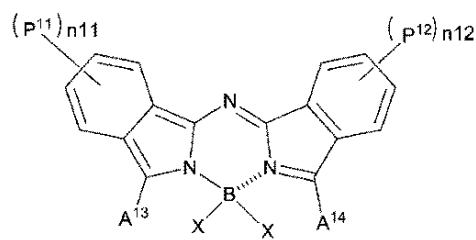
20

30

40

50

【化 1 4】

(I₂-2-1)(I₂-2-2)(I₂-2-3)(I₂-2-4)(I₂-2-5)(I₂-2-6)

【 0 0 3 4】

10

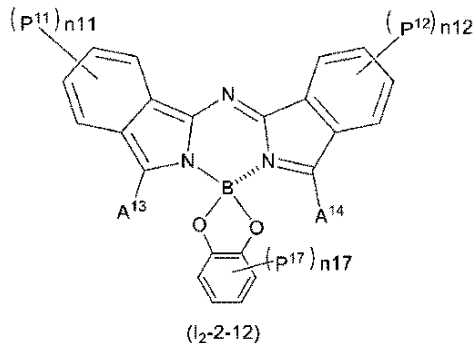
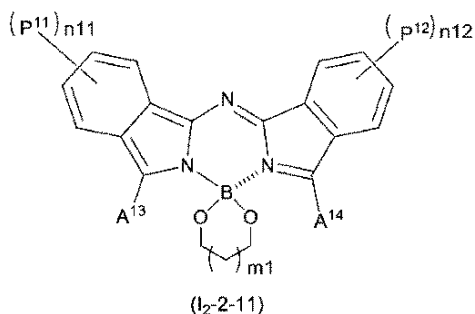
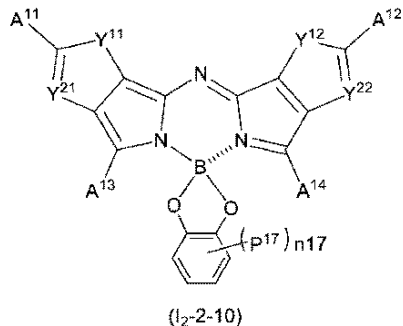
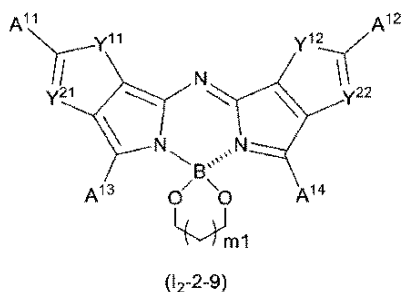
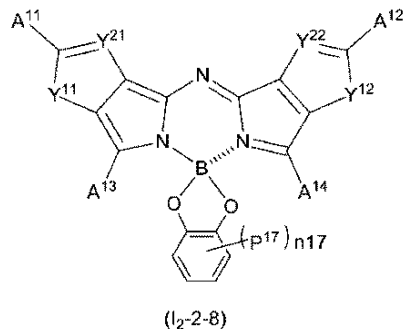
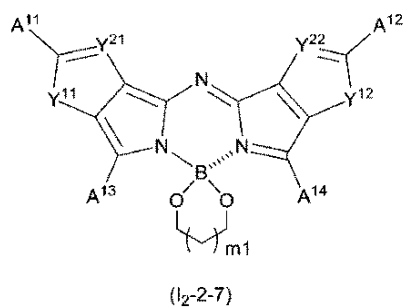
20

30

40

50

【化 1 5】



【 0 0 3 5】

[式中、Y¹¹及びY¹²は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表し；
Y²¹及びY²²は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；
Q¹¹は、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、又はフェニル基を表し；
Xは、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアシルオキシ基を表し；
P¹¹～P¹⁴及びP¹⁷は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表し；
A¹¹～A¹⁴は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいフェニル基、又はハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し；
n₁₁～n₁₄及びn₁₇は、互いに独立して、0～3の整数を表し；
m₁は0又は1を表す。]

のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含有する、前記【1】の粉末状色素組成物。

【6】 下記一般式 (I₃-7) ～ (I₃-9) 及び (I₄-7) ～ (I₄-9)

【 0 0 3 6】

10

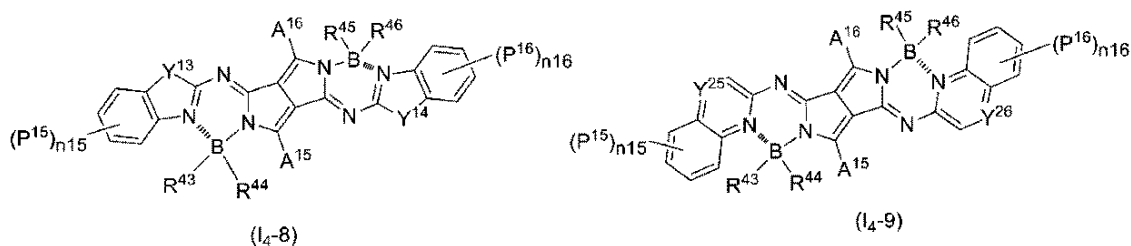
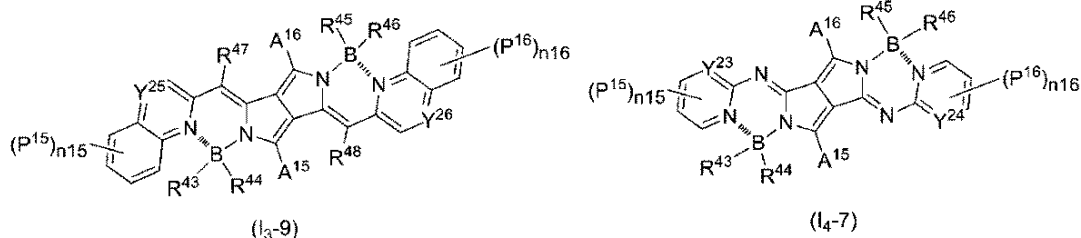
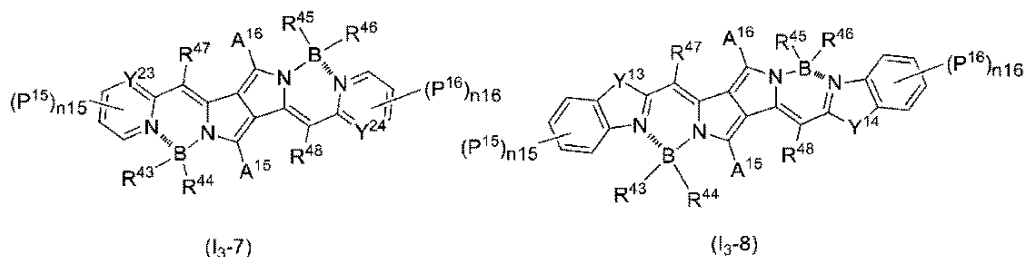
20

30

40

50

【化 16】



【0037】

〔式中、Y²³及びY²⁴は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；
Y¹³及びY¹⁴は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表し；
Y²⁵及びY²⁶は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；
R⁴⁷及びR⁴⁸は、互いに独立して、水素原子又は電子求引性基を表し；
R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、及びR⁴⁶は、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を表し；
P¹⁵及びP¹⁶は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表し；
n₁₅及びn₁₆は、互いに独立して、0～3の整数を表し；
A¹⁵及びA¹⁶は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいフェニル基を表す。〕
のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含有する、前記〔1〕の粉末状色素組成物。

【0038】

〔7〕 前記反射スペクトルが、積分球を使った拡散反射測定により得られたスペクトルである、前記〔1〕～〔6〕のいずれかの粉末状色素組成物。

〔8〕 近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物の製造方法であって、

前記近赤外蛍光色素を、低極性溶媒に加熱溶解させた後、徐冷して再結晶化する結晶化工程と、

前記結晶化工程で得られた結晶を粉末化して粉末状色素組成物を製造する粉末化工程と、を有し、

前記粉末状色素組成物の反射スペクトルは、

520～560nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、

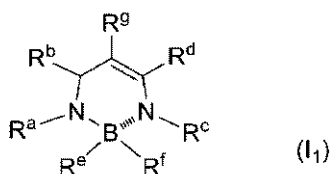
520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがあるものの、当該範囲内における相対反射率の最大値から、300～400 nmの範囲内における相対反射率の平均値を差し引いた値が5%以下であり、

前記近赤外蛍光色素が、

下記一般式 (I₁)

【0039】

【化17】



10

【0040】

(式 (I₁) 中、

R^a 及び R^b は、R^a が結合する窒素原子及び R^b が結合する炭素原子と共に、芳香族5員環、芳香族6員環、又は2～3個の5員環若しくは6員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

R^c 及び R^d は、R^c が結合する窒素原子及び R^d が結合する炭素原子と共に、芳香族5員環、芳香族6員環、又は2～3個の5員環若しくは6員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

20

R^e 及び R^f は、ハロゲン原子又は酸素原子を表し；

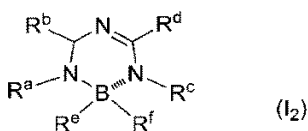
R^g は、水素原子、又は電子求引性基を表す。

ただし、R^e 及び R^f が酸素原子の場合には、R^e、R^e と結合するホウ素原子、R^a、及び R^a が結合する窒素原子が共に環を形成してもよく、R^f、R^f と結合するホウ素原子、R^c、及び R^c が結合する窒素原子が共に環を形成してもよい。R^e が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R^e は置換基を有する酸素原子であり、R^f が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R^f は置換基を有する酸素原子である。)

下記一般式 (I₂)

【0041】

【化18】



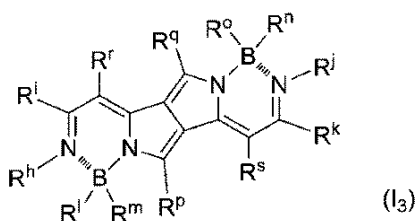
30

【0042】

(式 (I₂) 中、R^a～R^f は、前記式 (I₁) と同じである。) で表される化合物、下記一般式 (I₃)

【0043】

【化19】



40

【0044】

(式 (I₃) 中、

50

R^h 及び R^i は、 R^h が結合する窒素原子及び R^i が結合する炭素原子と共に、芳香族 5 員環、芳香族 6 員環、又は 2～3 個の 5 員環若しくは 6 員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

R^j 及び R^k は、 R^j が結合する窒素原子及び R^k が結合する炭素原子と共に、芳香族 5 員環、芳香族 6 員環、又は 2～3 個の 5 員環若しくは 6 員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

R^l 、 R^m 、 R^n 、及び R^o は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

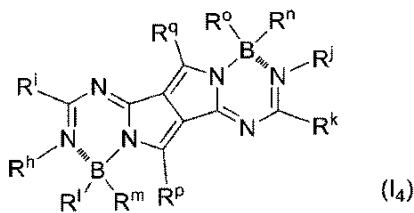
R^p 及び R^q は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、

R^r 及び R^s は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表す。) で表される化合物、

及び下記一般式 (I₄)

【0045】

【化20】



【0046】

(式 (I₄) 中、 $R^h \sim R^q$ は、前記式 (I₃) と同じである。) で表される化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の化合物である、粉末状色素組成物の製造方法。〔

9〕 前記低極性溶媒が、トルエンである、前記〔8〕の粉末状色素組成物の製造方法。

〔10〕 前記低極性溶媒が、30wt%以下の極性溶媒を含有する、前記〔8〕又は〔9〕の粉末状色素組成物の製造方法。

〔11〕 前記極性溶媒が、炭素数 1～4 のアルコールである、前記〔10〕の粉末状色素組成物の製造方法。

〔12〕 前記〔1〕～〔7〕のいずれかの粉末状色素組成物及び樹脂を含有し、極大蛍光波長が 650nm 以上であることを特徴とする、樹脂組成物。

〔13〕 前記樹脂が熱可塑性樹脂である、前記〔12〕の樹脂組成物。

〔14〕 前記近赤外蛍光色素と前記樹脂とが熔融混練されたものである、前記〔12〕又は〔13〕の樹脂組成物。

〔15〕 極大蛍光波長が 700nm 以上である、前記〔12〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物。

〔16〕 医療用材料として用いられる、前記〔12〕～〔15〕のいずれかの樹脂組成物。

〔17〕 前記〔12〕～〔16〕のいずれかの樹脂組成物を加工して得られる成形体。

〔18〕 少なくとも一部が、患者の体内で使用される医療用具である、前記〔17〕の成形体。

【発明の効果】

【0047】

本発明に係る粉末状色素組成物は、耐熱性と発光量子収率に優れる上に、さらに樹脂への分散性も良好な近赤外蛍光色素からなる。当該粉末状色素組成物を含有させた樹脂組成物は、組成物中に均一に近赤外蛍光色素が分散しており、当該樹脂組成物を用いて成形した場合には、成形体に点状やスジ状の外観欠陥が生じ難い。このため、当該粉末状色素組成物を含有させた樹脂組成物は、製品品質の均質性が特に要求される医療用材料として特に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】近赤外蛍光色素A2と近赤外蛍光色素A3の300～600nmの反射スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

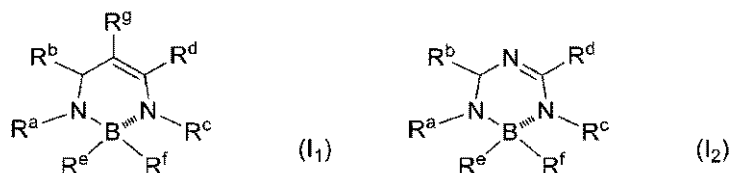
【0049】

<近赤外蛍光色素>

本発明に係る粉末状色素組成物は、近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物である。本発明に係る粉末状色素組成物が含有する近赤外蛍光色素は、具体的には、下記一般式（I₁）一般式（I₂）、一般式（I₃）、又は一般式（I₄）で表される化合物である。当該化合物を、以下、「本発明に係る近赤外蛍光色素」ということがある。

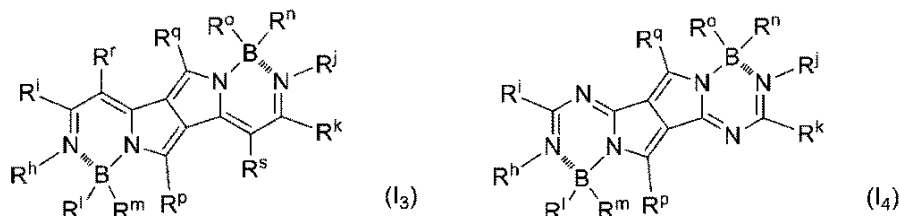
【0050】

【化21】



【0051】

【化22】



【0052】

一般式（I₁）又は一般式（I₂）中、R^a及びR^bは、R^aが結合する窒素原子及びR^bが結合する炭素原子と共に1～3個の環からなる芳香環を形成する。同様に、一般式（I₁）又は一般式（I₂）中、R^c及びR^dは、R^cが結合する窒素原子及びR^dが結合する炭素原子と共に1～3個の環からなる芳香環を形成する。R^a及びR^bが形成する芳香環、並びにR^c及びR^dが形成する芳香環の各環は、5員環又は6員環である。一般式（I₁）又は一般式（I₂）で表される化合物は、R^a及びR^bが形成する芳香環とR^c及びR^dが形成する芳香環が、2個の窒素原子と結合するホウ素原子を含む環により縮合した環構造を有する。すなわち、一般式（I₁）又は一般式（I₂）で表される化合物は、広い共役平面からなる堅牢な縮合環構造を有する。

【0053】

一般式（I₃）又は一般式（I₄）中、R^h及びRⁱは、R^hが結合する窒素原子及びRⁱが結合する炭素原子と共に1～3個の環からなる芳香環を形成する。同様に、一般式（I₃）又は一般式（I₄）中、R^j及びR^kは、R^jが結合する窒素原子及びR^kが結合する炭素原子と共に1～3個の環からなる芳香環を形成する。R^h及びRⁱが形成する芳香環、並びにR^j及びR^kが形成する芳香環の各環は、5員環又は6員環である。一般式（I₃）又は一般式（I₄）で表される化合物は、R^h及びRⁱが形成する芳香環と2個の窒素原子と結合するホウ素原子を含む環と1個の窒素原子を含む5員のヘテロ環とが縮合した3環と、R^j及びR^kが形成する芳香環と2個の窒素原子と結合するホウ素原子を含む環と1個の窒素原子を含む5員のヘテロ環とが縮合した3環とが5員のヘテロ環同士において縮合した環構造、すなわち、すくなくとも6環が縮合した環構造を有する。このように、一般式（I₃）又は一般式（I₄）で表される化合物は、非常に広い共役平面からなる

堅牢な縮合環構造を有する。

【0054】

R^a 及び R^b が形成する芳香環、 R^c 及び R^d が形成する芳香環、 R^h 及び R^i が形成する芳香環、並びに R^j 及び R^k が形成する芳香環としては、芳香性を有するものであれば特に限定されるものではない。当該芳香環としては、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、イソインドール環、インドール環、インダゾール環、プリン環、ペリミジン環、チエノピロール環、フロピロール環、ピロロチアゾール環、ピロロオキサゾール環等が挙げられる。極大蛍光波長が近赤外領域まで長波長化することから、特に、一般式 (I₁) 又は一般式 (I₃) の場合は、当該芳香環としては、縮環数が2又は3であることが好ましく、合成上の煩雑さなどの点から2であることがより好ましい。ただし、当該芳香環の縮環数が1である場合にも、環上の置換基やホウ素上の置換基を工夫することで長波長化も可能である。また、特に、一般式 (I₂) 又は一般式 (I₄) の場合は、置換アリール基やヘテロアリール基を結合させるだけで、近赤外領域まで長波長化させることができる。

10

【0055】

R^a 及び R^b が形成する芳香環、 R^c 及び R^d が形成する芳香環、 R^h 及び R^i が形成する芳香環、並びに R^j 及び R^k が形成する芳香環としては、置換基を有していないものであってもよく、1個又は複数個の置換基を有していてもよい。当該芳香環が有する置換基としては、「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」であればよい。

【0056】

本発明に係る樹脂組成物を医療用材料（医療用具の原材料）として用いる場合には、本発明に係る近赤外蛍光色素としては、必要な生物学的安全性試験において、変異原性、細胞毒性、感作性、皮膚刺激性などが無いものが好ましい。また、安全性の観点から、本発明に係る近赤外蛍光色素が、血液や組織液などの体液によって、本発明に係る樹脂組成物を加工して得られた成形体から溶出しないことが好ましい。このため、本発明に係る近赤外蛍光色素は、血液などの生体成分等への溶解性が低いことが好ましい。ただし、本発明に係る近赤外蛍光色素自体が水溶性であっても、本発明に係る樹脂組成物中の樹脂成分自体が体液等にほとんど溶出しない場合であり、かつ近赤外蛍光色素自体の含有量が微量である場合には、本発明に係る樹脂組成物の成形体は、生体内においても近赤外蛍光色素の溶出を避けて使用することが可能である。これらを考慮し、当該置換基としては、変異原性等を発現し難いものや、水溶性を低下させるものが選択されることが好ましい。

20

30

【0057】

当該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、スルホン酸基、アルキルスルフォニル基、ハロゲノスルフォニル基、チオール基、アルキルチオ基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミドカルボニル基、アルキルカルボニルアミド基、アシル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シリル基、モノアルキルシリル基、ジアルキルシリル基、トリアルキルシリル基、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基、アリール基及びヘテロアリール基等が挙げられる。 R^a 及び R^b が形成する芳香環、 R^c 及び R^d が形成する芳香環、 R^h 及び R^i が形成する芳香環、並びに R^j 及び R^k が形成する芳香環が有する置換基としては、生体に対する安全性の点からシアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミド基、アルキルスルフォニル基、フッ素、塩素、アリール基、又はヘテロアリール基であることが好ましく、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。ただし、これらの置換基以外の置換基であっても、さらに適当な置換基を導入することにより安全性を向上させることもできることから、これらの置換基に限定されるものではない。

40

【0058】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を挙げるこ

50

ができ、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

【0059】

アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基としては、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状（脂肪族環基）であってもよい。これらの基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がさらに好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基（*tert*-ブチル基）、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、イソプロピニル基、1-ブチニル基、イソブチニル基等が挙げられる。

【0060】

アルキルスルフォニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミドカルボニル基、アルキルカルボニルアミド基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルシリル基、ジアルキルシリル基、トリアルキルシリル基、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、及びトリアルコキシシリル基におけるアルキル基部分としては、前記アルキル基と同様のものが挙げられる。例えば、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。また、例えば、モノアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基等を挙げることができ、ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、エチルメチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、ブチルメチルアミノ基、エチルプロピルアミノ基、ブチルエチルアミノ基等を挙げることができる。

【0061】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基である。

ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チエニル基、フラニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、チアジアゾール基等の5員環ヘテロアリール基；ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基等の6員環ヘテロアリール基；インドリル基、イソインドリル基、インダゾリル基、キノリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基などの縮合ヘテロアリール基を挙げることができる。

【0062】

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及びヘテロアリール基は、無置換の基であってもよく、1以上の水素原子が置換基によって置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、アルデヒド基、スルホン酸基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

【0063】

蛍光色素の吸収波長及び蛍光波長は周辺の環境に依存する。それ故、樹脂中における蛍光色素の吸収波長は、溶液中と比較して短波長化する場合もあれば、長波長化する場合も

10

20

30

40

50

ある。本発明に係る近赤外蛍光色素自身の吸収波長が長波長化されている場合には、種々の樹脂中でも極大吸収波長が近赤外領域にあるようになるため好ましい。蛍光色素の極大吸収波長は、分子内の適切な位置に電子供与性基と電子求引性基を導入することにより、最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）間のバンドギャップを狭め、より長波長化することができる。

【0064】

例えば、一般式（I₁）で表される化合物のうち、R^a及びR^bが形成する芳香環並びにR^c及びR^dが形成する芳香環に電子供与性基を導入し、R^eに電子求引性基を導入することにより、当該化合物の極大吸収波長及び極大蛍光波長をより長波長化することができる。同様に、一般式（I₃）で表される化合物のうち、R^h及びRⁱが形成する芳香環並びにR^j及びR^kが形成する芳香環に電子供与性基を導入すること、R^p及びR^qが芳香環の場合には当該芳香環に電子供与性基を導入すること、又はR^r及びR^sに電子求引性基を導入することにより、当該化合物の極大吸収波長及び極大蛍光波長をより長波長化することができる。これらの設計を組み合わせることにより、目的の波長に調整することが可能である。

【0065】

アザBODIPY骨格を有する一般式（I₂）で表される化合物は、R^a及びR^bが形成する芳香環並びにR^c及びR^dが形成する芳香環が無置換であっても比較的長波長に吸収を有する骨格である。一般式（I₁）で表される化合物とは異なり、当該骨格ではピロールの架橋部分が窒素原子であるために窒素上に置換基を導入することができないが、ピロール部分（R^a及びR^bが形成する芳香環並びにR^c及びR^dが形成する芳香環）に電子供与性基を導入することにより、当該化合物の極大吸収波長及び極大蛍光波長をより長波長化できる。同様に、一般式（I₄）で表される化合物の場合、ピロール部分（R^h及びRⁱが形成する芳香環並びにR^j及びR^kが形成する芳香環）に電子供与性基を導入すること、又はR^p及びR^qが芳香環の場合には当該芳香環に電子供与性基を導入することにより、当該化合物の極大吸収波長及び極大蛍光波長をより長波長化できる。

【0066】

このため、R^a及びR^bが形成する芳香環、R^c及びR^dが形成する芳香環、R^h及びRⁱが形成する芳香環、並びにR^j及びR^kが形成する芳香環が有する置換基としては、「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」のうち、当該芳香環に対して電子供与性基として機能する基が好ましい。当該芳香環に電子供与性基が導入されることにより、一般式（I₁）、一般式（I₂）、一般式（I₃）、又は一般式（I₄）で表される化合物の蛍光がより長波長側になる。電子供与性基として機能する基としては、例えば、アルキル基；メトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、p-アルコキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、ジアルコキシフェニル基等のアリール基（芳香環基）；2-チエニル基、2-フラニル基等のヘテロアリール基（複素芳香環基）等が挙げられる。アルキル基や、フェニル基の置換基中のアルキル基、アルコキシ基中のアルキル基部分としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。なお、アルキル基部分の炭素数や分岐の有無は、色素の諸物性を鑑み、適宜選択すればよい。溶解性や相溶性などの観点からは、炭素数6以上が好ましい場合や分岐している方が好ましい場合もある。R^a及びR^bが形成する芳香環、R^c及びR^dが形成する芳香環、R^h及びRⁱが形成する芳香環、並びにR^j及びR^kが形成する芳香環が有する置換基としては、C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基が好ましく、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基がより好ましく、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基又はp-メトキシフェニル基がさらに好ましい。BODIPY骨格は平面性が高いため、π-πスタッキングにより分子同士が凝集し易い。BODIPY骨格に嵩高い置換基をもつアリール基やヘテロアリール基を導入することにより、分子の凝集が抑制でき、本発明に係る樹脂組成物の発光量子収率を高くすることができる。

【0067】

一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 中、R^a 及び R^b が形成する芳香環と、R^c 及び R^d が形成する芳香環とは、相違していてもよく、同種であってもよい。一般式 (I₃) 又は一般式 (I₄) 中、R^h 及び Rⁱ が形成する芳香環と、R^j 及び R^k が形成する芳香環とは、相違していてもよく、同種であってもよい。本発明に係る近赤外蛍光色素としては、合成が容易であることに加え、より発光量子収率が高い傾向にあることから、R^a 及び R^b が形成する芳香環と R^c 及び R^d が形成する芳香環、又は R^h 及び Rⁱ が形成する芳香環と R^j 及び R^k が形成する芳香環は、同種であることが好ましい。

【0068】

一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 中、R^e 及び R^f は、互いに独立して、ハロゲン原子又は酸素原子を表す。R^e 及び R^f がハロゲン原子の場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子又は塩素原子がより好ましく、ホウ素原子と強固な結合を有することからフッ素原子が特に好ましい。R^e 及び R^f がフッ素原子の化合物は耐熱性が高いため、樹脂と高温で溶融混練する場合には有利である。なお、一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) で表される化合物としては、R^e 及び R^f がハロゲン原子又は酸素原子ではなく、ホウ素原子と結合しうる原子を含んだ置換基であっても、本発明に係る近赤外蛍光色素と同様に樹脂に含有させることができる。当該置換基としては、蛍光を阻害しないものであれば許容される。

【0069】

一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 中、R^e 及び R^f が酸素原子の場合、R^e、R^e と結合するホウ素原子、R^a、及び R^a が結合する窒素原子が共に環を形成してもよく、R^f、R^f と結合するホウ素原子、R^c、及び R^c が結合する窒素原子が共に環を形成してもよい。つまり、環構造を形成する場合は、R^e、R^e と結合するホウ素原子、R^a、及び R^a が結合する窒素原子が形成する環は、R^a 及び R^b が形成する芳香環と縮合し、R^f、R^f と結合するホウ素原子、R^c、及び R^c が結合する窒素原子が形成する環は、R^c 及び R^d が形成する芳香環と縮合する。R^e 等が形成する環及び R^f 等が形成する環は、好ましくは6員環である。

【0070】

一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 中、R^e が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R^e は置換基を有する酸素原子（置換基と結合した酸素原子）である。当該置換基としては、C₁₋₂₀アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、又はヘテロアリールカルボニル基等が挙げられる。同様に、一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 中、R^f が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R^f は置換基を有する酸素原子（置換基と結合した酸素原子）である。当該置換基としては、C₁₋₂₀アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、又はヘテロアリールカルボニル基等が挙げられる。なお、R^e 及び R^f が共に置換基を有する酸素原子の場合、R^e が有する置換基と R^f が有する置換基とは、同種であってもよく異種であってもよい。

【0071】

一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 中、R^e 及び R^f が酸素原子の場合、R^e、R^f、並びに R^e 及び R^f と結合するホウ素原子が共に環を形成してもよい。当該環構造としては、例えば、R^e 及び R^f が同じアリール環又はヘテロアリール環と連結している構造、R^e 及び R^f がアルキレン基により連結している構造が挙げられる。

【0072】

一般式 (I₃) 又は一般式 (I₄) 中、R^l、R^m、Rⁿ、及び R^o は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。R^l、R^m、Rⁿ、又は R^o がハロゲン原子の場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子又は塩素原子がより好ましく、ホウ素原子と強固な結合を有することからフッ素原子が特に好ましい。R^l、R^m、Rⁿ、及び R^o がフッ素原子の化合物は耐熱性が高いため、樹脂と高温で溶融混練する場合には有利

10

20

30

40

50

である。

【0073】

なお、本願発明及び本願明細書において、「C₁₋₂₀アルキル基」は炭素数1～20のアルキル基を意味し、「C₁₋₂₀アルコキシ基」は炭素数1～20のアルコキシ基を意味する。

【0074】

R^l、R^m、Rⁿ、又はR^oがC₁₋₂₀アルキル基の場合、当該アルキル基としては、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状（脂肪族環基）であってもよい。当該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。

10

【0075】

R^l、R^m、Rⁿ、又はR^oがC₁₋₂₀アルコキシ基の場合、当該アルコキシ基のアルキル基部分としては、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状（脂肪族環基）であってもよい。当該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

20

【0076】

R^l、R^m、Rⁿ、又はR^oがアリール基の場合、当該アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられる。

R^l、R^m、Rⁿ、又はR^oがヘテロアリール基の場合、当該ヘテロアリール基としては、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チエニル基、フラニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、チアジアゾール基等の5員環ヘテロアリール基；ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基等の6員環ヘテロアリール基；インドリル基、イソインドリル基、インダゾリル基、キノリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基などの縮合ヘテロアリール基を挙げることができる。

30

【0077】

R^l、R^m、Rⁿ、又はR^oが表すC₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基は、無置換の基であってもよく、1以上の水素原子が置換基によって置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、アルデヒド基、スルホン酸基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

【0078】

一般式(I₃)又は一般式(I₄)で表される化合物としては、R^l、R^m、Rⁿ、及びR^oがハロゲン原子、無置換のアリール基、又は置換基を有するアリール基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基がより好ましく、フッ素原子又は無置換のフェニル基が特に好ましい。

40

【0079】

一般式(I₃)又は一般式(I₄)中、R^p及びR^qは、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。R^p及びR^qが表すハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、前記一般式(I₃)のR^l、R^m、Rⁿ、又はR^oと同様のものが挙げられる。

50

【0080】

一般式 (I₃) 又は一般式 (I₄) で表される化合物としては、R^p 及び R^q が水素原子又はアリール基であるものが好ましく、無置換のフェニル基、又は C₁₋₂₀ アルキル基若しくは C₁₋₂₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものが好ましく、無置換のフェニル基、又は C₁₋₂₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものがより好ましく、無置換のフェニル基、又は C₁₋₁₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものが特に好ましい。

【0081】

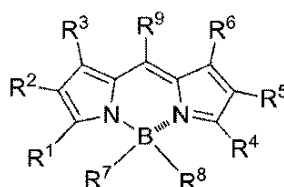
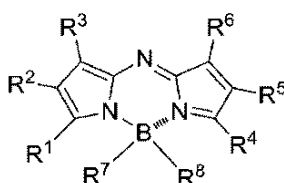
一般式 (I₁) 中、R^g は、水素原子、又は電子求引性基を表す。また、一般式 (I₃) 中、R^r 及び R^s は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表す。当該電子求引性基としては、例えば、トリフルオロメチル基などのようなハロゲン化メチル基；ニトロ基；シアノ基；アリール基；ヘテロアリール基；アルキニル基；アルケニル基；カルボキシル基、アシル基、カルボニルオキシ基、アミド基、アルデヒド基などのカルボニル基を有する置換基；スルホキシド基；スルホニル基；アルコキシメチル基；アミノメチル基などが挙げられ、これらの電子求引性基を置換基として持つアリール基やヘテロアリール基なども使用することができる。これらの電子求引性基の中でも、極大蛍光波長の長波長化の点から、強い電子求引性基として機能し得るトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、スルホニル基等が好ましい。

【0082】

本発明に係る近赤外蛍光色素としては、下記一般式 (I₁₋₀) 又は一般式 (I₂₋₀) で表される化合物が好ましい。ボロンジピロメテン骨格を有する化合物は、極大蛍光波長がより長波長になるため好ましく、特に下記の (p2)、(p3)、(q2)、又は (q3) を充足する、ピロール環が芳香環又は複素芳香環と縮合した化合物は、極大波長が更に長波長になるため、近赤外蛍光色素として好ましい。

【0083】

【化23】

(I₁₋₀)(I₂₋₀)

【0084】

一般式 (I₁₋₀) 又は一般式 (I₂₋₀) 中、R¹、R²、及び R³ は、下記 (p1) ~ (p3) のいずれかを充足する。

(p1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p2) R¹ 及び R² は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、R³ は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(p3) R² 及び R³ は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、R¹ は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

【0085】

一般式 (I₁₋₀) 又は一般式 (I₂₋₀) 中、R⁴、R⁵、及び R⁶ は、下記 (q1) ~ (q3) のいずれかを充足する。

(q1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q2) R⁴ 及び R⁵ は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、R⁶ は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール

ル基を表す、又は

(q 3) R^5 及び R^6 は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、 R^4 は水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

【0086】

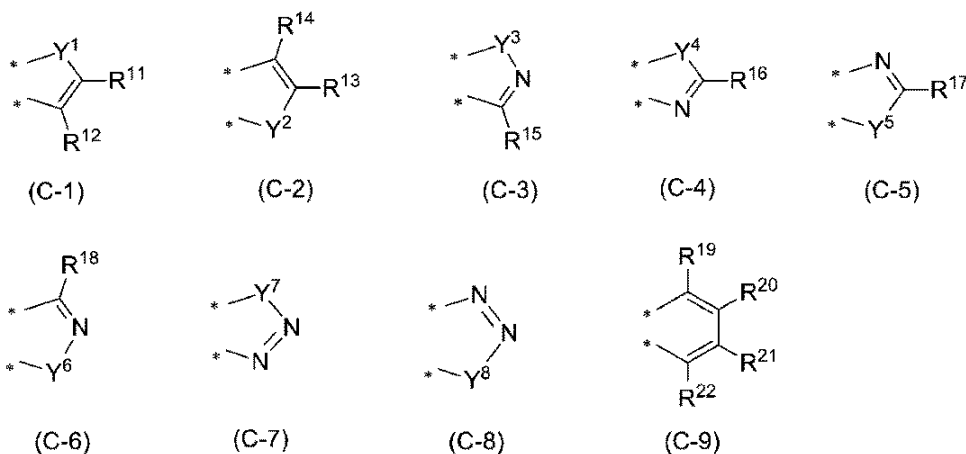
前記 (p 1) ~ (p 3) 又は (q 1) ~ (q 3) におけるハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、それぞれ、 R^a と R^b において「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」として例示されたものを用いることができる。

【0087】

前記 (p 2) ~ (p 3) 又は (q 2) ~ (q 3) において、 R^1 及び R^2 が共に形成する芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環、 R^4 及び R^5 が共に形成する芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環、 R^2 及び R^3 が共に形成する芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環、 R^5 及び R^6 が共に形成する芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環としては、下記一般式 (C-1) ~ (C-9) のいずれかで表されるものが好ましく、下記一般式 (C-1)、(C-2)、又は (C-9) のいずれかで表されるものがより好ましい。下記一般式 (C-1) ~ (C-9) 中、アスタリスクが付されている箇所が、一般式 (I₁-0) 又は一般式 (I₂-0) 中のボロンジピロメテン骨格と結合する部分である。

【0088】

【化 2 4】



【0089】

前記一般式 (C-1) ~ (C-8) 中、 $Y^1 \sim Y^8$ は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表す。当該 $Y^1 \sim Y^8$ としては、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子であることが好ましく、互いに独立して硫黄原子又は酸素原子であることがより好ましい。

【0090】

前記一般式 (C-1) ~ (C-9) 中、 $R^{11} \sim R^{22}$ は、互いに独立して水素原子、又は前記化合物の蛍光を阻害しない任意の基を表す。「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」としては、 R^a と R^b における「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」で例示されたものを用いることができる。 $R^{11} \sim R^{22}$ としては、互いに独立して、水素原子、無置換のアリール基、置換基を有するアリール基、無置換のヘテロアリール基、又は置換基を有するヘテロアリール基であることが好ましく、水素原子、(無置換の)フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基がより好ましく、水素原子、(無置換の)フェニル基、又はp-メトキシフェニル基がさらに好ましい。電子供与性を高めることと、嵩高い置換基によりBODIPY骨格の凝集を抑制できることから、前記化合物は、少なくとも一つの前記の無置換のアリール基、置換基を有するアリール基、無置換のヘテロア

10

20

30

40

50

リール基、又は置換基を有するヘテロアリール基により置換されていることが特に好ましい。

【0091】

一般式 (I₁-0) 又は一般式 (I₂-0) の化合物としては、R¹とR⁴、R²とR⁵、及びR³とR⁶は、それぞれ相違していてもよいが、同種の基であることが好ましい。つまり、R¹、R²、及びR³が前記 (p1) を充足する場合には、R⁴、R⁵、及びR⁶は前記 (q1) を充足することが好ましく、R¹、R²、及びR³が前記 (p2) を充足する場合には、R⁴、R⁵、及びR⁶は前記 (q2) を充足することが好ましく、R¹、R²、及びR³が前記 (p3) を充足する場合には、R⁴、R⁵、及びR⁶は前記 (q3) を充足することが好ましい。

10

【0092】

一般式 (I₁-0) 又は一般式 (I₂-0) の化合物としては、R¹及びR²が環を形成し、R⁴及びR⁵が環を形成している、又は、R²及びR³が環を形成し、R⁵及びR⁶が環を形成していることが好ましい。すなわち、R¹、R²、及びR³が前記 (p2) 又は (p3) を充足し、R⁴、R⁵、及びR⁶が前記 (q2) 又は (q3) を充足するものが好ましい。ポロンジピロメテン骨格にさらに芳香環又は複素芳香環が縮合することにより、極大蛍光波長がより長波長側となるためである。

【0093】

一般式 (I₁-0) 又は一般式 (I₂-0) 中、R⁷及びR⁸は、ハロゲン原子又は酸素原子を表す。R⁷及びR⁸が酸素原子の場合には、R⁷、R⁷と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、R¹、及びR¹と結合する炭素原子が共に環を形成してもよく、R⁸、R⁸と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、R⁴、及びR⁴と結合する炭素原子が共に環を形成してもよい。つまり、R⁷とホウ素原子とR¹等が形成する環と、R⁸とホウ素原子とR⁴等が形成する環は、いずれもポロンジピロメテン骨格と縮合する。R⁷とホウ素原子とR¹等が形成する環、及びR⁸とホウ素原子とR⁴等が形成する環は、好ましくは6員環である。

20

【0094】

一般式 (I₁-0) 又は一般式 (I₂-0) 中、R⁷が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R⁷は置換基を有する酸素原子（置換基と結合した酸素原子）である。当該置換基としては、C₁₋₂₀アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基等が挙げられる。同様に、一般式 (I₁-0) 又は一般式 (I₂-0) 中、R⁸が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R⁸は置換基を有する酸素原子（置換基と結合した酸素原子）である。当該置換基としては、C₁₋₂₀アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基等が挙げられる。なお、R⁷及びR⁸が共に置換基を有する酸素原子の場合、R⁷が有する置換基とR⁸が有する置換基とは、同種であってもよく異種であってもよい。

30

【0095】

一般式 (I₁-0) 中、R⁹は、水素原子、又は電子求引性基を表す。電子求引性基としては、前記R⁸で挙げられた基と同様のものが挙げられる。中でも、極大蛍光波長の長波長化の点から、強い電子求引性基として機能し得るフルオロアルキル基、ニトロ基、シアノ基、アリール基、スルホニル基が好ましく、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、スルホニル基等がより好ましく、生体に対する安全性の点からトリフルオロメチル基、シアノ基、フェニル基、スルホニル基がさらに好ましい。ただし、これらの置換基に限定されるものではない。

40

【0096】

本発明に係る近赤外蛍光色素としては、一般式 (I₁-0) 又は一般式 (I₂-0) で表される化合物のうち、R¹及びR²が共に、上記一般式 (C-1) で表される環のうち、R¹¹とR¹²のいずれか一方が水素原子であり、残る一方が、1~3個の水素原子がハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、又はC₁₋₂₀アルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基、チエニル基、又はフラニル基である環を形成し、R⁴及びR⁵が共にR¹及びR²が形成する環と同種の環を形成し、R³及びR⁶が水素原子であり、R⁷及びR⁸がハロ

50

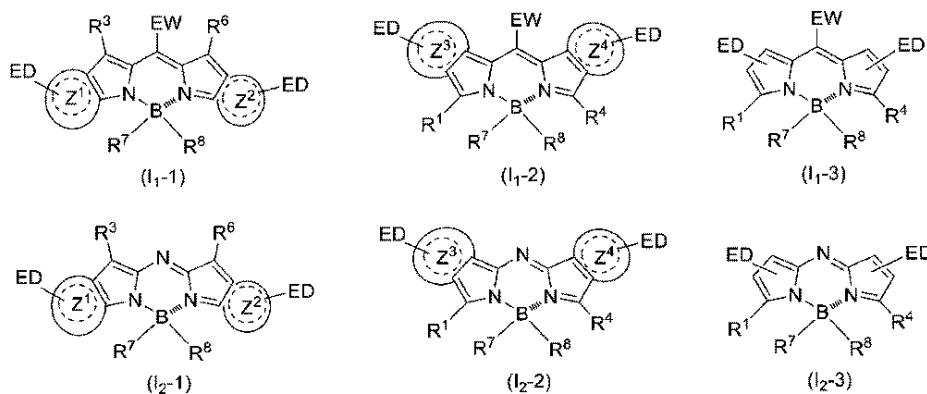
ゲン原子である化合物； R^1 及び R^2 が共に、上記一般式（C-2）で表される環のうち、 R^{13} と R^{14} のいずれか一方が水素原子であり、残る一方が、1～3個の水素原子がハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、又は C_{1-20} アルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基、チエニル基、又はフラニル基である環を形成し、 R^4 及び R^5 が共に R^1 及び R^2 が形成する環と同種の環を形成し、 R^3 及び R^6 が水素原子であり、 R^7 及び R^8 がハロゲン原子である化合物； R^2 及び R^3 が共に、上記一般式（C-1）で表される環のうち、 R^{11} と R^{12} のいずれか一方が水素原子であり、残る一方が1～3個の水素原子がハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、又は C_{1-20} アルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基、チエニル基、又はフラニル基である環を形成し、 R^5 及び R^6 が共に R^2 及び R^3 が形成する環と同種の環を形成し、 R^1 及び R^4 が水素原子であり、 R^7 及び R^8 がハロゲン原子である化合物； R^2 及び R^3 が共に、下記一般式（C-2）で表される環のうち、 R^{13} と R^{14} のいずれか一方が水素原子であり、残る一方が1～3個の水素原子がハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、又は C_{1-20} アルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基、チエニル基、又はフラニル基である環を形成し、 R^5 及び R^6 が共に R^2 及び R^3 が形成する環と同種の環を形成し、 R^1 及び R^4 が水素原子であり、 R^7 及び R^8 がハロゲン原子である化合物； R^2 及び R^3 が共に、下記一般式（C-9）で表される環のうち、 $R^{19} \sim R^{22}$ のうちのいずれか1個が1～3個の水素原子がハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、又は C_{1-20} アルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であり、残る3個が水素原子である環を形成し、 R^5 及び R^6 が共に R^2 及び R^3 が形成する環と同種の環を形成し、 R^1 及び R^4 が水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、又は C_{1-20} アルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であり、 R^7 及び R^8 がハロゲン原子である化合物；が好ましい。これらの化合物が一般式（I₁-0）で表される化合物の場合、 R^9 がトリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、又はフェニル基であるものがさらに好ましく、トリフルオロメチル基又はフェニル基であるものが特に好ましい。

【0097】

本発明に係る近赤外蛍光色素の好ましい化合物としては、下記一般的（I₁-1）、（I₁-2）、（I₁-3）、（I₂-1）、（I₂-2）、（I₂-3）が挙げられる。下記一般的（I₁-1）等中、 R^1 、 R^3 、 R^4 、及び $R^6 \sim R^8$ は上記と同義であり、EDは電子供与性基を表し、EWは電子求引性基を表し、 $Z^1 \sim Z^4$ 環は、それぞれ独立して、5員環若しくは6員環のアリール基、又は5員環若しくは6員環のヘテロアリール基を表す。

【0098】

【化25】



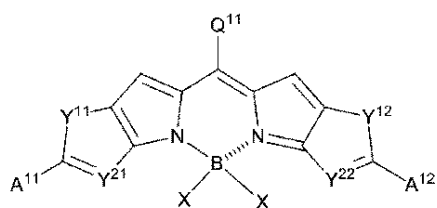
【0099】

下記一般式（I₁-1）としては、下記一般式（I₁-1-1）～（I₁-1-6）で表される化合物が好ましく、下記一般式（I₁-2）としては、下記一般式（I₁-2-1）～（I₁-2-12）で表される化合物が好ましく、下記一般式（I₂-1）としては

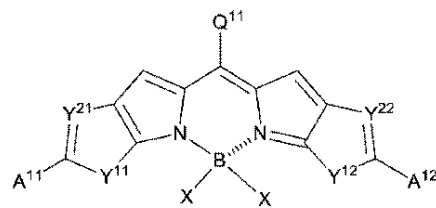
、下記一般式 (I₂-1-1) ~ (I₂-1-6) で表される化合物が好ましく、下記一般式 (I₂-2) としては、下記一般式 (I₂-2-1) ~ (I₂-2-12) で表される化合物が好ましい。

【0100】

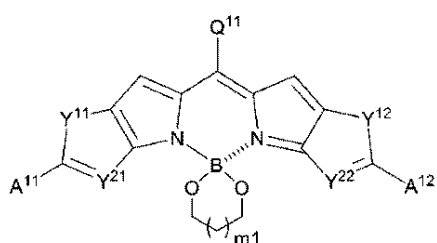
【化26】



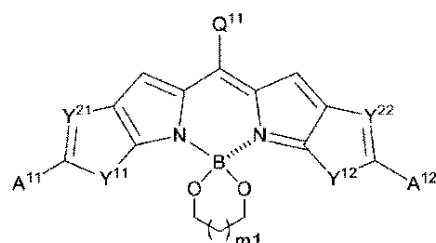
(I₁-1-1)



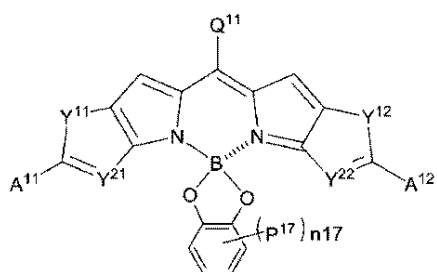
(I₁-1-2)



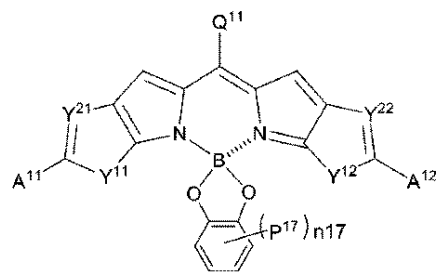
(I₁-1-3)



(I₁-1-4)



(I₁-1-5)



(I₁-1-6)

【0101】

10

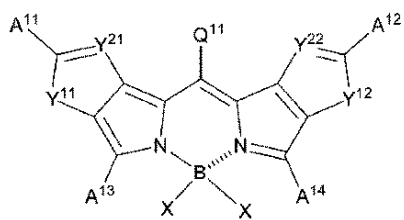
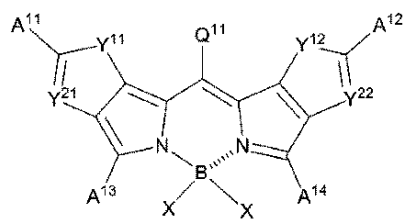
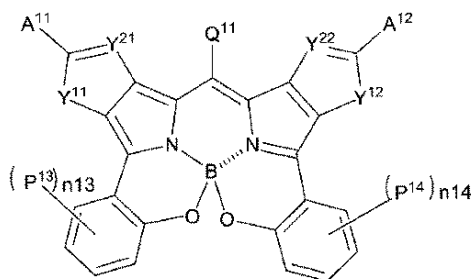
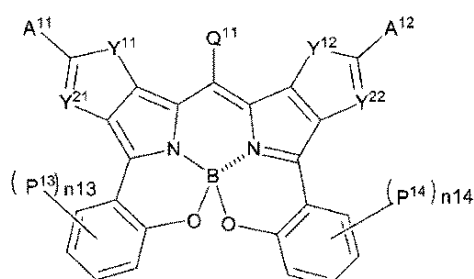
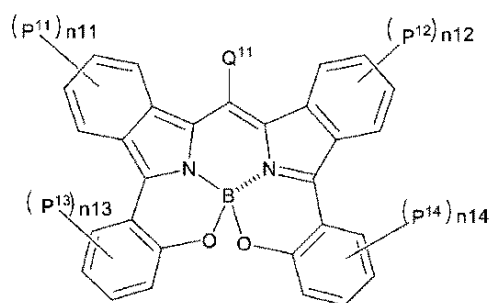
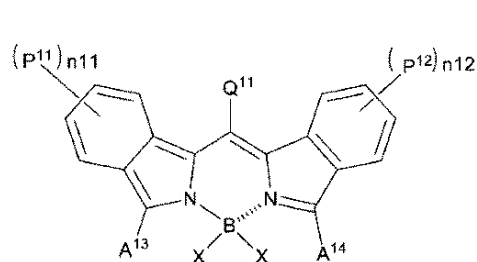
20

30

40

50

【化 2 7】

(I₁-2-1)(I₁-2-2)(I₁-2-3)(I₁-2-4)(I₁-2-5)(I₁-2-6)

【 0 1 0 2 】

10

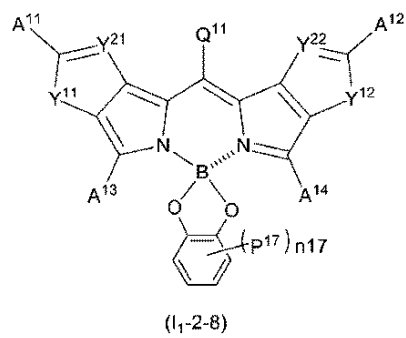
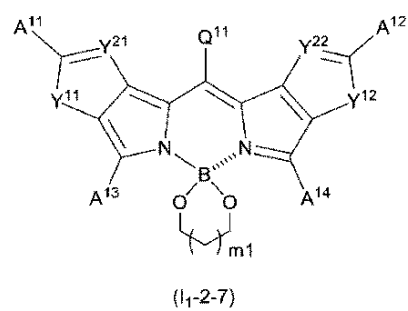
20

30

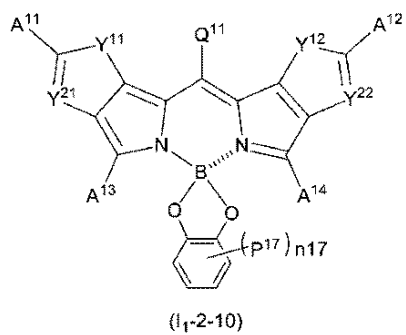
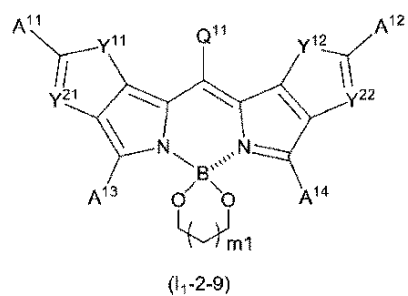
40

50

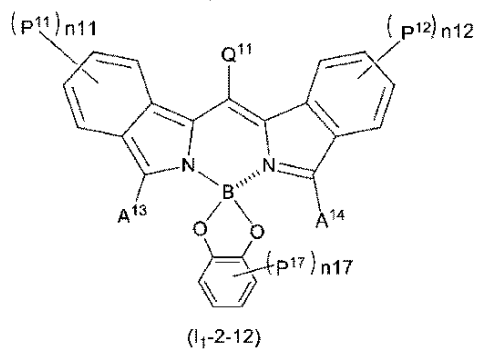
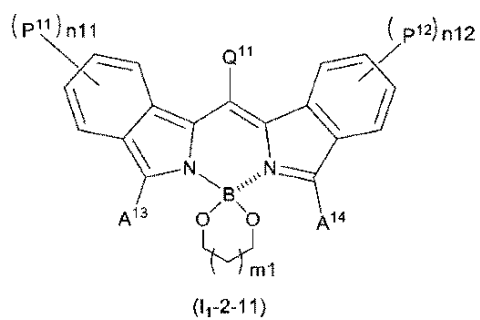
【化 2 8】



10



20



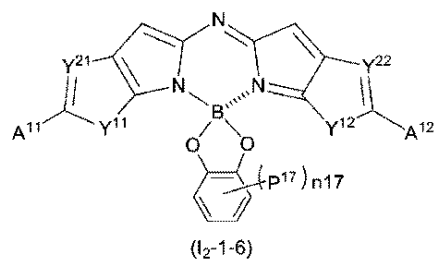
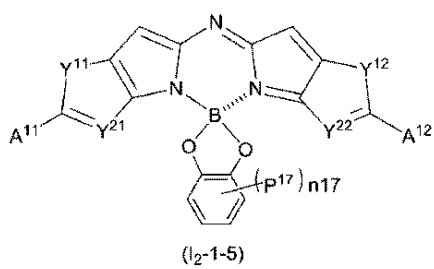
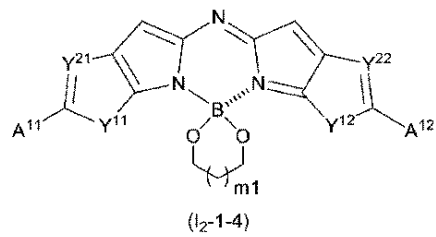
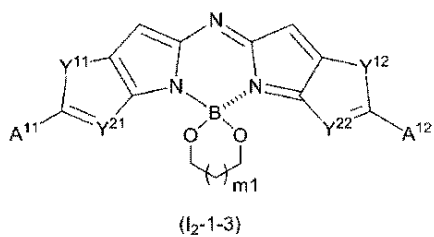
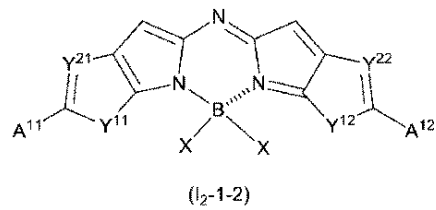
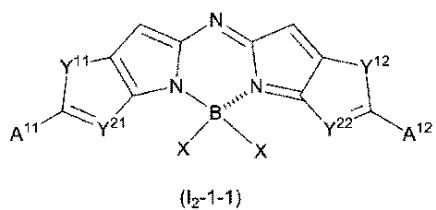
【 0 1 0 3】

30

40

50

【化 2 9】



【 0 1 0 4】

10

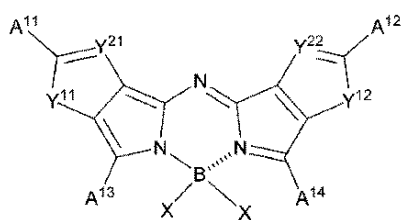
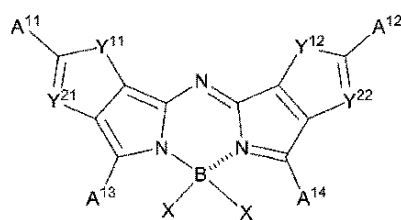
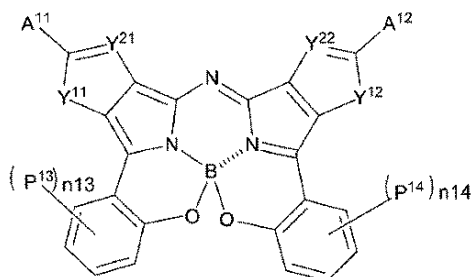
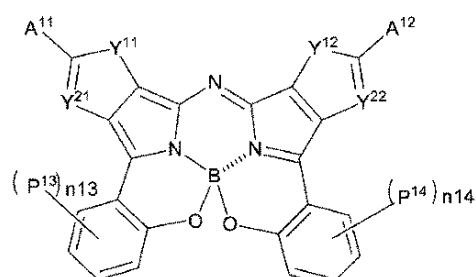
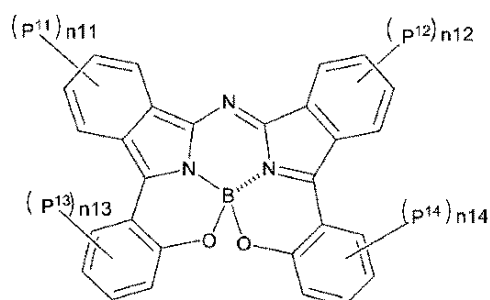
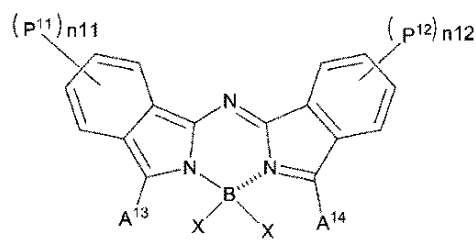
20

30

40

50

【化 3 0】

(I₂-2-1)(I₂-2-2)(I₂-2-3)(I₂-2-4)(I₂-2-5)(I₂-2-6)

【 0 1 0 5】

10

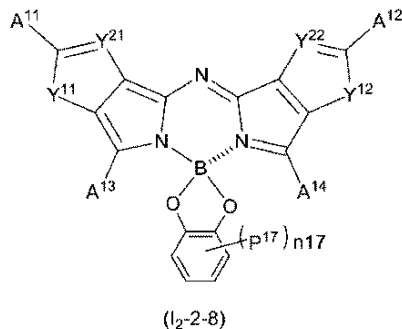
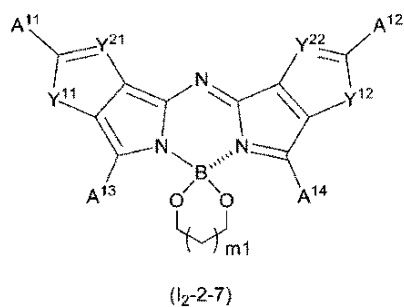
20

30

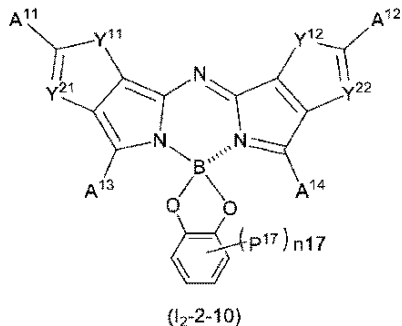
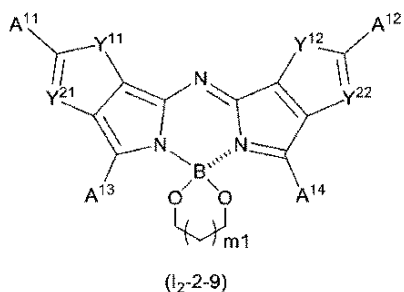
40

50

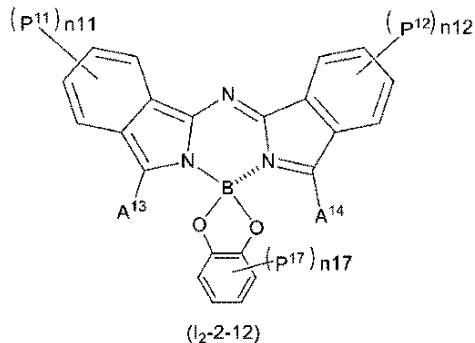
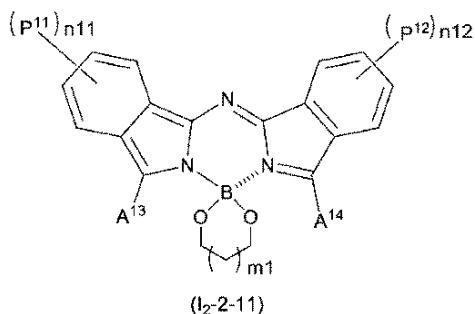
【化 3 1】



10



20



【0106】

30

一般式 (I₁-1-1) ~ (I₁-1-6)、(I₁-2-1) ~ (I₁-2-4)、(I₁-2-7) ~ (I₁-2-10)、(I₂-1-1) ~ (I₂-1-6)、(I₂-2-1) ~ (I₂-2-4)、及び (I₂-2-7) ~ (I₂-2-10) 中、Y¹¹及びY¹²は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表し、Y²¹及びY²²は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表す。一般式 (I₁-1-1) 等で表される化合物としては、Y¹¹及びY¹²は同種の原子であることが好ましく、Y²¹及びY²²は同種の原子であることが好ましい。

【0107】

一般式 (I₁-1-1) ~ (I₁-1-6)、(I₁-2-1) ~ (I₁-2-12) 中、Q¹¹は、水素原子又は電子求引性基を表す。電子求引性基としては、前記 R⁸で挙げられた基と同様のものが挙げられる。一般式 (I₁-1-1) 等で表される化合物としては、Q¹¹がトリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、又は置換基を有してもよいフェニル基である化合物が好ましく、トリフルオロメチル基又は置換基を有してもよいフェニル基である化合物がより好ましい。

40

【0108】

一般式 (I₁-1-1) ~ (I₁-1-2)、(I₁-2-1) ~ (I₁-2-2)、(I₁-2-6)、(I₂-1-1) ~ (I₂-1-2)、及び (I₂-2-1) ~ (I₂-2-2)、(I₂-2-6) 中、Xは、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアシルオキシ基を表す。

【0109】

50

XがC₁₋₂₀アルコキシ基の場合、当該アルコキシ基のアルキル基部分としては、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状（脂肪族環基）であってもよい。当該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

【0110】

Xがアリールオキシ基の場合、当該アリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、インデニルオキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0111】

Xがアシルオキシ基の場合、当該アシルオキシ基としては、アルキルカルボニルオキシ基又はアリールカルボニルオキシ基が好ましい。当該アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基（アセトキシ基）、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、イソブチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基、ペンチルカルボニルオキシ基、イソアミルカルボニルオキシ基、ヘキシルカルボニルオキシ基、ヘプチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ノニルカルボニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ウンデシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。当該アリールカルボニルオキシ基としては、例えば、フェニルカルボニルオキシ基（ベンゾイルオキシ基）、ナフチルカルボニルオキシ基、インデニルカルボニルオキシ基、ビフェニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0112】

一般式(I₁-1-1)～(I₁-1-2)、(I₁-2-1)～(I₁-2-2)、(I₁-2-6)、(I₂-1-1)～(I₂-1-2)、(I₂-2-1)～(I₂-2-2)、及び(I₂-2-6)のいずれかで表される化合物としては、Xがいずれもハロゲン原子であるものが好ましく、Xがいずれもフッ素原子であるものが特に好ましい。

【0113】

一般式(I₁-1-3)～(I₁-1-4)、(I₁-2-7)、(I₁-2-9)、(I₁-2-11)、(I₂-1-3)～(I₂-1-4)、(I₂-2-7)、(I₂-2-9)、及び(I₂-2-11)中、m₁は、0又は1を表す。

【0114】

一般式(I₁-1-5)～(I₁-1-6)、(I₁-2-3)～(I₁-2-6)、(I₁-2-8)、(I₁-2-10)～(I₁-2-12)、(I₂-1-5)～(I₂-1-6)、(I₂-2-3)～(I₁-2-6)、(I₂-2-8)、及び(I₂-2-10)～(I₂-2-12)中、P¹¹～P¹⁴及びP¹⁷は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表す。当該P¹¹～P¹⁴におけるC₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、モノアルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記R⁸や(p₁)～(p₃)、(q₁)～(q₃)で挙げられたものと同じものが挙げられる。P¹¹～P¹⁴及びP¹⁷としては、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、（無置換の）フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることが好ましく、生体に対する安全性の点からC₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることがより好ましく、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。ただし、これらの置換基以外の置換基であっても、さらに適当な置換基を導入することにより安全性を向上させることもできることから、これらの置換基に限定されるものではない。

【0115】

一般式(I₁-1-5)～(I₁-1-6)、(I₁-2-3)～(I₁-2-6)、(

I_{1-2-8} ）、 $(I_{1-2-10}) \sim (I_{1-2-12})$ 、 $(I_{2-1-5}) \sim (I_{2-1-6})$ 、 $(I_{2-2-3}) \sim (I_{1-2-6})$ 、 (I_{2-2-8}) 、及び $(I_{2-2-10}) \sim (I_{2-2-12})$ 中、 $n_{11} \sim n_{14}$ 及び n_{17} は、互いに独立して、 $0 \sim 3$ の整数を表す。一分子中に、 P^{11} が複数個存在した場合（すなわち、 n_{11} が2又は3の場合）、複数の P^{11} はいずれも同種の官能基であってもよく、異種類の官能基であってもよい。 $P^{12} \sim P^{14}$ 及び P^{17} についても同様である。

【0116】

一般式 $(I_{1-1-1}) \sim (I_{1-1-6})$ 、 $(I_{1-2-1}) \sim (I_{1-2-4})$ 、 $(I_{1-2-6}) \sim (I_{1-2-12})$ 、 $(I_{2-1-1}) \sim (I_{2-1-6})$ 、 $(I_{2-2-1}) \sim (I_{2-2-4})$ 、及び $(I_{2-2-6}) \sim (I_{2-2-12})$ 中、 $A^{11} \sim A^{14}$ は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいフェニル基、又はハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいヘテロアリアル基を表す。当該ヘテロアリアル基としては、前記一般式 (I_3) の R^l 、 R^m 、 R^n 、又は R^o と同様のものが挙げられ、チエニル基又はフラニル基が好ましい。当該フェニル基又は当該ヘテロアリアル基が有していてもよい置換基における C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、モノアルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^g や $(p_1) \sim (p_3)$ 、 $(q_1) \sim (q_3)$ で挙げられたものと同じものが挙げられる。 $A^{11} \sim A^{14}$ としては、無置換のフェニル基、1若しくは2個の C_{1-20} アルコキシ基を置換基として有するフェニル基、又はヘテロアリアル基が好ましく、無置換のフェニル基、又は1個の C_{1-20} アルコキシ基を置換基として有するフェニル基がより好ましく、無置換のフェニル基、又は1個の C_{1-10} アルコキシ基を置換基として有するフェニル基がさらに好ましく、無置換のフェニル基、又は1個の C_{1-6} アルコキシ基を置換基として有するフェニル基がよりさらに好ましい。また、一般式 (I_{1-1-1}) 等で表される化合物としては、 $A^{11} \sim A^{14}$ はいずれも同種の官能基であることが好ましい。

【0117】

本発明に係る近赤外蛍光色素としては、特に、下記一般式 $(1-1) \sim (1-37)$ 、 $(2-1) \sim (2-7)$ 、 $(3-1) \sim (3-37)$ 、 $(4-1) \sim (4-7)$ 、 $(5-1) \sim (5-2)$ のいずれかで表される化合物が好ましく、下記一般式 $(1-1) \sim (1-12)$ 、 $(1-25) \sim (1-31)$ 、 $(2-1) \sim (2-7)$ 、 $(3-25) \sim (3-31)$ のいずれかで表される化合物がより好ましく、下記一般式 $(1-1)$ 、 $(1-3)$ 、 $(1-4)$ 、 $(1-6)$ 、 $(1-25)$ 、 $(1-27)$ 、 $(2-1)$ 、 $(3-1)$ 、 $(3-3)$ 、 $(3-4)$ 、 $(3-6)$ 、 $(3-25)$ 、 $(3-27)$ 、 $(4-1)$ のいずれかで表される化合物がさらに好ましい。

【0118】

10

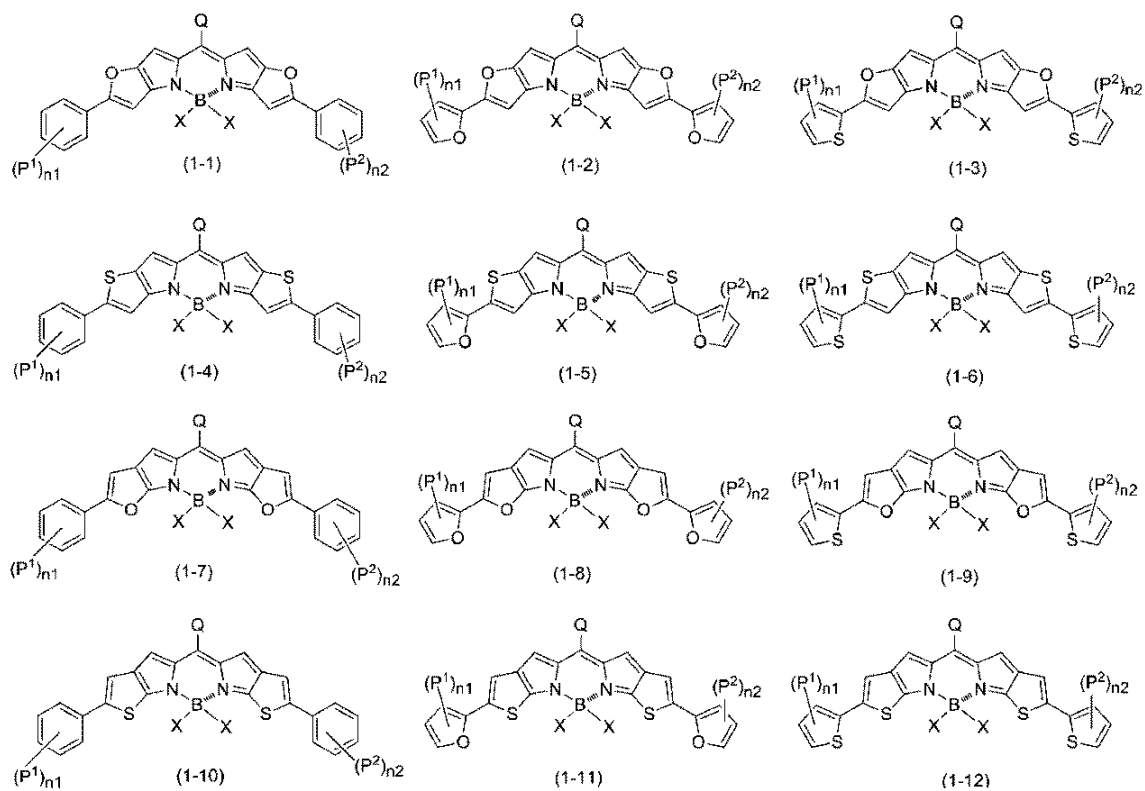
20

30

40

50

【化 3 2】

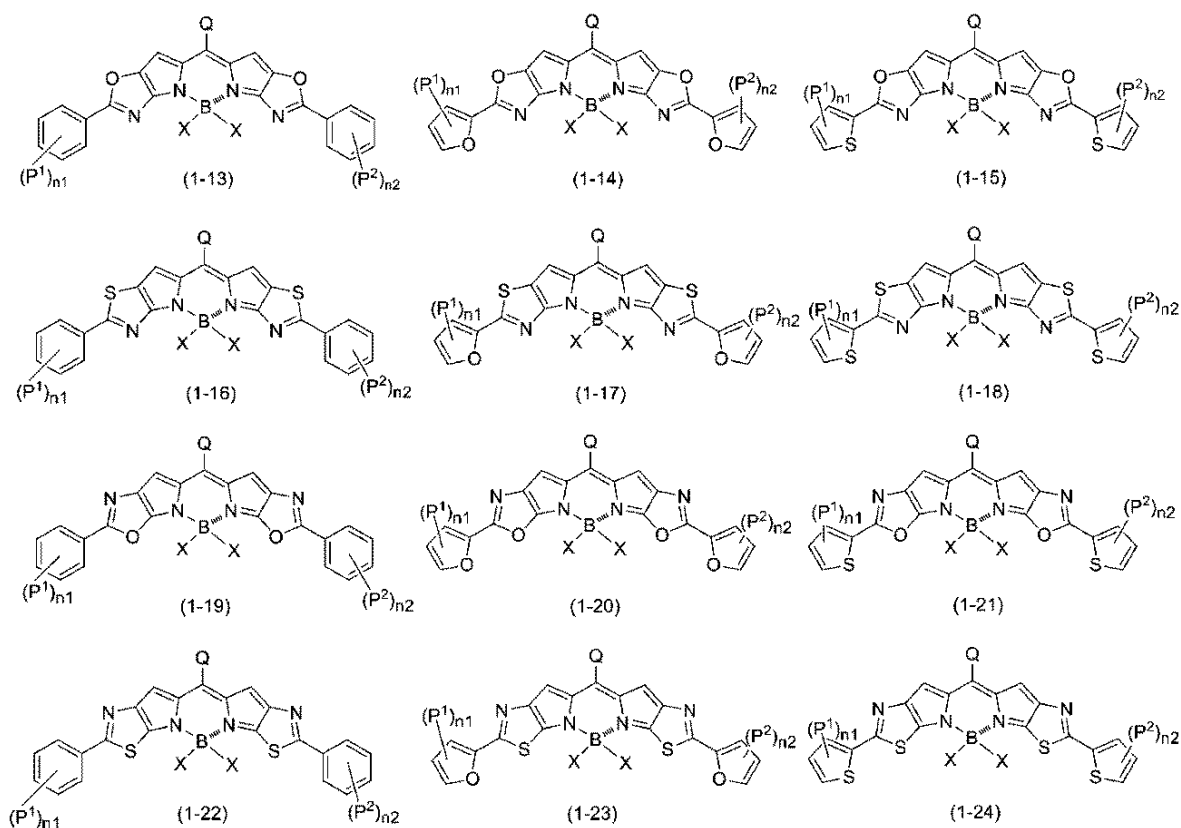


10

20

【 0 1 1 9】

【化 3 3】



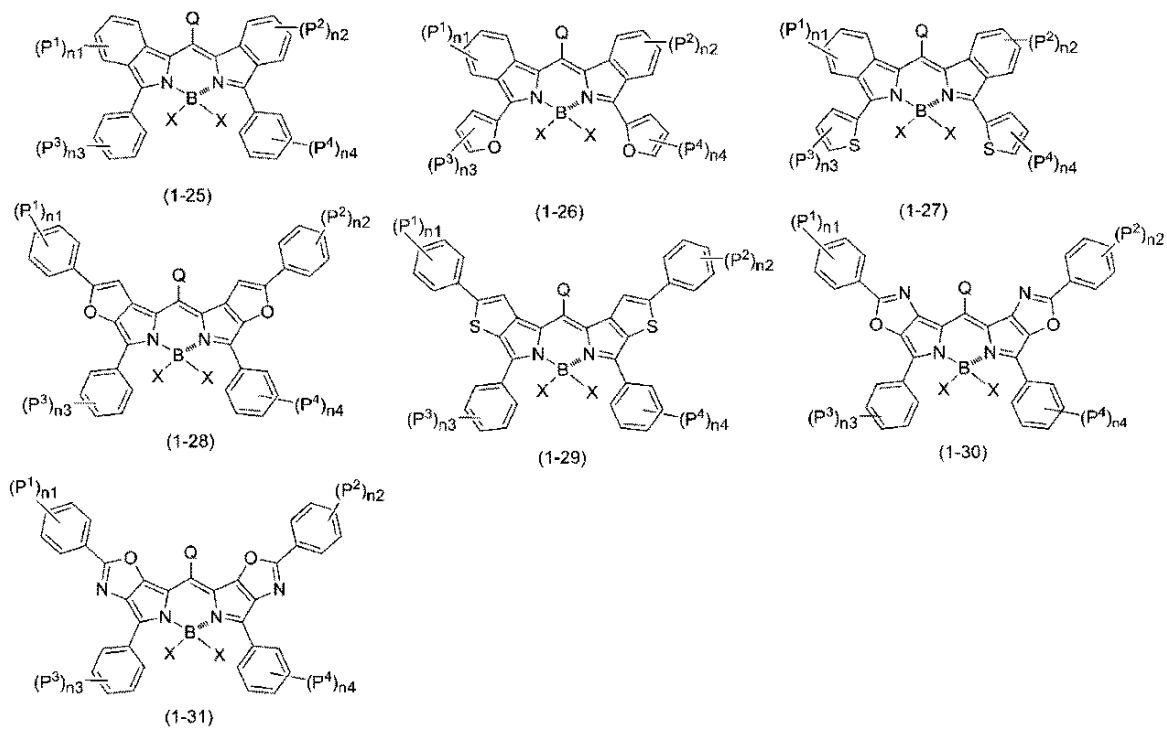
30

40

【 0 1 2 0】

50

【化 3 4】

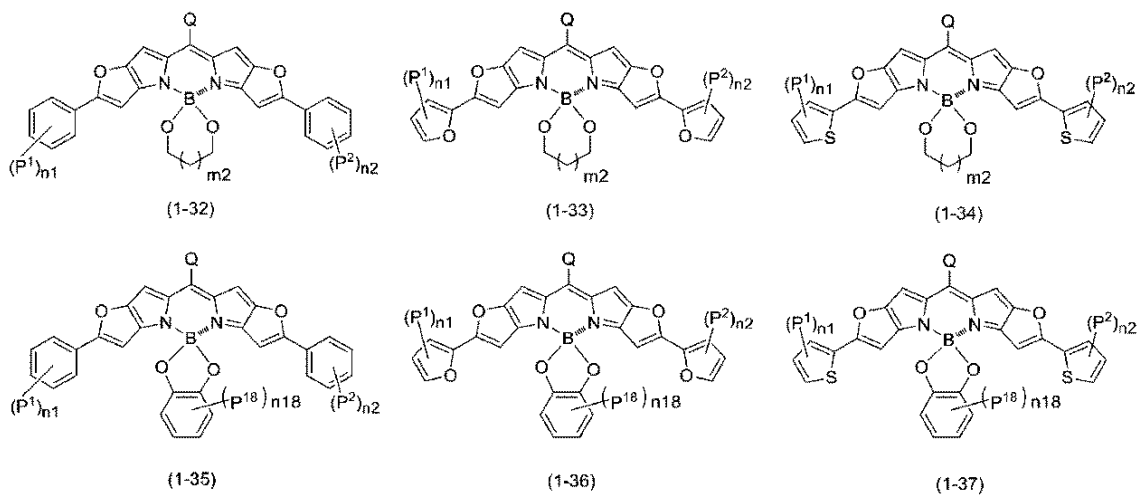


10

20

【 0 1 2 1】

【化 3 5】



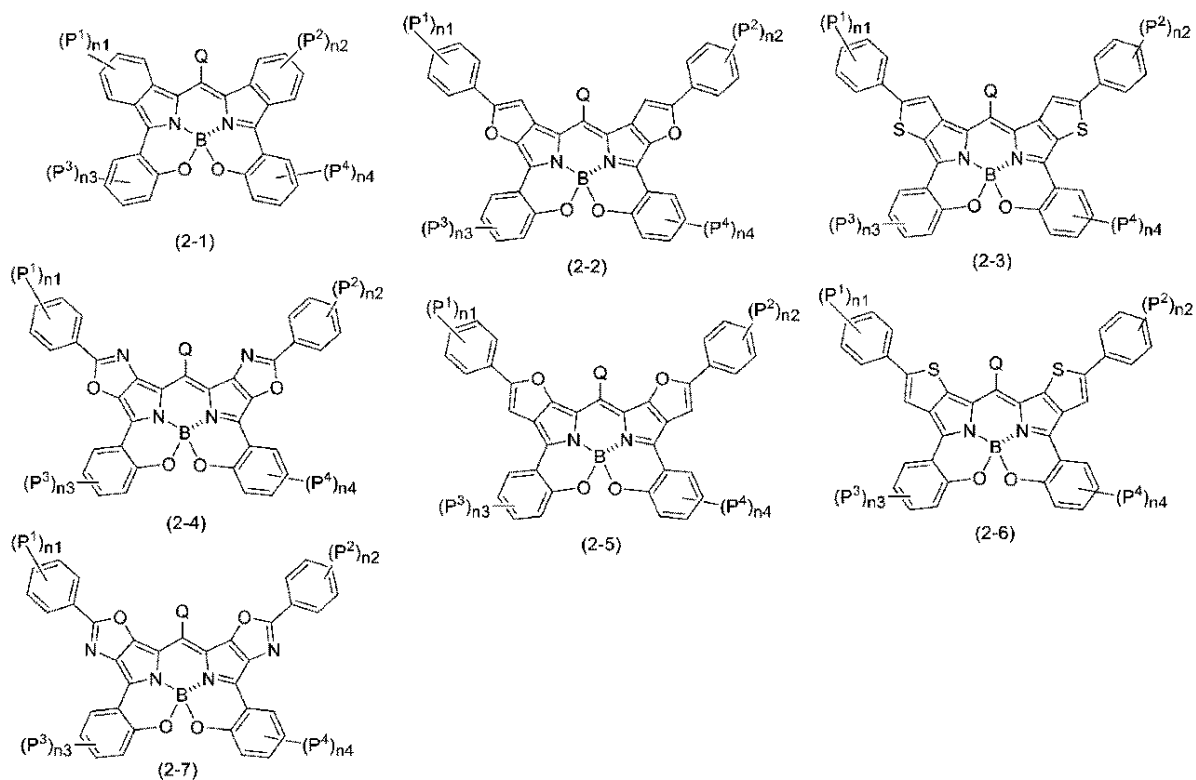
30

【 0 1 2 2】

40

50

【化 3 6】

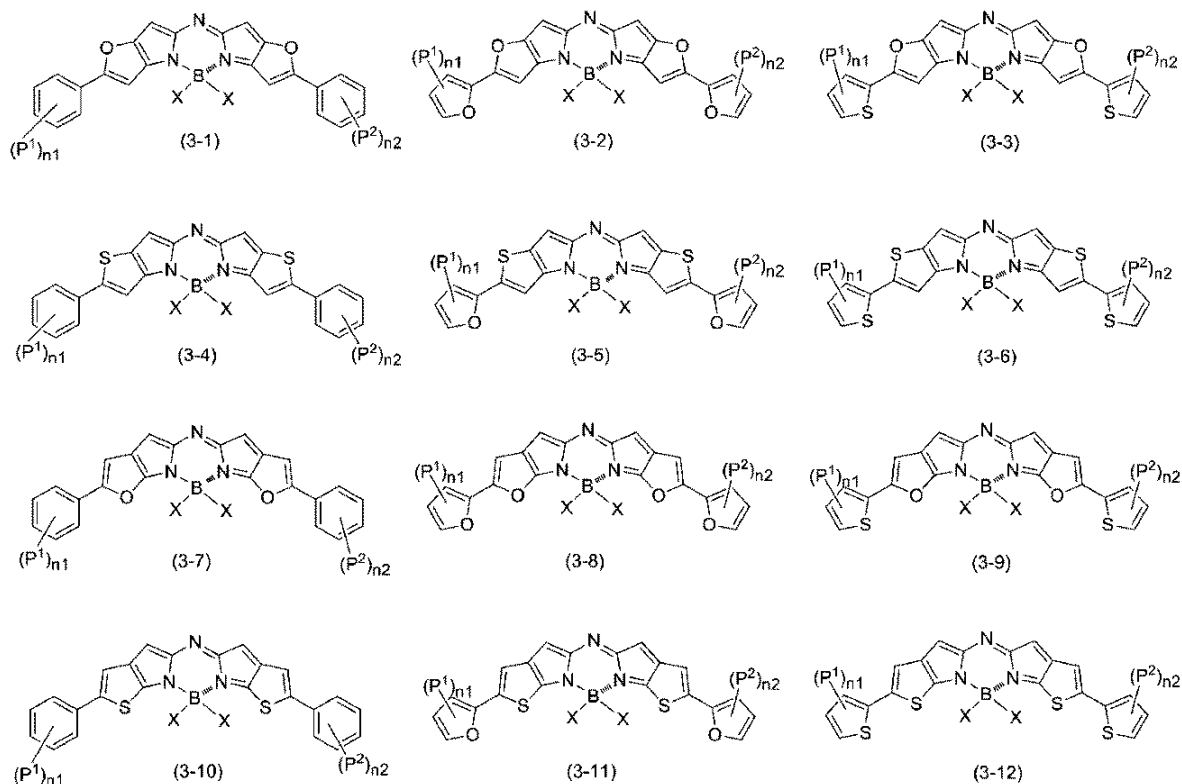


10

20

【 0 1 2 3】

【化 3 7】



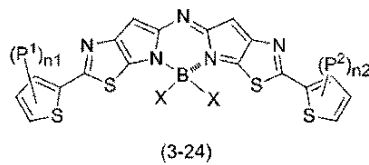
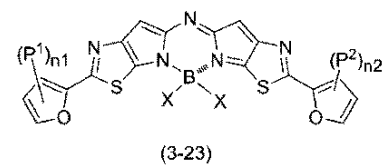
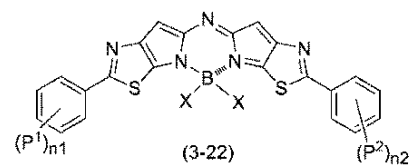
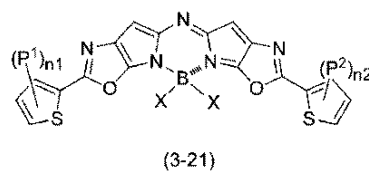
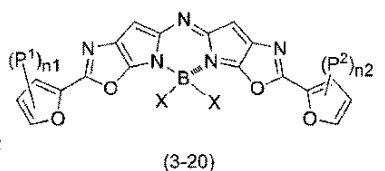
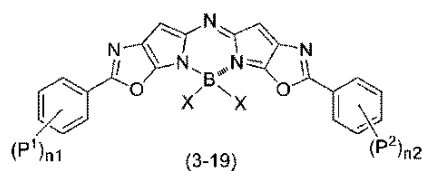
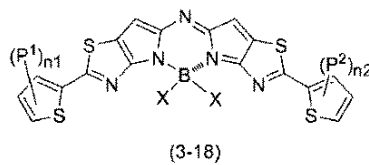
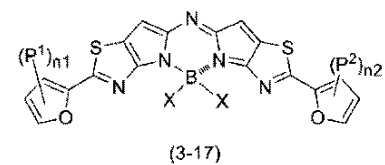
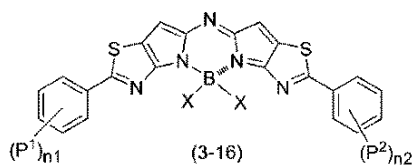
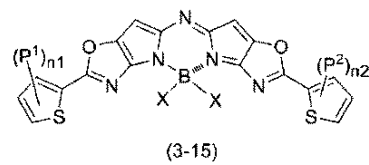
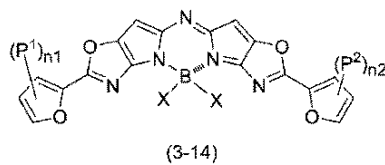
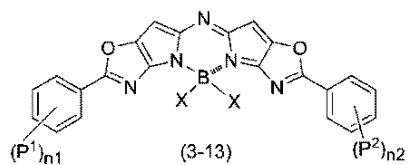
30

40

【 0 1 2 4】

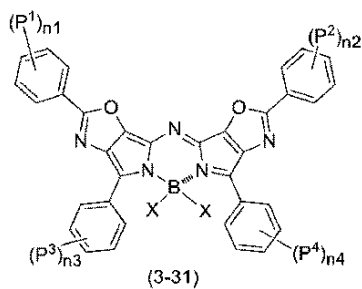
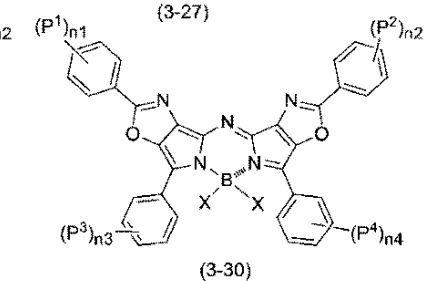
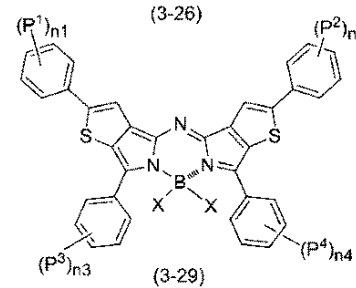
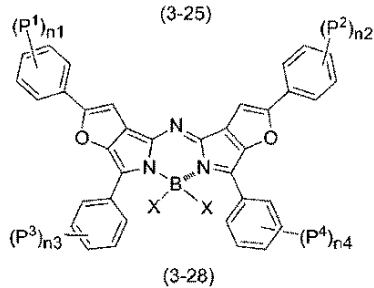
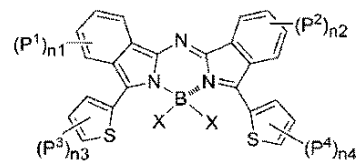
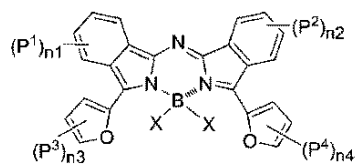
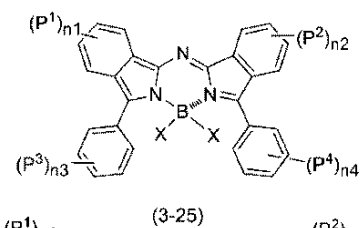
50

【化 3 8】



【 0 1 2 5】

【化 3 9】



【 0 1 2 6】

10

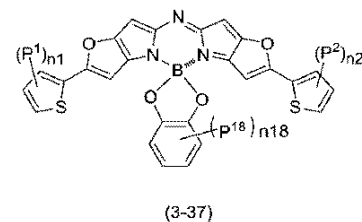
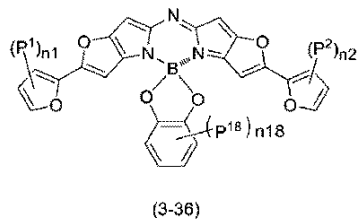
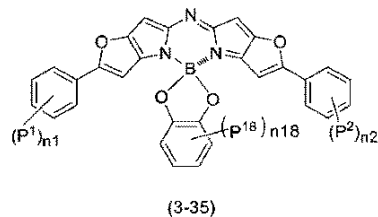
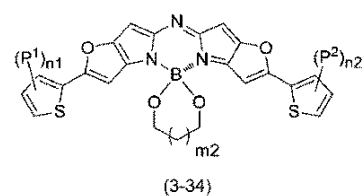
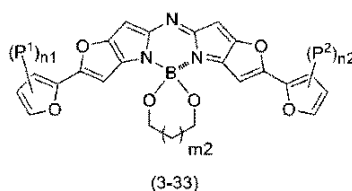
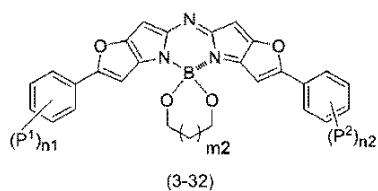
20

30

40

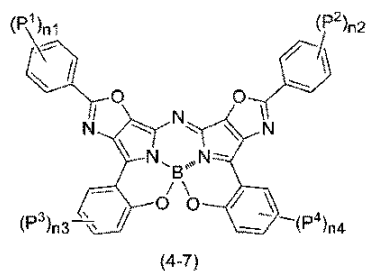
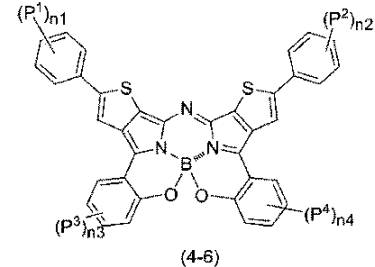
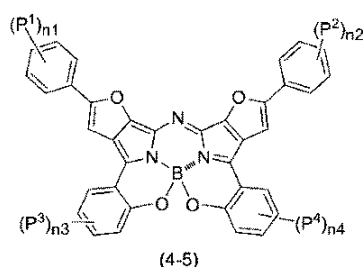
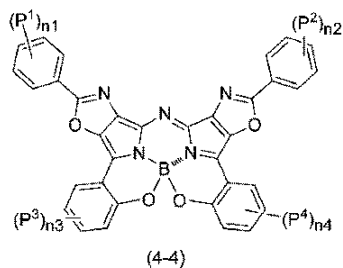
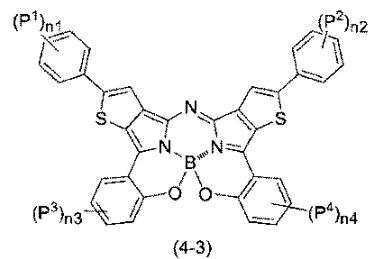
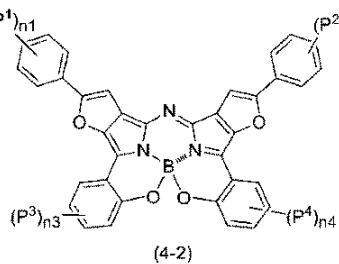
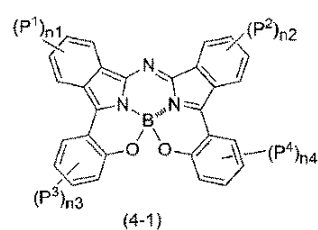
50

【化 4 0】



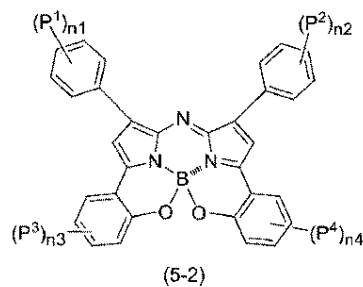
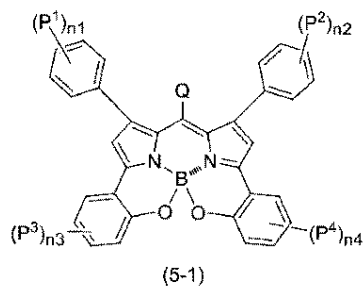
【 0 1 2 7】

【化 4 1】



【 0 1 2 8】

【化 4 2】



【 0 1 2 9】

一般式 (1-1) ~ (1-37)、(2-1) ~ (2-7)、(3-1) ~ (3-37)、(4-1) ~ (4-7)、(5-1) ~ (5-2) 中、 $P^1 \sim P^4$ 及び P^{18} は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表す。当該 $P^1 \sim P^4$ における C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、モノアルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^g や (p1) ~ (p3)、(q1) ~ (q3) で挙げられたものと同じものが挙げられる。 $P^1 \sim P^4$ 及び P^{18} としては、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、(無置換の) フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 p -エトキシフェニル基、 p -ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることが好ましく、生体に対する安全性の点から C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 p -エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることがより好ましく、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。ただし、これらの置換基以外の置換基であっても、さらに適当な置換基を導入することにより安全性を向上させることもできることから、これらの置換基に限定されるものではない。

10

【0130】

一般式 (1-1) ~ (1-37)、(2-1) ~ (2-7)、(3-1) ~ (3-37)、(4-1) ~ (4-7)、(5-1) ~ (5-2) 中、 $n1 \sim n4$ 及び $n18$ は、互いに独立して、0 ~ 3 の整数を表す。一分子中に、 P^1 が複数個存在した場合 (すなわち、 $n1$ が 2 又は 3 の場合)、複数の P^1 はいずれも同種の官能基であってもよく、異種類の官能基であってもよい。 $P^2 \sim P^4$ 及び P^{18} についても同様である。

20

【0131】

一般式 (1-1) ~ (1-37)、(2-1) ~ (2-7)、及び (5-1) 中、 Q は、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、又は置換基を有してもよいフェニル基を表し、トリフルオロメチル基又は置換基を有してもよいフェニル基であることが好ましく、トリフルオロメチル基又は無置換のフェニル基であることがより好ましい。フェニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。

【0132】

一般式 (1-1) ~ (1-31) 及び (3-1) ~ (3-31) 中、 X は、一般式 (I₁-1-1) 等と同じである。一般式 (1-1) 等で表される化合物としては、 X がハロゲン原子であるものが好ましく、フッ素原子であることが特に好ましい。

30

【0133】

一般式 (1-32) ~ (1-34) 及び (3-32) ~ (3-34) 中、 $m2$ は、0 又は 1 である。一般式 (1-32) 等で表される化合物としては、 $m2$ は 1 であることが好ましい。

【0134】

一般式 (1-1) ~ (1-37)、(2-1) ~ (2-7)、(5-1) で表される化合物としては、 $P^1 \sim P^4$ 及び P^{18} が互いに独立して、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、(無置換の) フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 p -エトキシフェニル基、 p -ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であり、 $n1 \sim n4$ 及び $n18$ が互いに独立して、0 ~ 2 であり、 Q がトリフルオロメチル基又はフェニル基であるものが好ましい。同様に、一般式、(3-1) ~ (3-37)、(4-1) ~ (4-7)、(5-2) で表される化合物としては、 $P^1 \sim P^4$ 及び P^{18} が互いに独立して、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、(無置換の) フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 p -エトキシフェニル基、 p -ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であり、 $n1 \sim n4$ 及び $n18$ が互いに独立して、0 ~ 2 であるものが好ましい。

40

【0135】

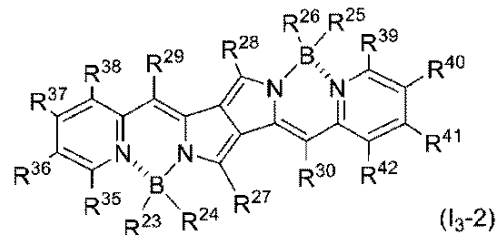
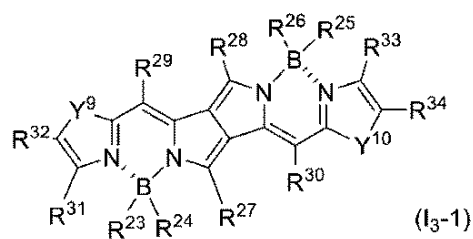
本発明に係る近赤外蛍光色素としては、極大蛍光波長がより長波長であるため、下記一

50

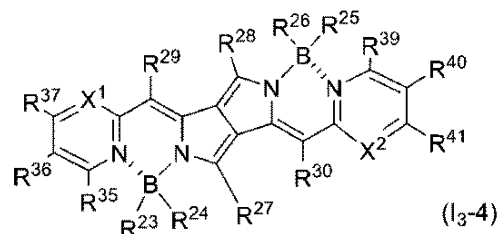
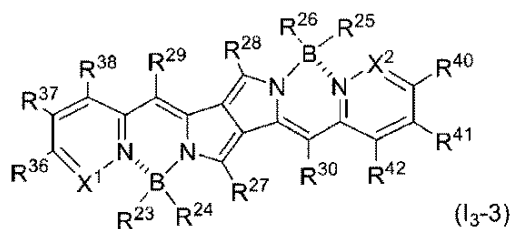
般式 (I₃-1) ~ (I₃-6) のいずれかで表される化合物、又は一般式 (I₄-1) ~ (I₄-6) のいずれかで表される化合物も好ましい。

【0136】

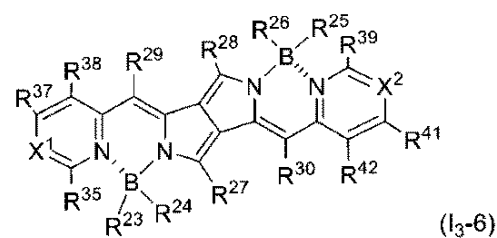
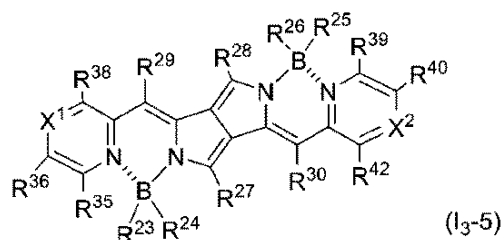
【化43】



10

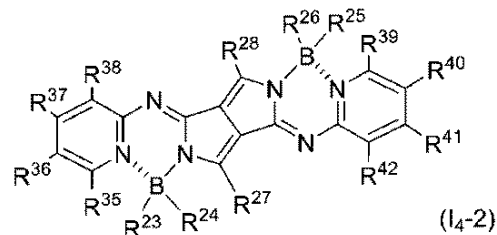
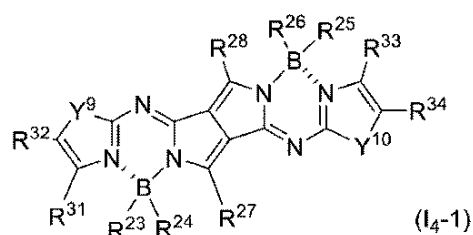


20

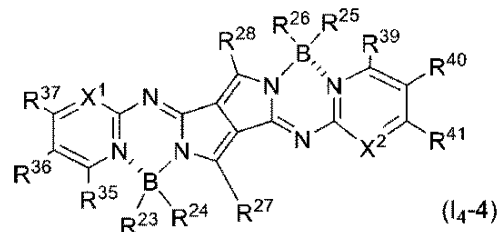
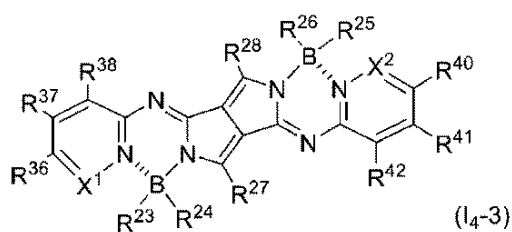


【0137】

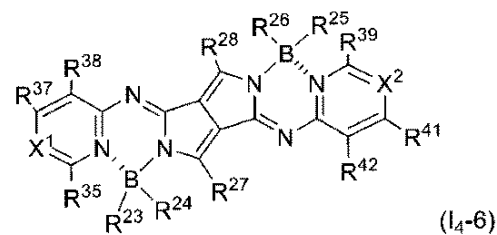
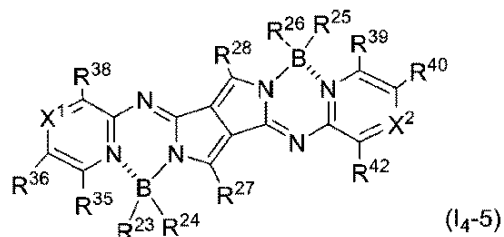
【化44】



30



40



【0138】

一般式 (I₃-1) ~ (I₃-6) 及び一般式 (I₄-1) ~ (I₄-6) 中、R²³、

50

R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、又は R^{26} が表すハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、前記一般式(I₃)の R^L 、 R^M 、 R^N 、又は R^O と同様のものが挙げられる。一般式(I₃-1)～(I₃-6)のいずれかで表される化合物又は一般式(I₄-1)～(I₄-6)のいずれかで表される化合物としては、化合物の熱安定性が高いことから、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} がハロゲン原子、無置換のアリール基、又は置換基を有するアリール基が好ましく、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基がより好ましく、高い発光効率と熱安定性を兼ね備える化合物が得られることから、フッ素原子又は無置換のフェニル基が特に好ましい。

【0139】

一般式(I₃-1)～(I₃-6)及び一般式(I₄-1)～(I₄-6)中、 R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 R^{27} 又は R^{28} が表すハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、前記一般式(I₃)の R^P 又は R^Q と同様のものが挙げられる。一般式(I₃-1)～(I₃-6)のいずれかで表される化合物又は一般式(I₄-1)～(I₄-6)のいずれかで表される化合物としては、 R^{27} 及び R^{28} が水素原子又はアリール基であるものが好ましく、高い発光効率の化合物が得られることから、水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものが好ましく、水素原子、無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものがより好ましく、高い発光効率で、樹脂への相溶性にも優れる化合物が得られることから、無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものが特に好ましい。

【0140】

一般式(I₃-1)～(I₃-6)中、 R^{29} 及び R^{30} は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表す。 R^{29} 又は R^{30} が表す電子求引性基としては、前記一般式(I₃)の R^r 又は R^s と同様のものが挙げられる。一般式(I₃-1)～(I₃-6)のいずれかで表される化合物としては、蛍光波長が長波長化することや高い発光効率の化合物が得られることから、 R^{29} 及び R^{30} が、強い電子求引性基として機能し得るフルオロアルキル基、ニトロ基、シアノ基、アリール基であるものが好ましく、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有してもよいフェニル基であるものがより好ましく、高い発光効率で、樹脂への相溶性にも優れる化合物が得られることから、トリフルオロメチル基又はシアノ基であるものがより好ましい。

【0141】

一般式(I₃-1)及び一般式(I₄-1)中、 Y^9 及び Y^{10} は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表す。一般式(I₃-1)又は一般式(I₄-1)で表される化合物としては、高い発光効率の化合物が得られることから、 Y^9 及び Y^{10} が、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子であるものが好ましく、互いに独立して硫黄原子又は酸素原子であるものがより好ましく、高い発光効率と熱安定性を兼ね備える化合物が得られることから、共に硫黄原子である若しくは共に酸素原子であるものがさらに好ましい。

【0142】

一般式(I₃-3)～(I₃-6)及び一般式(I₄-3)～(I₄-6)中、 X^1 及び X^2 は、互いに独立して窒素原子又はリン原子を表す。一般式(I₃-3)～(I₃-6)又は一般式(I₄-3)～(I₄-6)で表される化合物としては、 X^1 及び X^2 が、高い発光効率の化合物が得られることから、共に窒素原子又はリン原子であるものが好ましく

、高い発光効率と熱安定性を兼ね備える化合物が得られることから、共に窒素原子であるものがより好ましい。

【0143】

一般式 (I₃-1) 及び一般式 (I₄-1) 中、R³¹ 及び R³² は、下記 (p4) 又は (p5) を充足する。

(p4) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(p5) R³¹ 及び R³² は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。

【0144】

一般式 (I₃-1) 及び一般式 (I₄-1) 中、R³³ 及び R³⁴ は、下記 (q4) 又は (q5) を充足する。

(q4) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q5) R³³ 及び R³⁴ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。

【0145】

一般式 (I₃-2) ~ (I₃-6) 及び一般式 (I₄-2) ~ (I₄-6) 中、R³⁵、R³⁶、R³⁷、及び R³⁸ は、下記 (p6) ~ (p9) のいずれかを充足する。

(p6) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(p7) R³⁵ 及び R³⁶ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁷ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(p8) R³⁶ 及び R³⁷ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(p9) R³⁷ 及び R³⁸ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁶ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

【0146】

一般式 (I₃-2) ~ (I₃-6) 及び一般式 (I₄-2) ~ (I₄-6) 中、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、及び R⁴² は、下記 (q6) ~ (q9) のいずれかを充足する。

(q6) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(q7) R³⁹ 及び R⁴⁰ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R⁴¹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(q8) R⁴⁰ 及び R⁴¹ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(q9) R⁴¹ 及び R⁴² は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁹ 及び R⁴⁰ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

【0147】

前記 (p 4)、(p 6) ~ (p 9) 及び (q 4)、(q 6) ~ (q 9) におけるハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、それぞれ、R^aとR^bにおいて「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」として例示されたものを用いることができる。

【0148】

前記 (p 5)、(p 7) ~ (p 9)、(q 5)、(q 7) ~ (q 9) において、R^{3 1}及びR^{3 2}が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、R^{3 3}及びR^{3 4}が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、R^{3 5}及びR^{3 6}が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、R^{3 6}及びR^{3 7}が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、R^{3 7}及びR^{3 8}が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、R^{3 9}及びR^{4 0}が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、R^{4 0}及びR^{4 1}が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、R^{4 1}及びR^{4 2}が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環としては、前記一般式 (C-1) ~ (C-9) のいずれかで表されるものが好ましく、高い熱安定性の化合物が得られることから、前記一般式 (C-9) で表されるものがより好ましい。

【0149】

前記 (I₃-1) で表される化合物としては、R^{2 3}、R^{2 4}、R^{2 5}、及びR^{2 6}が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R^{2 7}及びR^{2 8}が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R^{2 9}及びR^{3 0}が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり；Y⁹及びY^{1 0}が共に硫黄原子又は酸素原子であり；R^{3 1}及びR^{3 2}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR^{3 1}及びR^{3 2}が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し；R^{3 3}及びR^{3 4}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR^{3 3}及びR^{3 4}が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成する化合物が好ましく、R^{2 3}、R^{2 4}、R^{2 5}、及びR^{2 6}が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R^{2 7}及びR^{2 8}が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R^{2 9}及びR^{3 0}が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり；Y⁹及びY^{1 0}が共に硫黄原子又は酸素原子であり；R^{3 1}及びR^{3 2}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR^{3 1}及びR^{3 2}が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し；R^{3 3}及びR^{3 4}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR^{3 3}及びR^{3 4}が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成する化合物は、発光効率がよく、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0150】

前記 (I₃-2) で表される化合物としては、R^{2 3}、R^{2 4}、R^{2 5}、及びR^{2 6}が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R^{2 7}及びR^{2 8}が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R^{2 9}及びR^{3 0}が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり；R^{3 5}、R^{3 6}、R^{3 7}、及びR^{3 8}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R^{3 5}及びR^{3 6}が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R^{3 7}及びR^{3 8}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R^{3 6}及びR^{3 7}が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R^{3 5}及びR^{3 8}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR^{3 7}及びR^{3 8}が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R^{3 5}及びR^{3 6}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R^{3 9}、R^{4 0}、R^{4 1}、及びR^{4 2}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R^{3 9}及びR^{4 0}が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R^{4 1}及びR^{4 2}が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、

R^{40} 及び R^{41} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{40} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり； R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{37} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{36} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} 及び R^{40} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{41} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} 及び R^{41} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{40} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0151】

前記 (I₃-3) で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{38} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{36} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} 及び R^{41} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{42} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{40} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{38} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{36} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} 及び R^{41} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{42} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{40} が水素原子若しくは C

1-20アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0152】

前記（I₃-4）で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁷が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁵及びR³⁶が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁷が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁶及びR³⁷が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁵が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴¹が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁹及びR⁴⁰が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴¹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴⁰及びR⁴¹が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁷が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁵及びR³⁶が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁷が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁶及びR³⁷が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁵が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴¹が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁹及びR⁴⁰が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R⁴¹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴⁰及びR⁴¹が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0153】

前記（I₃-5）で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁵及びR³⁶が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁹及びR⁴⁰が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴²が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁵及びR³⁶が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル

基である、又は R^{39} 及び R^{40} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{42} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0154】

前記(I₃-6)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0155】

前記(I₄-1)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； Y^9 及び Y^{10} が共に硫黄原子又は酸素原子であり； R^{31} 及び R^{32} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{31} 及び R^{32} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し； R^{33} 及び R^{34} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{33} 及び R^{34} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成する化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； Y^9 及び Y^{10} が共に硫黄原子又は酸素原子であり； R^{31} 及び R^{32} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{31} 及び R^{32} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し； R^{33} 及び R^{34} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{33} 及び R^{34} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成する化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0156】

前記(I₄-2)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{37} 及び

R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{36} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} 及び R^{40} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{41} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} 及び R^{41} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{37} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{36} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} 及び R^{40} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{41} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} 及び R^{41} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0157】

前記 (I₄-3) で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{38} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{36} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} 及び R^{41} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{42} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{40} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{38} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{36} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しく

はC₁₋₂₀アルキル基である、R⁴⁰及びR⁴¹が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R⁴²が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴¹及びR⁴²が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R⁴⁰が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0158】

前記(I₄₋₄)で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁷が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁵及びR³⁶が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁷が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁶及びR³⁷が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁵が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴¹が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁹及びR⁴⁰が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴¹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴⁰及びR⁴¹が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁷が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁵及びR³⁶が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁷が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁶及びR³⁷が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁵が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴¹が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁹及びR⁴⁰が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R⁴¹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴⁰及びR⁴¹が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0159】

前記(I₄₋₅)で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁵及びR³⁶が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁹及びR⁴⁰が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴²が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁵及びR³⁶が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁹及びR⁴⁰が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基

で置換されたフェニル基を形成し、 R^{42} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0160】

前記(I₄-6)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

【0161】

前記(I₃-1)～(I₃-6)のいずれかで表される化合物としては、下記一般式(I₃-7)～(I₃-9)のいずれかで表される化合物が好ましく、前記(I₄-1)～(I₄-6)のいずれかで表される化合物としては、下記一般式(I₄-7)～(I₄-9)のいずれかで表される化合物が好ましい。

【0162】

10

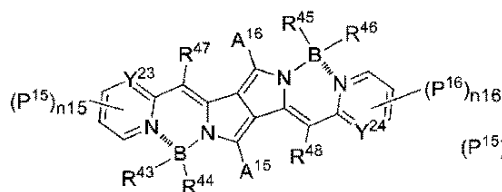
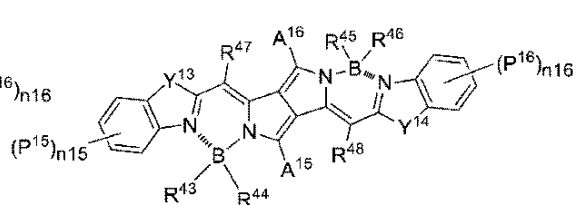
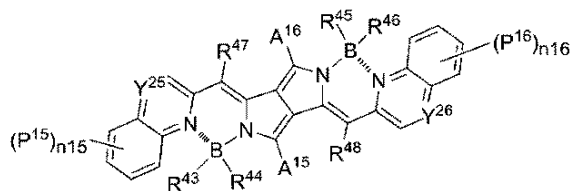
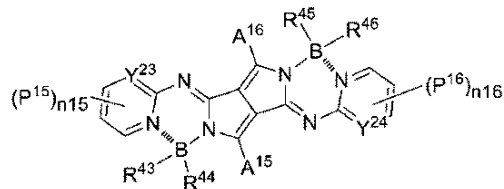
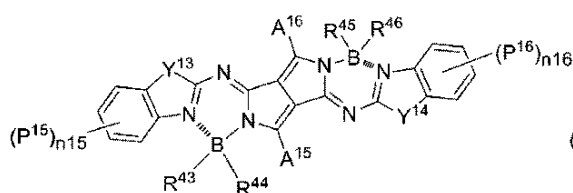
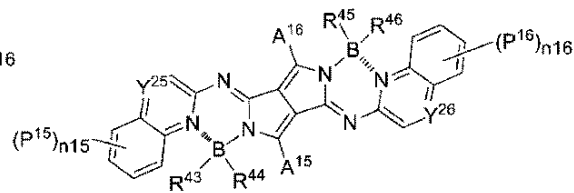
20

30

40

50

【化 4 5】

(I₃-7)(I₃-8)(I₃-9)(I₄-7)(I₄-8)(I₄-9)

【 0 1 6 3 】

一般式 (I₃-7) 及び (I₄-7) 中、Y²³ 及び Y²⁴ は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表す。一般式 (I₃-7) 等中、Y²³ 及び Y²⁴ は同種の原子であることが好ましい。

【 0 1 6 4 】

一般式 (I₃-8) 及び (I₄-8) 中、Y¹³ 及び Y¹⁴ は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表す。一般式 (I₃-8) 等中、Y¹³ 及び Y¹⁴ は同種の原子であることが好ましい。

【 0 1 6 5 】

一般式 (I₃-9) 及び (I₄-9) 中、Y²⁵ 及び Y²⁶ は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表す。一般式 (I₃-9) 等中、Y²⁵ 及び Y²⁶ は同種の原子であることが好ましい。

【 0 1 6 6 】

一般式 (I₃-7) ~ (I₃-9) 中、R⁴⁷ 及び R⁴⁸ は、互いに独立して、水素原子又は電子求引性基を表し、蛍光強度が高くなることからトリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、又はフェニル基であることが好ましく、トリフルオロメチル基又はシアノ基であることが特に好ましい。一般式 (I₃-7) 等中、R⁴⁷ 及び R⁴⁸ は同種の官能基であることが好ましい。

【 0 1 6 7 】

一般式 (I₃-7) ~ (I₃-9) 及び (I₄-7) ~ (I₄-9) 中、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、及び R⁴⁶ は、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアリール基を表す。当該アリール基としては、R^aとR^bにおいて「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」として例示されたものを用いることができる。また、当該アリール基が有していてもよい置換基としては、「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」であればよく、例えば、C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基等があげられる。一般式 (

I₃-7) ~ (I₃-9) 及び (I₄-7) ~ (I₄-9) 中、R⁴³ ~ R⁴⁶ は、それぞれ異なる基であってもよいが、全て同種の基であることが好ましい。一般式 (I₃-7) ~ (I₃-9) 及び (I₄-7) ~ (I₄-9) のいずれかで表される化合物としては、R⁴³ ~ R⁴⁶ が、全て同種のハロゲン原子である、又は全て同種の置換基を有してもよいフェニル基であるものが好ましく、全てフッ素原子又は無置換のフェニル基であるものがより好ましく、全てフッ素原子であるものが特に好ましい。

【0168】

一般式 (I₃-7) ~ (I₃-9) 及び (I₄-7) ~ (I₄-9) 中、P¹⁵ ~ P¹⁶ は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表す。当該 P¹⁵ ~ P¹⁶ における C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、モノアルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^g や (p1) ~ (p3)、(q1) ~ (q3) で挙げられたものと同じものが挙げられる。P¹⁵ ~ P¹⁶ としては、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、(無置換の)フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることが好ましく、生体に対する安全性の点から C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることがより好ましく、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。ただし、これらの置換基以外の置換基であっても、さらに適当な置換基を導入することにより安全性を向上させることもできることから、これらの置換基に限定されるものではない。

【0169】

一般式 (I₃-7) ~ (I₃-9) 及び (I₄-7) ~ (I₄-9) 中、n¹⁵ ~ n¹⁶ は、互いに独立して、0 ~ 3 の整数を表す。一分子中に、P¹⁵ が複数個存在した場合 (すなわち、n¹⁵ が 2 又は 3 の場合)、複数の P¹⁵ はいずれも同種の官能基であってもよく、異種類の官能基であってもよい。P¹⁶ についても同様である。

【0170】

一般式 (I₃-7) ~ (I₃-9) 及び (I₄-7) ~ (I₄-9) 中、A¹⁵ ~ A¹⁶ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよいフェニル基を表す。当該フェニル基が有していてもよい置換基における C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、モノアルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^g や (p1) ~ (p3)、(q1) ~ (q3) で挙げられたものと同じものが挙げられる。A¹⁵ ~ A¹⁶ としては、無置換のフェニル基、1 又は 2 個の C₁₋₂₀アルコキシ基を置換基として有するフェニル基が好ましく、無置換のフェニル基、又は 1 個の C₁₋₂₀アルコキシ基を置換基として有するフェニル基がより好ましく、無置換のフェニル基、又は 1 個の C₁₋₁₀アルコキシ基を置換基として有するフェニル基がさらに好ましい。また、一般式 (I₃-7) 等で表される化合物としては、A¹⁵ ~ A¹⁶ はいずれも同種の官能基であることが好ましい。

【0171】

前記 (I₃-1) ~ (I₃-6)、(I₄-1) ~ (I₄-6) のいずれかで表される化合物としては、下記一般式 (6-1) ~ (6-12)、(7-1) ~ (7-12) のいずれかで表される化合物が挙げられる。一般式 (6-7) ~ (6-12)、(7-7) ~ (7-12) 中、Ph は無置換のフェニル基を意味する。前記 (I₃-1) ~ (I₃-6)、(I₄-1) ~ (I₄-6) のいずれかで表される化合物としては、特に、一般式 (6-4)、(6-5)、(6-7)、(6-8)、(7-4)、(7-5)、(7-7)、(7-8) で表される化合物が好ましく、一般式 (6-4)、(6-5)、(6-7)、(6-8) で表される化合物がより好ましい。

【0172】

一般式 (6-1) ~ (6-12)、(7-1) ~ (7-12) 中、P⁵ ~ P⁸ は、互い

に独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表す。当該 $P^5 \sim P^8$ における C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、モノアルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^g や $(p1) \sim (p3)$ 、 $(q1) \sim (q3)$ で挙げられたものと同じものが挙げられる。 $P^5 \sim P^8$ としては、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、（無置換の）フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 p -エトキシフェニル基、 p -ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることが好ましく、生体に対する安全性の点から C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 p -エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることがより好ましく、 C_{1-20} アルキル基又は C_{1-20} アルコキシ基であることがさらに好ましく、 C_{1-10} アルキル基又は C_{1-10} アルコキシ基であることがよりさらに好ましく、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。ただし、これらの置換基以外の置換基であっても、さらに適当な置換基を導入することにより安全性を向上させることもできることから、これらの置換基に限定されるものではない。

10

【0173】

一般式 $(6-1) \sim (6-12)$ 、 $(7-1) \sim (7-12)$ 中、 $n5 \sim n8$ は、互いに独立して、 $0 \sim 3$ の整数を表す。一分子中に、 P^5 が複数個存在した場合（すなわち、 $n5$ が2又は3の場合）、複数の P^5 はいずれも同種の官能基であってもよく、異種類の官能基であってもよい。 $P^6 \sim P^8$ についても同様である。

20

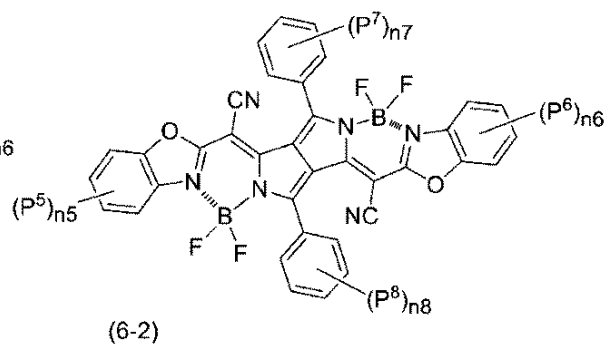
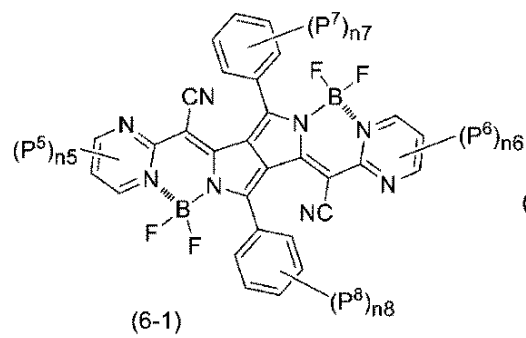
【0174】

30

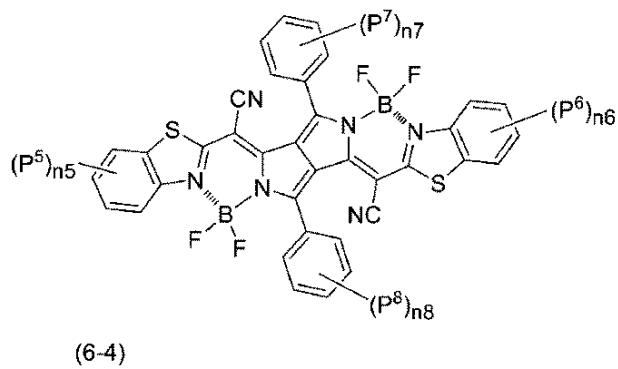
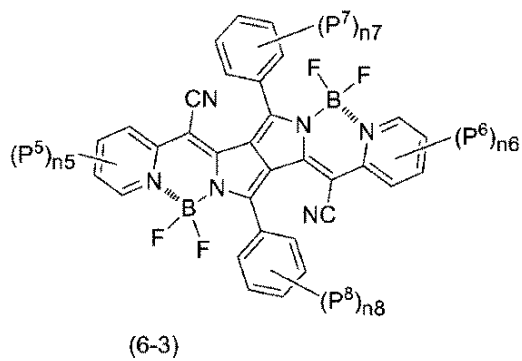
40

50

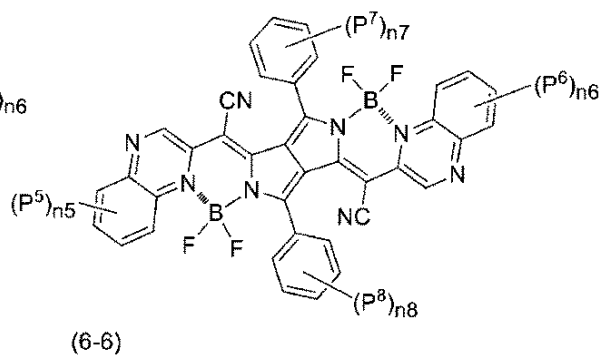
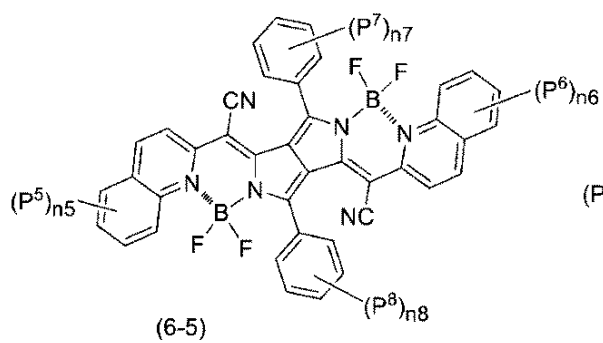
【化 4 6】



10



20



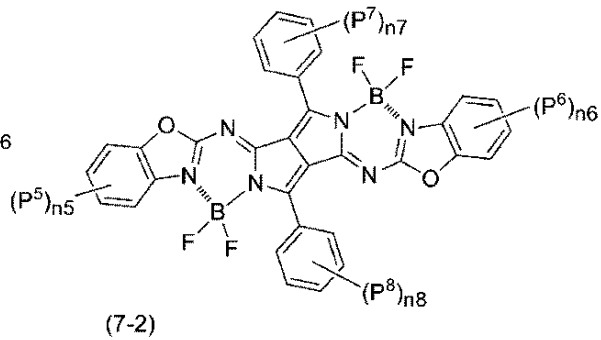
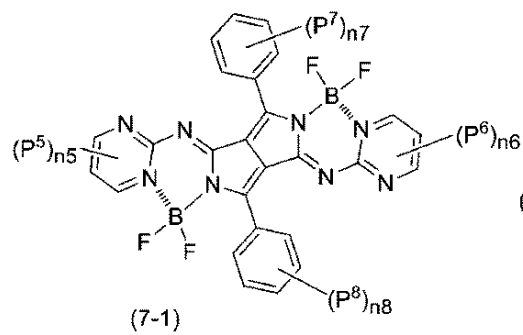
30

【 0 1 7 5 】

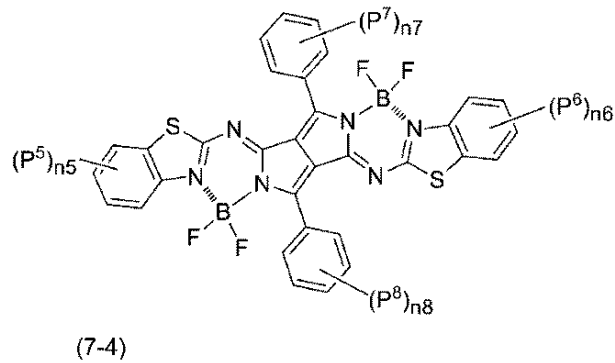
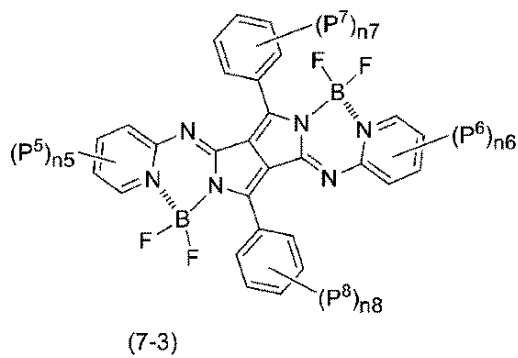
40

50

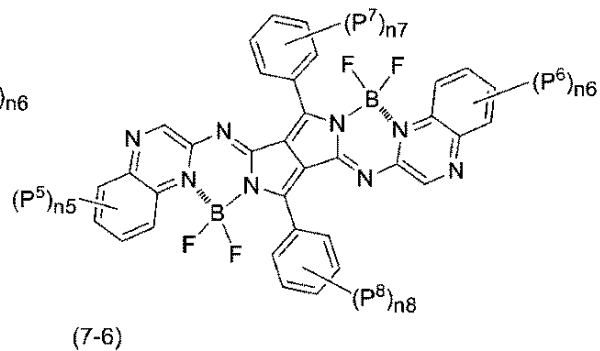
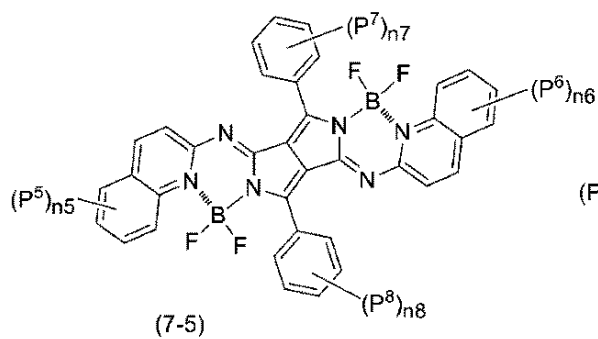
【化 4 8】



10



20



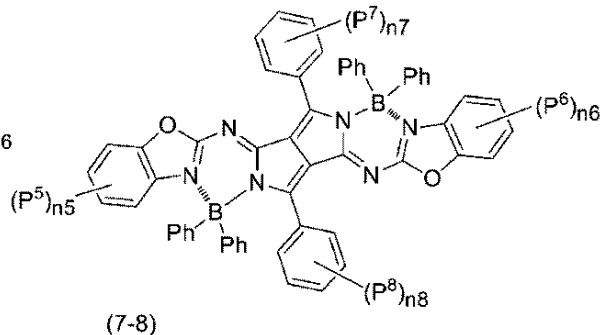
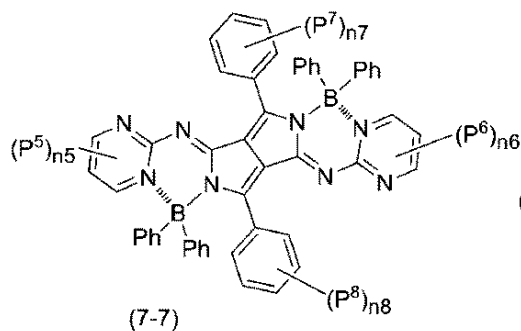
30

【 0 1 7 7 】

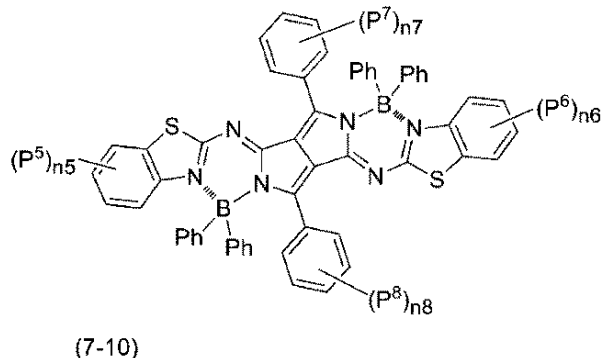
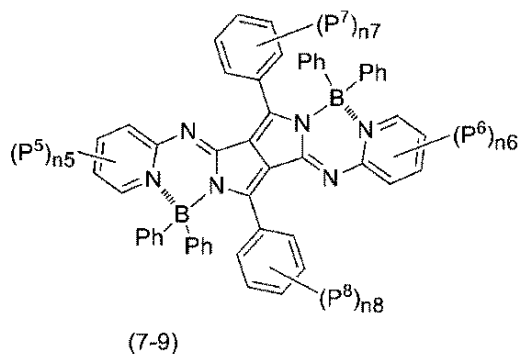
40

50

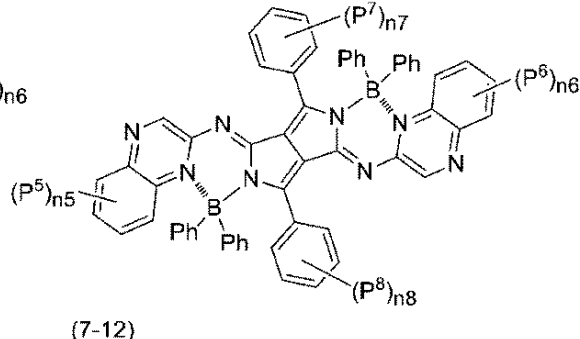
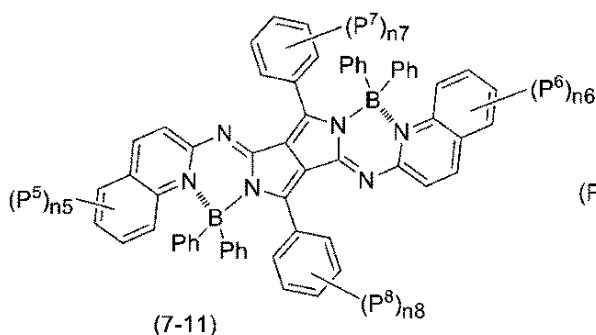
【化 4 9】



10



20



30

【 0 1 7 8 】

一般式 (6-1) ~ (6-12)、(7-1) ~ (7-12) で表される化合物としては、 $P^5 \sim P^8$ が互いに独立して C_{1-20} アルキル基又は C_{1-20} アルコキシ基であり、 $n_5 \sim n_8$ が互いに独立して 0 ~ 2 であるものが好ましく、 P^5 及び P^6 が互いに独立して C_{1-20} アルキル基であり、 n_5 及び n_6 が互いに独立して 0 ~ 2 であり、 P^7 及び P^8 が互いに独立して C_{1-20} アルコキシ基であり、 n_7 及び n_8 が互いに独立して 0 ~ 1 であるものがより好ましく、 P^5 及び P^6 が互いに独立して C_{1-20} アルキル基であり、 n_5 及び n_6 が互いに独立して 1 ~ 2 であり、 P^7 及び P^8 が互いに独立して C_{1-20} アルコキシ基であり、 n_7 及び n_8 が 1 であるものがさらに好ましい。

40

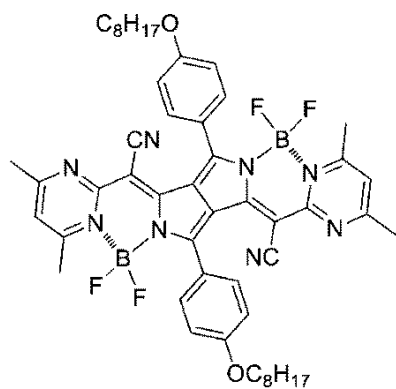
【 0 1 7 9 】

一般式 (6-1) ~ (6-12) で表される化合物としては、具体的には、下記の式 (6-1-1) ~ (6-12-1) で表される化合物が挙げられる。「 λ 」は各化合物の吸収スペクトルのピーク波長であり、「 E_m 」は蛍光スペクトルのピーク波長である。

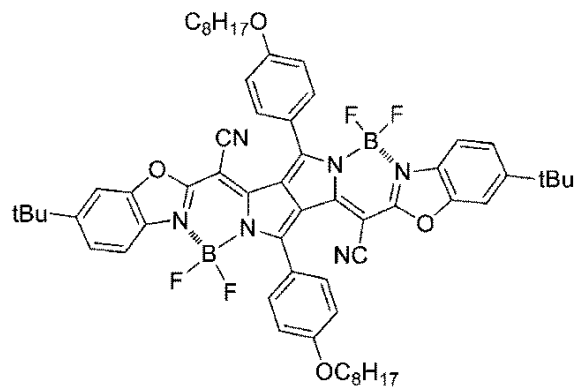
【 0 1 8 0 】

50

【化 5 0】

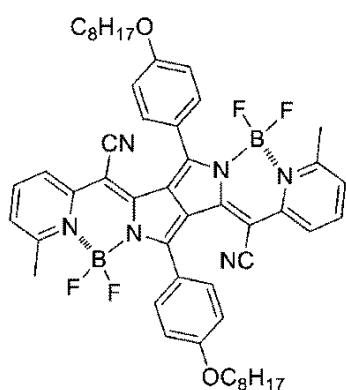


$\lambda = 684\text{nm}$ $E_m = 708\text{nm}$
(6-1-1)

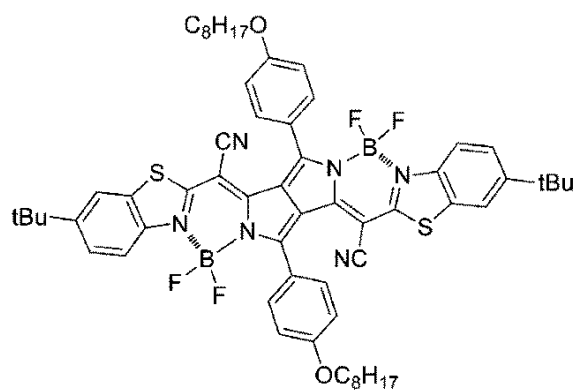


$\lambda = 690\text{nm}$ $E_m = 712\text{nm}$
(6-2-1)

10

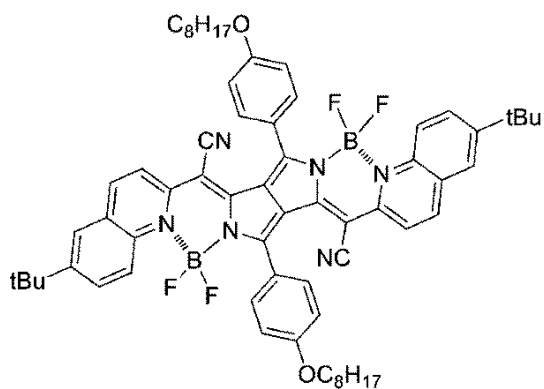


$\lambda = 707\text{nm}$ $E_m = 730\text{nm}$
(6-3-1)

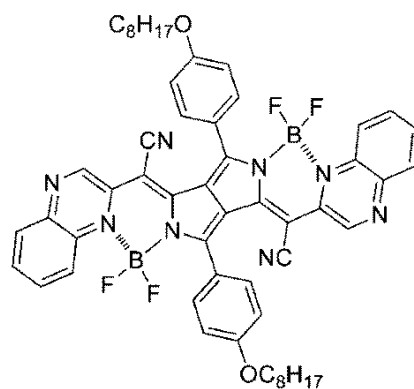


$\lambda = 732\text{nm}$ $E_m = 749\text{nm}$
(6-4-1)

20



$\lambda = 754\text{nm}$ $E_m = 773\text{nm}$
(6-5-1)



$\lambda = 789\text{nm}$ $E_m = 805\text{nm}$
(6-6-1)

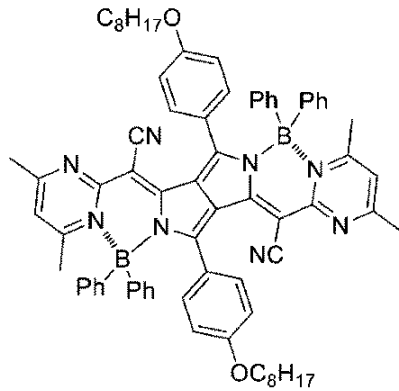
30

40

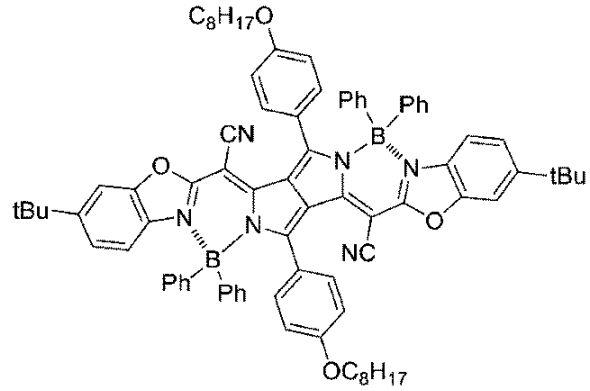
【 0 1 8 1】

50

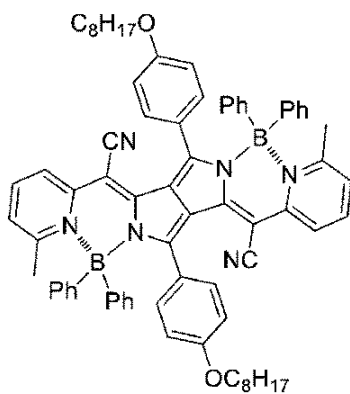
【化 5 1】



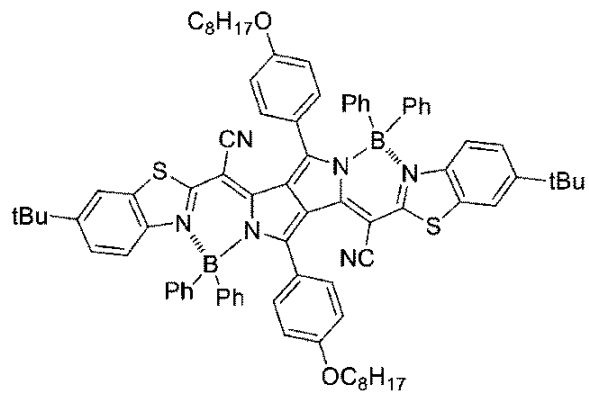
$\lambda = 737\text{nm}$ $E_m = 749\text{nm}$
(6-7-1)



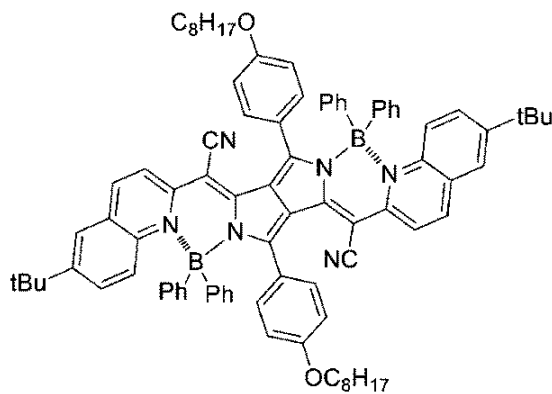
$\lambda = 747\text{nm}$ $E_m = 762\text{nm}$
(6-8-1)



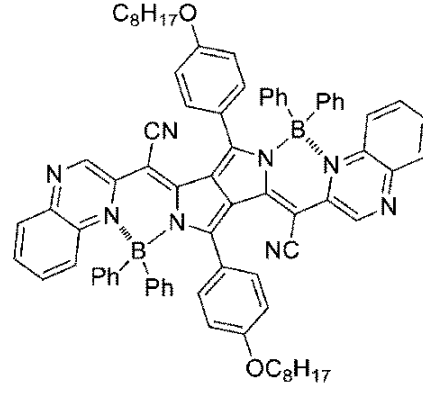
$\lambda = 763\text{nm}$ $E_m = 776\text{nm}$
(6-9-1)



$\lambda = 790\text{nm}$ $E_m = 804\text{nm}$
(6-10-1)



$\lambda = 819\text{nm}$ $E_m = 831\text{nm}$
(6-11-1)



$\lambda = 864\text{nm}$ $E_m = 881\text{nm}$
(6-12-1)

【0182】

<粉末状色素組成物>

本発明に係る粉末状色素組成物は、本発明に係る近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物であり、520～560nmの範囲内の波長の光をほとんど反射しない、という特徴を有する。具体的には、本発明に係る粉末状色素組成物の反射スペクトルは、(a) 520～560nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、(b) 520～560nmの範囲内にピークトップを有するピークがあるものの、当該範囲内における相対反射率の最大値から、300～400nmの範囲内における相対反射率の平均値を差し引いた値が5%以下である。本発明に係る粉末状色素組成物は、その反射スペクトルに前記

10

20

30

40

50

の特徴（a）又は（b）を有することにより、樹脂への分散性が良好であり、樹脂に混合して分散させることにより、樹脂組成物中に均一に分散し、近赤外蛍光色素の凝集物が生じ難い。

【0183】

本発明に係る粉末状色素組成物の反射スペクトルは、粉末サンプルの520～560 nmの範囲内の反射光を検出可能な測定方法であれば、いずれの測定方法によって測定してもよい。本発明に係る粉末状色素組成物の反射スペクトルとしては、白色光（200～870 nm）を測定光とし、積分球を使った拡散反射測定により得られたスペクトルであることが好ましい。積分球を使った拡散反射測定により、散乱性の高い粉末状組成物の反射率（%）を精度よく測定することができる。積分球を使った拡散反射測定は、拡散反射光を検出可能な各種の紫外可視分光光度計や紫外可視近赤外分光光度計に、積分球ユニットを備えた装置を用いて、常法により測定できる。

10

【0184】

積分球を使った拡散反射測定により得られる反射率は、標準白色板を基準とした相対反射率である。一般的に使用されている標準白色板としては、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の反射率の高い素材からなる白色板が挙げられる。本発明に係る粉末状色素組成物の測定では、一般的に使用されている標準白色板の中から適宜選択して用いることができる。

【0185】

本発明に係る近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物は、300～400 nmの範囲内の光をほとんど反射しない。このため、反射スペクトルにおいて、300～400 nmの範囲内の相対反射率は、ほぼ最低値をとり、当該範囲内にはピークは検出されない。一方で、本発明に係る近赤外蛍光色素は、その粒子の形状等によって、500～700 nmの範囲内の反射スペクトルの形状が変化する。本発明に係る近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物のうち、反射スペクトルが前記特徴（a）又は（b）を有する粉末組成物であれば、樹脂への分散性が良好である。反射スペクトルの520～560 nmの範囲内の形状が、樹脂への分散性の指標となることは、本発明者らによって初めて見いだされた知見である。

20

【0186】

前記特徴（a）において、520～560 nmの範囲内にピークトップを有するピークがないとは、520～560 nmの範囲内の光をほとんど反射しないことを意味するが、具体的には、反射スペクトルにおいて、300～400 nmの範囲内の相対反射率と同様に、520～560 nmの範囲内の相対反射率も、ほぼ最低値をとり、当該範囲内にはピークは検出されないことを意味する。そのため、520～560 nmの範囲内における相対反射率の最大値（ R_{max} ）から、300～400 nmの範囲内における相対反射率の平均値（ R_{base} ）を差し引いた値（ $[R_{max}(\%)] - [R_{base}(\%)]$ ）は、1%以下であることが好ましく、0%以下であることがより好ましい。また、 $[R_{max}(\%)] - [R_{base}(\%)]$ は、-3%以上が好ましく、-2%以上がより好ましく、-1%以上がさらに好ましい。

30

【0187】

前記特徴（b）において、520～560 nmの範囲内における相対反射率の最大値（ R_{max} ）から、300～400 nmの範囲内における相対反射率の平均値（ R_{base} ）を差し引いた値（ $[R_{max}(\%)] - [R_{base}(\%)]$ ）が5%以下であるということは、520～560 nmの範囲内に反射が観察されるものの、その反射は極めて小さく、ほとんど無視できる程度である。本発明に係る粉末状色素組成物が特徴（b）を有する場合、 $[R_{max}(\%)] - [R_{base}(\%)]$ は、2.5%以下であることが好ましい。

40

【0188】

本発明に係る粉末状色素組成物を構成する近赤外蛍光色素粒子の一次粒子及びその二次粒子（一次粒子の凝集物）の大きさは、特に限定されるものではない。本発明に係る粉末

50

状色素組成物としては、組成物全体の95%以上の近赤外蛍光色素粒子の長径が3 μm以下であることが好ましい。組成物中の近赤外蛍光色素粒子の大きさが十分に小さいことにより、樹脂に対する分散性がより改善される。

【0189】

なお、近赤外蛍光色素粒子の長径は、透過型電子顕微鏡（TEM）画像で撮影した粒子の長径を、画像解析を利用して計測することにより求めることができる。画像において、粒子の輪郭に接する2本の平行線の間の距離が最短になる平行線セットを特定し、当該平行線セットの平行線間距離を当該粒子の短径とし、当該平行線セットの2本の平行線と当該粒子の輪郭とが交差する点同志を結ぶ直線を当該粒子の短軸とする。当該短軸と直交し、かつ当該粒子の輪郭に接する2本の平行線の間の距離が最長になる平行線セットを特定し、当該平行線セットの平行線間距離を当該粒子の長径とし、当該平行線セットの2本の平行線と当該粒子の輪郭とが交差する点同志を結ぶ直線を当該粒子の長軸とする。各粉末状色素組成物の近赤外蛍光色素粒子の長径の粒度分布は、1000個以上の粒子を測定して求めることが好ましい。

【0190】

本発明に係る近赤外蛍光色素は、その良好な分散性によって樹脂成分に均一に分散・混合させることが可能であり、成形体の外観欠陥の原因となる近赤外蛍光色素の凝集物が生じ難い。このため、本発明に係る近赤外蛍光色素を分散させた樹脂組成物や当該樹脂組成物から加工された成形体は、高い発光量子収率で安定して近赤外蛍光を発することができるに加えて、点状やスジ状の外観欠陥の発生が抑制できる。

【0191】

<粉末状色素組成物の製造方法>

反射スペクトルが前記特徴（a）又は（b）を有する粉末状組成物は、例えば、本発明に係る近赤外蛍光色素を、低極性溶媒に加熱溶解させた後、徐冷して再結晶化する結晶化工程と、前記結晶化工程で得られた結晶を粉末化して粉末状色素組成物を製造する粉末化工程と、を有する方法により製造することができる。

【0192】

結晶化工程において、本発明に係る近赤外蛍光色素を加熱溶解させる際に使用される溶媒としては、低極性溶媒であれば特に限定されるものではない。低極性溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ナフタレン、ヘキサン、ベンゼン、テトラクロロメタン等が挙げられる。本発明においては、沸点がある程度高く、本発明に係る近赤外蛍光色素を加熱溶解させやすいことから、トルエン、キシレンが特に好ましい。

【0193】

当該低極性溶媒は、少量の極性溶媒を含む混合溶媒であってもよい。溶媒全量に対する極性溶媒の含有割合としては、例えば、30 v/v %以下が好ましく、20 v/v %以下がより好ましく、10 v/v %以下がさらに好ましい。当該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、ギ酸、メチルエチルケトン、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等が挙げられる。本発明において用いられる低極性溶媒が極性溶媒との混合溶媒の場合、30 v/v %以下の炭素数1～4のアルコールを含有するトルエン／アルコール混合溶媒が好ましく、30 v/v %以下のメタノール、プロパノール、及びイソプロピルアルコールからなる群より選択される1種以上を含有するトルエン／アルコール混合溶媒がより好ましい。

【0194】

結晶化工程において、近赤外蛍光色素を加熱溶解させる際の温度は、溶解させる溶媒の沸点以下であれば、特に限定されるものではないが、溶解させる溶媒の沸点より20℃低い温度（[沸点（℃）]-20℃）から沸点までの範囲内の温度であることが好ましく、沸点より10℃低い温度（[沸点（℃）]-10℃）から沸点までの範囲内の温度であることがより好ましい。具体的な温度としては、50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることがさらに好ましく、90℃以上であることがよりさらに好ましい。

【0195】

近赤外蛍光色素を低極性溶媒に加熱溶解させた溶液を、徐冷して再結晶化させる。当該再結晶化は、例えば、近赤外蛍光色素の加熱溶解液を室温で放置して、室温付近まで冷却させることによって行うことができる。また、近赤外蛍光色素の加熱溶解液を、好ましくは20℃/分以下、より好ましくは10℃/分以下、さらに好ましくは5℃/分以下、よりさらに好ましくは1℃/分以下の冷却速度で冷却させることによっても当該再結晶化を行うことができる。

【0196】

結晶化工程で得られた結晶を乾燥させて粉末化することにより、本発明に係る粉末状色素組成物を製造することができる。粉末化は、結晶を析出させた溶液から濾過により回収した後、乾燥させることによって行うことができる。乾燥方法は、特に限定されるものではなく、自然乾燥法、加熱乾燥法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法等の各種の乾燥方法の中から適宜選択して用いることができる。

【0197】

<樹脂組成物>

本発明に係る樹脂組成物は、本発明に係る近赤外蛍光色素及び樹脂を含有しており、かつ極大蛍光波長が650nm以上である。本発明に係る樹脂組成物は、高い発光量子収率で安定して近赤外蛍光を発することができ、かつ近赤外蛍光色素の凝集物野発生が抑えられている樹脂組成物であるため、生体内等で使用され、かつ製品品質の安定性が強く求められる医療用具の原料等の医療用材料として好適に用いられる。

【0198】

本発明に係る樹脂組成物は、樹脂成分に本発明に係る近赤外蛍光色素を混合・分散させることにより製造できる。本発明に係る樹脂組成物が含有する本発明に係る近赤外蛍光色素は、1種類のみであってもよく、2種類以上を含有していてもよい。

【0199】

本発明に係る樹脂組成物が含有する樹脂成分は、特に限定されるものではなく、配合させる近赤外蛍光色素の種類、成形体を形成した際に要求される製品品質等を考慮して、公知の樹脂組成物やその改良物から適宜選択して用いることができる。例えば、当該樹脂成分は、熱可塑性樹脂であってもよく、熱硬化性樹脂であってもよい。成形体に使用する場合には、熱硬化樹脂は熔融混練時に硬化する可能性があることから、本発明に係る樹脂組成物が含有する樹脂成分としては、熱可塑性樹脂であることが好ましい。本発明において用いられる樹脂成分としては、1種のみを用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。2種類以上を混合する場合には、相溶性の高い樹脂同士を組み合わせる用いることが好ましい。

【0200】

本発明において用いられる樹脂成分としては、例えば、ポリウレタン（PU）、熱可塑性ポリウレタン（TPU）等のウレタン系樹脂；ポリカーボネート（PC）；ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂等の塩化ビニル系樹脂；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル等のアクリル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロン（登録商標）等のポリアミド系樹脂；ポリスチレン（PS）、イミド変性ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂、イミド変性ABS樹脂、スチレン・アクリロニトリル共重合（SAN）樹脂、アクリロニトリル・エチレン-プロピレン-ジエン・スチレン（AES）樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリエチレン（PE）樹脂、ポリプロピレン（PP）樹脂、シクロオレフィン樹脂等のオレフィン系樹脂；ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース系樹脂；シリコン系樹脂；フッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、イソシアヌレート系エポキシ樹脂、ヒダントイン系エポキシ樹脂等のエポキシ系樹脂；メラミン系樹脂やユ

リア樹脂等のアミノ系樹脂；フェノール系樹脂；不飽和ポリエステル系樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0201】

本発明に係る樹脂組成物が含有する樹脂成分としては、本発明に係る近赤外蛍光色素の分散性が高いことから、樹脂成分としては、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド系樹脂又はアクリル系樹脂が好ましく、ウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び塩化ビニル系樹脂がより好ましい。特に、本発明に係る樹脂組成物を医療用材料として用いる場合には、血液などの体液への溶解性が低く、使用環境下において溶出し難い点や生体適合性を考慮すると、PTFE、テフロン（登録商標）、シリコン、PU、TPU、PP、PE、PC、PET、PS、ポリアミド、PVCが好ましく、TPU、PU、PP、PE、PET、PSがより好ましい。

10

【0202】

なお、本発明に係る樹脂組成物が熱可塑性樹脂組成物の場合、樹脂成分としては、樹脂成分全体として熱可塑性樹脂であればよく、少量の非熱可塑性樹脂を含有していてもよい。同様に、本発明に係る樹脂組成物が熱硬化性樹脂組成物の場合、樹脂成分としては、樹脂成分全体として熱硬化性樹脂であればよく、少量の非熱硬化性樹脂を含有していてもよい。

【0203】

樹脂組成物中の本発明に係る近赤外蛍光色素の含有量は、当該近赤外蛍光色素が樹脂に混合し得る濃度であれば特に限定されるものではないが、蛍光強度とその検出感度の観点からは0.0001質量%以上が好ましく、0.0005質量%以上がより好ましく、0.001質量%以上がさらに好ましい。本発明に係る近赤外蛍光色素は、樹脂中においても高いモル吸光係数と高い量子収率を有しているため、樹脂中での色素濃度が比較的低くても、その発光をカメラ等で十分視認できる。色素濃度が低いことは、溶出する可能性が低くなること、樹脂組成物から加工された成形体からブリードアウトする可能性が低くなること、透明性が要求される成形体を加工できる等の点から望ましい。

20

【0204】

検出感度の点からは、樹脂組成物中の本発明に係る近赤外蛍光色素の含有量は、ある程度多い方が好ましい。近赤外蛍光色素は凝集物の状態では濃度消光が生じてしまうが、本発明に係る近赤外蛍光色素は樹脂への分散性が良好であるため、比較的多量の近赤外蛍光色素を含有させた場合でも、濃度消光を避けることができる。樹脂組成物中の本発明に係る近赤外蛍光色素の含有量は、例えば、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。

30

【0205】

本発明に係る近赤外蛍光色素を樹脂成分に混合・分散する方法は、特に限定されるものではなく、公知のいずれの方法で行ってもよく、さらに添加剤を併用しても構わない。例えば、樹脂組成物に本発明に係る近赤外蛍光色素を添加して熔融混練させ、本発明に係る樹脂組成物を得ることができる。こうして樹脂中に本発明に係る近赤外蛍光色素が均一に分散された状態の樹脂組成物が得られる。これら公知の混合・分散法のなかでも、実生産に適した熔融混練が好ましい。

40

【0206】

本発明に係る近赤外蛍光色素は、様々な樹脂成分に均一に混合・分散させることが可能であり、樹脂中においても高い量子収率で蛍光を発することが出来る。その理由は明らかではないが、以下のように推察できる。熔融混練等の方法で色素を分散させる場合、凝集を抑制するため、樹脂と色素の相溶性が高いことが望ましい。相溶性が高いかどうかの1つの指標としてSP値が挙げられる。色素のSP値と樹脂のSP値の差が小さければ、相溶性が高く均一に分散させることができる。一方、SP値等が異なる場合にも、他の物性パラメーターで説明することもできる。例えば、色素の溶解度、分配係数、比誘電率、分

50

極率等の計算値、又は実測値から、樹脂との相溶性を説明できる。また、樹脂と蛍光色素の相溶性は、樹脂の結晶性によっても異なる場合がある。

【0207】

その他にも、樹脂と蛍光色素との相溶性は、蛍光色素の分子自体が有する官能基によって制御できる。例えば、ポリプロピレンやポリエチレンのような脂溶（疎水）性のポリオレフィン系樹脂に分散させる場合は、蛍光色素分子が疎水性基を有していることが好ましい。例えば、脂環式アルキル基、長鎖アルキル基、ハロゲン化アルキル基、又は芳香環等の疎水性基を色素分子に導入することにより、樹脂との相溶性を向上させることができる。ただし、これらの官能基に限定されるわけではない。また、ポリウレタンやポリアミド等の極性の高い樹脂に分散させる場合は、蛍光色素分子がカルボキシル基、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、アリアルコキシ基、アルキルアミノ基、エステル、アミド等の親水性基を有していることが好ましい。ただし、これらに限定されるものではない。

【0208】

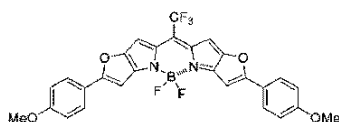
樹脂との相溶性を高めるためには、色素分子の凝集を抑える必要がある。蛍光色素の場合、共役系の伸張や平面性の確保から分子に芳香環や複素環の導入が行なわれる。しかし、これらの環の導入により、平面性が高くスタッキングを起こしやすく、凝集しやすい傾向にある。本発明に係る近赤外蛍光色素は、ホウ素原子を中心とした広い共役平面からなる色素骨格を有しているため、凝集しやすいが、電子供与性基や電子求引性置換基を導入して分極させることや嵩高い官能基を導入することにより色素の凝集が抑えられており、様々な樹脂への相溶性が実現できていると推測される。

【0209】

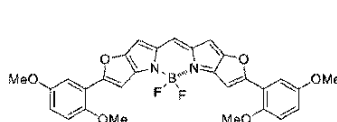
相溶性の指標となる分配係数やSP値は、市販ソフトから計算で得られる「ハンセンの溶解性パラメーター」から、水／オクタノール分配係数やヒルデブランドのSP値として見積もることができる。例えば、本発明に係る近赤外蛍光色素のうち、下記化合物（8-1）～（8-8）で表される化合物の分配係数とSP値は以下の通りである。

【0210】

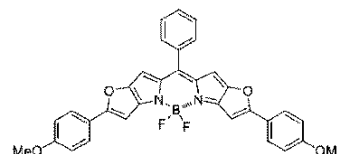
【化52】



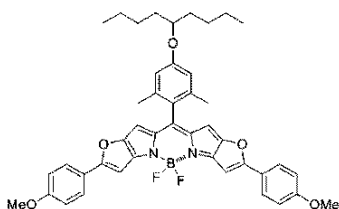
(8-1)
SP値:19.9
分配係数:6.18



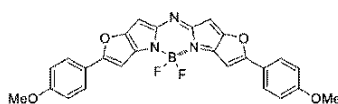
(8-2)
SP値:21.1
分配係数:3.28



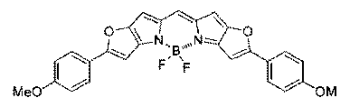
(8-3)
SP値:20.5
分配係数:7.09



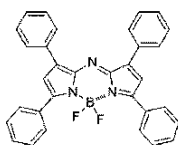
(8-4)
SP値:19.2
分配係数:10.30



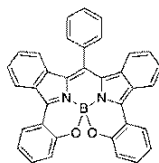
(8-5)
SP値:21.5
分配係数:4.09



(8-6)
SP値:21.1
分配係数:5.54



(8-7)
SP値:18.8
分配係数:8.41



(8-8)
SP値:20.4
分配係数:8.67

10

20

30

40

50

【0211】

本発明に係る樹脂組成物は、近赤外領域の励起光で励起しても目視状態で色彩が変わらず、かつ、不可視の近赤外領域の蛍光を発し、検出器で検出できる。したがって、本発明に係る樹脂組成物は、近赤外領域の励起光に対しては極大吸収波長が600nm以上であればよいが、吸収効率の観点からは、極大吸収波長が励起光の波長に近い方が好ましく、650nm以上がより好ましく、680nm以上であることが特に好ましい。更に、インプラントなどの医療用具として使用する場合には、700nm以上が好ましい。

【0212】

励起光によるノイズカットのためのフィルターが備えられている一般的な発光検出器を用いる場合、本発明に係る樹脂組成物の極大吸収波長と極大蛍光波長の差（ストークスシフト）が小さいと、蛍光がフィルターによりカットされるため、高感度で検出することが難しい。そのため、本発明に係る樹脂組成物は、極大吸収波長と極大蛍光波長の差が10nm以上のものが好ましく、20nm以上のものがより好ましい。ストークスシフトが大きいほど、励起光によるノイズカットのためのフィルターが備えられている一般的な検出器を用いた場合でも、当該成形体から発される蛍光をより高感度で検出することが可能である。

10

【0213】

ただし、ストークスシフトが小さい場合でも、以下のような条件では、本発明に係る樹脂組成物からの近赤外蛍光を高感度に検出可能である。例えば、極大吸収波長よりも短波長光で励起することができれば、ノイズカットをしても蛍光を検出することが可能である。また、蛍光スペクトルがブロードの場合には、ノイズカットしても十分に蛍光を検出することが可能である。一方で、蛍光色素の中には蛍光ピークを複数有しているものもある。その場合は、ストークスシフトが小さくても、より長波長側に蛍光ピーク（第2のピーク）があれば、ノイズカットによるフィルターが備えられている検出器を用いた場合でも高感度で検出することが可能である。本発明に係る樹脂組成物が複数の蛍光を有している場合における長波長側の蛍光ピーク波長は、極大吸収波長との差が30nm以上であればよく、50nm以上であれば好ましい。なお、励起光源やカットフィルターなどを適切に選択すれば、上述した条件に限定されるものではない。

20

【0214】

本発明に係る樹脂組成物及び当該組成物から得られる成形体は、極大蛍光波長が650nm以上のものである。被照射物の色彩が変わらず、かつ、検出感度を考慮すると、極大蛍光波長が650nm以上であれば実用的には問題がないが、700nm以上であることが好ましく、720nm以上であることがより好ましい。蛍光ピークを複数有する場合には、極大蛍光ピークの波長が720nm以下であっても、740nm以上に十分な検出感度を有する蛍光ピークがあればよい。その場合、長波長側の蛍光ピーク（第2のピーク）の強度が極大蛍光波長の強度に対して、5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。

30

【0215】

本発明に係る樹脂組成物及び当該組成物から得られる成形体としては、650nm～1500nmの範囲に強い吸収があり、この範囲で強い蛍光を発することが好ましい。650nm以上の光は、ヘモグロビンによる影響を受けにくく、1500nm以下の光は、水の影響を受けにくい。つまり、650nm～1500nmの範囲内の光は、皮膚透過性が高く、生体内の夾雑物質の影響を受けにくいため、皮下などに埋め込まれている医療用インプラントを可視化するために用いられる光の波長領域として好適である。極大吸収波長と極大蛍光波長が650nm～1500nmの範囲にある場合、本発明に係る樹脂組成物及び当該組成物から得られる成形体は、650nm～1500nmの範囲内の光による検出に適しており、生体内で使用される医療用具等として好適である。

40

【0216】

本発明に係る樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、前記樹脂成分と近赤外蛍光色素以外の他の成分を含有していてもよい。当該他の成分としては、紫外線吸収剤、熱

50

安定剤、光安定剤、酸化防止剤、難燃剤、難燃助剤、結晶化促進剤、可塑剤、帯電防止剤、着色剤、離型剤等が挙げられる。

【0217】

<成形体>

本発明に係る樹脂組成物を加工することにより、近赤外蛍光による検出が可能な成形体
が得られる。成形方法は、特に限定されないが、キャスティング（注型法）、金型を用い
た射出成形、圧縮成形及びＴダイ等による押し出し成形、ブロー成形などが挙げられる。

【0218】

成形体の製造において、本発明に係る樹脂組成物のみから形成してもよく、本発明に係
る樹脂組成物とその他の樹脂組成物を原料として用いてもよい。例えば、成形体の全部を
本発明に係る樹脂組成物により成形してもよく、成形体の一部分のみを本発明に係る樹脂
組成物により成形してもよい。本発明に係る樹脂組成物は、成形体の表面部分を構成する
原料として用いられることが好ましい。例えば、カテーテルを成形する場合、カテーテル
の先端部のみを本発明に係る樹脂組成物により成形し、残りの部分を近赤外蛍光色素を含
有していない樹脂組成物により成形することにより、先端部のみが近赤外蛍光を発するカ
テーテルが製造できる。また、本発明に係る樹脂組成物と近赤外蛍光色素を含有してい
ない樹脂組成物とを交互に積層して成形することにより、ストライプ状に近赤外蛍光を発
する成形体が製造できる。その他、成形体の視認性を高めるための表面コーティングを行
ってもよい。

【0219】

蛍光検出は、市販されている蛍光検出装置等を使用し、常法により実施することができ
る。蛍光検出に用いる励起光としては、任意の光源を使用でき、波長幅が長い近赤外線ラ
ンプの他、波長幅が狭いレーザー、LEDなどを使用することができる。

【0220】

本発明に係る近赤外蛍光色素を含有する樹脂組成物から得られた成形体は、近赤外領域
の光を照射しても色彩が変わらず、従来よりも高感度に検出可能な近赤外蛍光を発するた
め、当該成形体は、特に、少なくともその一部が患者の体内に挿入したり留置したりする
医療用具に好適である。

【0221】

当該医療用具としては、例えば、ステント、コイル塞栓子、カテーテルチューブ、医療
用クリップ、注射針、留置針、ポート、シャントチューブ、ドレーンチューブ、インプラ
ント等が挙げられる。カテーテルチューブとしては、尿管・尿道カテーテル、胆管カテー
テル、血管カテーテル等が挙げられる。医療用クリップとしては、消化管クリップ等が挙
げられる。

【0222】

本発明に係る近赤外蛍光色素を含有する樹脂組成物から得られた成形体を蛍光検出する
場合には、近赤外領域の励起光を照射することが好ましいが、被照射物の色彩が多少赤み
を帯びても構わない場合には、必ずしも近赤外線領域の励起光を使用する必要はない。例
えば、励起光を照射して体内の医療用具を蛍光検出しようとした場合、皮膚などの生体に
対する透過性の高い波長領域で励起光を使用することが必要となるが、この場合には、生
体透過性の高い650nm以上の励起光を使用すればよい。

【実施例】

【0223】

以下、実施例及び比較例等を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例
等に限定されるものではない。

【0224】

【合成例1】 近赤外蛍光色素A1の合成

アルゴン気流下、500mL容三口フラスコに4-メトキシフェニルボロン酸（2.9
9g、19.7mmol）を入れ、トルエン（120mL）に溶解し、[1,1'-ビス（
ジフェニルホスフィノ）-フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド-ジクロロメタン複合

10

20

30

40

50

体（１：１）（１００ｍｇ）、エタノール３０ｍＬ、５－ブロモ－２－フラルデヒド（３．４６ｇ、１９．８ｍｍｏｌ）及び２ｍｏｌ／Ｌ炭酸ナトリウム水溶液（２０ｍＬ）を加え、８０℃で１４時間撹拌した。反応終了後、有機相を水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、乾燥剤をろ別して溶媒を減圧濃縮した。得られた粗生成物を、フラッシュシリカゲルクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル＝１９／１→４／１）で分離精製することにより、５－（４－メトキシフェニル）－フラン－２－カルボアルデヒド（ａ－１）を薄黄色液体として得た（収量：３．３９ｇ、収率：８４．８％）。

【０２２５】

次に、１Ｌ容三口フラスコにアルゴン気流下、化合物（ａ－１）（３．３９ｇ、１６．８ｍｍｏｌ）とアジド酢酸エチル（８．６５ｇ、６７．０ｍｍｏｌ）をエタノール（３００ｍＬ）に溶解させた後、得られた溶液に、２０質量％ナトリウムエトキシドエタノール溶液（２２．８ｇ、６７．０ｍｍｏｌ）を０℃氷浴中でゆっくり滴下し、２時間撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてｐＨを弱酸性に調整した後、水を加えて吸引ろ過を行い、得られたろ物を乾燥することにより、２－アジド－３－〔５－（４－メトキシフェニル）－フラン－２－イル〕－アクリル酸エチルエステル（ａ－２）の黄色固体を得た（収量：３．３１ｇ、収率：６３．１％）。

【０２２６】

さらに、２００ｍＬ容ナスフラスコに化合物（ａ－２）（３．３１ｇ、１０．６ｍｍｏｌ）を入れ、トルエン（６０ｍＬ）に溶解させた後、１．５時間還流撹拌した。還流撹拌後の溶液を減圧濃縮した後、得られた粗生成物を再結晶（溶液：ヘキサン、酢酸エチル）させた後に吸引ろ過し、得られたろ物を乾燥することにより、２－（４－メトキシフェニル）－４Ｈ－フロ〔３．２－ｂ〕ピロール－５－カルボン酸エチルエステル（ａ－３）の茶色結晶を得た（収量：２．３２ｇ、収率：７６．８％）。

【０２２７】

次いで、３００ｍＬ容フラスコに化合物（ａ－３）（１．９０ｇ、６．６６ｍｍｏｌ）を入れ、エタノール（６０ｍＬ）、水酸化ナトリウム（３．９０ｇ、９７．５ｍｍｏｌ）を水３０ｍＬに溶解した水溶液を加え、１時間還流撹拌した。還流撹拌後の溶液は、放冷した後に６ｍｏｌ／Ｌ塩酸水溶液を加えて酸性に調整した後に、水を加えて吸引ろ過を行い、得られたろ物を真空乾燥することにより、２－（４－メトキシフェニル）－４Ｈ－フロ〔３．２－ｂ〕ピロール－５－カルボン酸（ａ－４）の灰色固体を得た（収量：１．５６ｇ、収率：９１％）。

【０２２８】

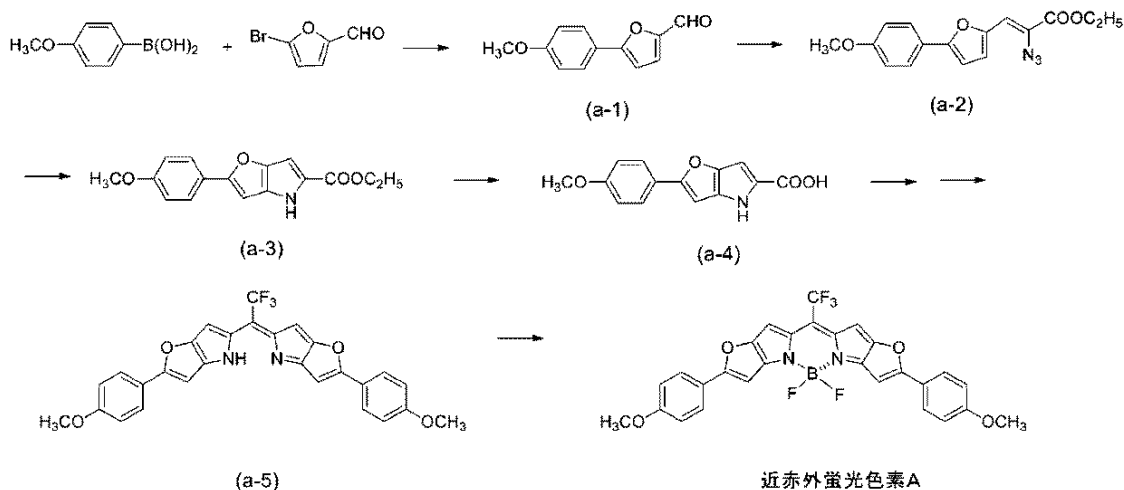
続いて、２００ｍＬ容三口フラスコに化合物（ａ－４）（３２７ｍｇ、５．５２ｍｍｏｌ）、トリフルオロ酢酸（１６．５ｍＬ）を入れ、４５℃で撹拌した。化合物（ａ－４）が溶解した後、発砲がおさまるまで、１５分間撹拌した。撹拌後の溶液に、無水トリフルオロ酢酸（３．３ｍＬ）を加えて８０℃で１時間反応させた。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び氷を加えて溶液を中和した後、吸引ろ過を行い、ろ物を真空乾燥することにより、化合物（ａ－５）の黒色固体を得た（収量：３２０ｍｇ）。化合物（ａ－５）は、精製せずにそのまま次の反応に用いた。

【０２２９】

アルゴン気流下、化合物（ａ－５）（３２０ｍｇ）を２００ｍＬ容三口フラスコに入れ、トルエン（７０ｍＬ）、トリエチルアミン（１．０ｍＬ）、及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（１．５ｍＬ）を滴下し、３０分間加熱還流した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、有機相を回収した。当該有機相は、水及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、乾燥剤をろ別して溶媒を減圧濃縮した。得られた粗生成物を、シリカゲルクロマトグラフィー（溶離液：トルエン／酢酸エチル＝２０／１（体積比））で分離精製し、近赤外蛍光色素Ａ１の緑色結晶からなる粉末組成物を得た（収量：２０ｍｇ、収率：６％）。

【０２３０】

【化 5 3】



10

【0 2 3 1】

【合成例 2】近赤外蛍光色素 B 1 の合成

近赤外蛍光色素 B 1 は、Organic Letters、2012 年、第 4 巻、2670～2673 ページ及び Chemistry A European Journal、2009 年、第 15 巻、4857～4864 ページを参照にして、以下のように行なった。

20

【0 2 3 2】

2 L 容四口フラスコに 4-ヒドロキシベンゾニトリル (25.3 g、212 mmol)、アセトン 800 mL、炭酸カリウム (100 g、724 mmol)、1-ブロモオクタン (48 g、249 mmol) を入れ、終夜加熱還流した。無機塩をろ過後、アセトンを減圧除去し、得られた残渣に酢酸エチルを加え、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで処理した。硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液：ヘキサン／酢酸エチル) で精製し、4-オクトキシベンゾニトリル (b-1) の無色透明液体を得た (収量：45.2 g、収率：92%)。

【0 2 3 3】

次に、アルゴン気流下、500 mL 容四口フラスコに tert-ブチルオキシカリウム (25.18 g、224.4 mmol)、tert-アミルアルコール 160 mL を入れた。そこへ、先に合成した化合物 (b-1) (14.8 g、64 mmol) を tert-アミルアルコール 7 mL と混合した溶液を加えた。加熱還流下、コハク酸ジイソプロピルエステル (6.5 g、32 mmol) を tert-アミルアルコール 10 mL に混合した溶液を約 3 時間かけて滴下し、滴下終了後、6 時間加熱還流した。室温に戻した後、粘性の高い反応液を酢酸：メタノール：水 = 1：1：1 の溶液に入れ、加熱還流を数分行くと赤い固体が析出した。固体をろ別し、加熱したメタノール、及び水で洗浄することによって 3, 6-(4-オクトキシフェニル)ピロロ[3, 4-c]ピロール-1, 4(2H, 5H)-ジオン (b-2) の赤色固体を得た (収量：5.6 g、収率：32%)。

30

40

【0 2 3 4】

また、200 mL 容三口フラスコに 4-tert-ブチルアニリン (10 g、67 mmol)、酢酸 70 mL、チオシアン酸ナトリウム (13 g、160 mmol) を入れた。系内を 15℃以下に保ちながら、臭素 (4.5 mL、87 mmol) を約 20 分間かけて滴下し、その後 3.5 時間 15℃以下で攪拌した。反応液を 28% アンモニア水 150 mL に入れ、しばらく攪拌し、析出した固体をろ別後、この固体をジエチルエーテルで抽出し、有機層を水で洗浄した。ジエチルエーテルを減圧濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液：ジクロロメタン／酢酸エチル) で精製し、2-アミノ-6-tert-ブチルベンゾチアゾール (b-3) を淡黄色固体として得た (収量：10.32 g、収率：69%)。

50

【0235】

次に、水冷下、1 L 容 4 口フラスコに水酸化カリウム (75.4 g、1340 mmol)、エチレングリコール (175 mL) を入れた。系内をアルゴン雰囲気下にし、化合物 (b-3) (7.8 g、37.8 mmol) を入れ、系内の酸素を除去するために、アルゴンでバブリングを行った後、110℃で18時間反応させた。反応液を40℃以下に水冷し、予めアルゴンバブリングをした2 mol/L 塩酸を系内に滴下して、中和を行った (pH 7 付近)。析出した白色固体をろ別し、水洗後、減圧乾燥した。白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル) で精製し、4-tert-ブチル-2-メルカプトアニリン (b-4) の白色固体を得た (収量: 2.39 g、収率: 35%)。

10

【0236】

更に、100 mL 容三口フラスコに酢酸 (872 mg、14.5 mmol)、アセトニトリル 30 mL を入れ、系内をアルゴン雰囲気下にした。アルゴン雰囲気下、マロノニトリル (2.4 g、36.3 mmol)、化合物 (b-4) (2.39 g、13.2 mmol) を加え、2 時間加熱還流した。アセトニトリルを減圧除去し、残渣を酢酸エチルに溶解し、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで処理した。硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル) で精製し、2-(6-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-イル) アセトニトリル (b-5) の単黄色固体を得た (収量: 1.98 g、収率: 65%)。

20

【0237】

続いて、アルゴン気流下 200 mL 容三口フラスコに化合物 (b-2) (1.91 g、3.5 mmol)、化合物 (b-5) (1.77 g、7.68 mmol)、トルエン 68 mL を加え、加熱還流した。加熱還流下、オキシ塩化リン (2.56 mL、27.4 mmol) をシリンジで滴下し、更に 2 時間加熱還流した。反応終了後、氷冷しながら、ジクロロメタン 40 mL 及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 40 mL を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで処理し、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル) で不純物をおおまかに除去した。溶媒を留去して得られた残渣を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/ジクロロメタン) で精製し、前駆体 (b-6) の緑色固体を得た (収量: 1.56 g、収率: 46%)。

30

【0238】

最後に、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに前駆体 (b-6) (1.52 g、1.57 mmol)、トルエン 45 mL、トリエチルアミン (4.35 mL、31.4 mmol)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (7.88 mL、62.7 mmol) を加え、1 時間加熱還流した。反応液を氷冷し、析出した固体をろ別し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、50%メタノール水溶液及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥させた。得られた残渣をトルエンに溶解し、メタノールを加えて、沈殿させることで近赤外蛍光色素 B1 の濃緑色固体からなる粉末組成物を得た (収量: 1.25 g、収率: 75%)。

【0239】

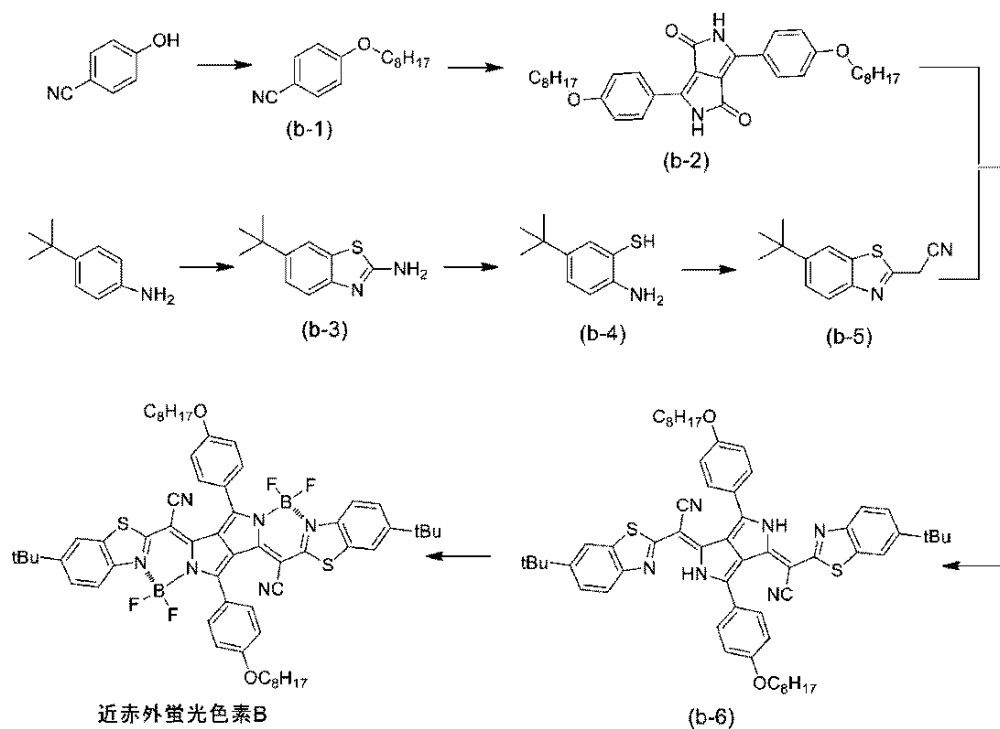
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.90 ppm (d, 2H)、7.72–7.69 (m, 6H)、7.51 (dd, 2H)、7.08 (d, 2H)、4.07 (t, 4H)、1.84 (m, 4H)、1.52 (s, 18H)、1.35–1.32 (m, 24H)、0.92 (t, 6H)。

40

【0240】

50

【化 5 4】



10

20

【0 2 4 1】

【合成例 3】近赤外蛍光色素 C1 の合成

近赤外蛍光色素 C1 は *Journal of Organic Chemistry*、2011 年、第 76 巻、4489～4505 ページ記載の方法に従って合成した。

【0 2 4 2】

500 mL 容四口フラスコにアルゴン気流下、2-エチルチオフェン (11.2 g、100 mmol)、脱水 THF (80 mL) を加え、 -78°C で撹拌した。この溶液に *n*-ブチルリチウム (68.8 mL、1.6 mol/L ヘキサン溶液) を滴下して同温で 1 時間撹拌後、エチルククロホルメート (10.9 mL、120 mmol) の脱水 THF 溶液 (50 mL) を滴下して更に 1 時間撹拌した。反応液を室温に戻した後、飽和塩化アンモニウム水溶液 (110 mL) を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機相を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。残渣をシリカゲルククロマトグラフィー (溶離液：ジクロロメタン/シクロヘキサン = 6/4 (体積比)) で分離精製し、5-エチルチオフェン-2-カルボキシレート (c-1) の無色液体を得た (収量：15.4 g、収率：83.7%)。

30

【0 2 4 3】

次に、200 mL 容四口フラスコに化合物 (c-1) (15.0 g、81.5 mmol)、エタノール (40 mL) を加え、この溶液にヒドラジン 1 水和物 (12.2 g、244 mmol) を滴下し、12 時間還流撹拌した。反応液を冷却後、溶媒を減圧留去し、残渣をジクロロメタンに溶解し、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。残渣をシクロヘキサンで再結晶し、ろ集、乾燥することにより、5-エチルチオフェン-2-カルボヒドラジン (c-2) の白色固体を得た (収量：8.6 g、収率：62.1%)。

40

【0 2 4 4】

更に、50 mL 容三口フラスコに化合物 (c-2) (8.5 g、50 mmol)、2-ヒドロキシ-4-メトキシアセトフェノン (7.5 g、50 mmol) を加え、 75°C で 1 時間撹拌した。残渣をジクロロメタン/メタノールで再結晶し、ろ集、乾燥することにより、(E)-5-エチル-N'-(1-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)エチリデン)-チオフェン-2-カルボヒドラジン (c-3) の白色固体を得た (収量：12

50

。4 g、収率：78%）。

【0245】

続いて、500 mL 容四口フラスコに化合物（c-3）（9.5 g、29.8 mmol）、THF（300 mL）を加え溶解させた後、この溶液に酢酸鉛（15.9 g、35.9 mmol）を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をろ過後、ろ液を減圧濃縮し、得られた残渣を水／ジクロロメタンで抽出した。有機相を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。残渣をアルミナクロマトグラフィー（溶離液：ジクロロメタン／シクロヘキサン＝4／6（体積比））で分離精製し、（5-エチル-2-チエニル）（2-アセチル-5-メトキシ-1-フェニル）ケトン（c-4）の白色固体を得た（収量：7.6 g、収率88.6%）。

【0246】

更に、500 mL 容四口フラスコにアルゴン気流下、化合物（c-4）（6.6 g、22.8 mmol）、酢酸（48 mL）、エタノール（240 mL）を加えて65℃で攪拌し、この溶液に塩化アンモニウム（1.22 g、22.8 mmol）と酢酸アンモニウム（10.7 g、139 mmol）を添加した後、30分間還流攪拌した。反応液をろ過後、ろ液を減圧濃縮し、得られた残渣を水／ジクロロメタンで抽出した。有機相を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶離液：ジクロロメタン）で分離精製し、化合物（c-5）の濃青色固体を得た（収量：2.1 g、収率：35.2%）。

【0247】

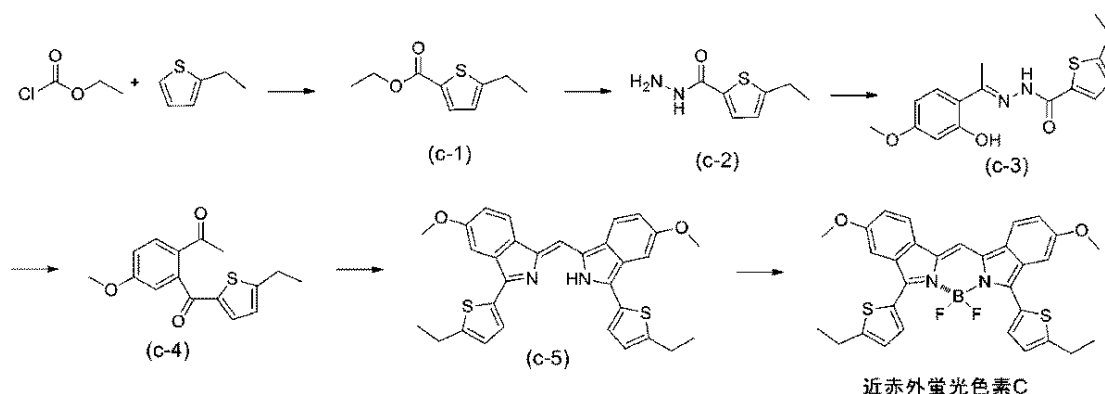
最後に、アルゴン気流下、2 L 容フラスコに、化合物（c-5）（2.0 g、3.8 mmol）とジクロロメタン（250 mL）を加え、室温で5分間攪拌した。N，N-ジイソプロピルエチルアミン（1.48 g、11.5 mmol）、及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（3.27 g、23 mmol）を滴下し、室温で1時間攪拌した。反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ジクロロメタン）で分離精製し、近赤外蛍光色素C1の濃緑色固体からなる粉末組成物を得た（収量：1.66 g、収率：76%）。

【0248】

$^1\text{H-NMR}$ （300 MHz， $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4=1/1$ ）： δ 7.85（s，2H）， δ 7.64（d，2H）， δ 7.39（s，1H）， δ 7.29（s，2H）， δ 6.98（m，4H）， δ 3.86（s，6H）， δ 2.98（q，4H）， δ 1.43（t，6H）ppm。

【0249】

【化55】



【0250】

【合成例4】近赤外蛍光色素D1の合成

近赤外蛍光色素D1はChemistry An Asian Journal、2013年、第8巻、3123～3132ページ記載の方法に従って合成した。

【0251】

2 L 容四口フラスコにて、アルゴン気流下、5-ブロモ-2-チオフェンカルボキシアルデヒド (19.1 g、0.1 mol) とアジド酢酸エチル (51.6 g、0.4 mol) をエタノール (800 mL) に溶解させた後、得られた溶液に、20 質量% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 (136 g、0.4 mol) を 0℃ 氷浴中でゆっくり滴下し、2 時間攪拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて pH を弱酸性に調整した。更に、水を加え、沈殿物をろ集、乾燥することにより、2-アジド-3-(5-ブロモチオフェン-2-イル)-アクリル酸エチルエステルの黄色固体を得た (収量: 18.4 g、収率: 61.3%)。

【0252】

次に、500 mL 容ナスフラスコに 2-アジド-3-(5-ブロモチオフェン-2-イル)-アクリル酸エチルエステル (18.1 g、60 mmol) を入れ、o-キシレン (200 mL) に溶解させた後、1.5 時間還流攪拌した。還流攪拌後の溶液を減圧濃縮した後、得られた粗生成物を再結晶 (溶液: ヘキサン、酢酸エチル) させた後に吸引ろ過し、得られたろ物を乾燥することにより、2-ブロモ-4H-チエノ [3.2-b] ピロール-5-カルボン酸エチルエステル (d-1) を得た (収量: 12.1 g、収率: 73.8%)。

【0253】

更に、500 mL 容フラスコに化合物 (d-1) (6.0 g、22 mmol) を入れ、エタノール (200 mL)、水酸化ナトリウム (12.4 g、310 mmol) を水 100 mL に溶解した水溶液を加え、1 時間還流攪拌した。還流攪拌後の溶液は、放冷した後に 6 mol/L 塩酸を加えて酸性に調整した後に、水を加えて吸引ろ過を行い、得られたろ物を真空乾燥することにより、2-ブロモ-4H-チエノ [3.2-b] ピロール-5-カルボン酸 (d-2) の灰色固体を得た (収量: 4.1 g、収率: 75.8%)。

【0254】

続いて、300 mL 容三口フラスコに化合物 (d-2) (4.0 g、16.3 mmol)、トリフルオロ酢酸 (100 mL) を入れ、40℃ で攪拌した。化合物 (d-2) が溶解した後、発泡がおさまるまで、15 分間攪拌した。攪拌後の溶液に、無水トリフルオロ酢酸 (36 mL) を加えて 80℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、氷を入れた飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に、反応液を加え、溶液を中和した後、吸引ろ過を行い、真空乾燥し、化合物 (d-3) の粗製物を得た。

【0255】

更に、アルゴン気流下、2 L 容フラスコに、化合物 (d-3) とジクロロメタン (1 L) を加え、室温で 5 分間攪拌した。トリエチルアミン (12 mL)、及び三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (16 mL) を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。反応液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン) で分離精製し、2,8-ジブロモ-11-トリフルオロメチル-ジチエノ [2,3-b][3,2-g]-5,5-ジフルオロ-5-ボラ-3a,4a-ジチオ-s-インダセン (d-4) の濃青緑色固体を得た (収量: 580 mg、収率: 13.4%)。

【0256】

最後に、アルゴン気流下、化合物 (d-4) (200 mg、0.378 mmol)、4-メトキシフェニルホウ酸 (240 mg、1.6 mmol)、炭酸ナトリウム (120 mg、1.2 mmol)、トルエン/THF/水 = 1:1:1 (60 mL) を 200 mL 容三口フラスコに加え、アルゴンガスで 30 分間バブリングした後、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (22 mg) を加えて、80℃ で 4 時間カップリング反応した。冷却後、反応液に水 10 mL を加え、ジエチルエーテルで 3 回抽出した。得られた有機相を水及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧濃縮した。得られた粗生成物を、シリカゲルクロマトグラフィー (溶離液: トルエン/酢酸エチル = 20/1 (体積比)) で分離精製し、近赤外蛍光色素 D1 の濃緑色結晶からなる粉末組成物を得た (収量: 110 mg、収率: 49.8%)。

10

20

30

40

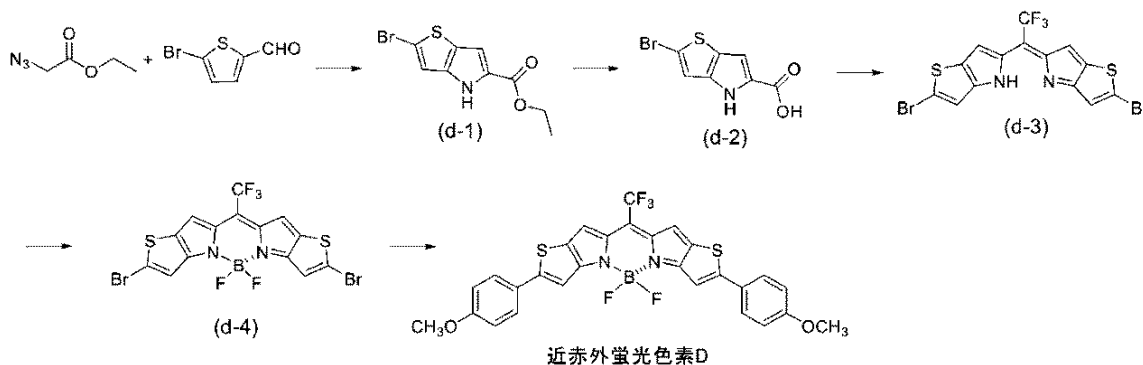
50

【0257】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2) : δ 7.76 (d, 4H), δ 7.34 (s, 2H), δ 7.32 (s, 2H), δ 7.03 (d, 4H), δ 3.91 (s, 6H) ppm.

【0258】

【化56】



10

【0259】

【合成例5】近赤外蛍光色素E1の合成

合成例4のカップリング反応において、4-メトキシフェニルホウ酸の代わりにチオフェン-2-ホウ酸 (205mg、1.6mmol) を使用した以外は、合成例4と同様の操作を行い、近赤外蛍光色素E1の濃緑色結晶からなる粉末組成物を得た (収量: 94mg、収率: 46.4%)。

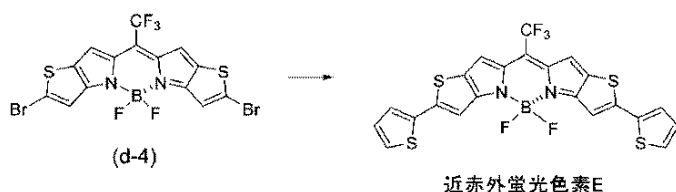
20

【0260】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2) : δ 7.57 (m, 4H), δ 7.54 (d, 2H), δ 7.53 (s, 2H), δ 7.34 (s, 2H), δ 7.24 (m, 2H) ppm.

【0261】

【化57】



30

【0262】

【合成例6】近赤外蛍光色素F1の合成

近赤外蛍光色素F1は、Organic Letters、2012年、第4巻、2670~2673ページ及びChemistry A European Journal、2009年、第15巻、4857~4864ページを参照にして、以下のように行った。

40

【0263】

300mL容三口フラスコに、4-tert-ブチルアニリン (29.8g、0.2mol)、6mol/L塩酸 (100mL) を加え、還流しながらクロトンアルデヒド (15.4g、0.22mol) を滴下し、さらに2時間還流した。還流を停止し、該300mL容三口フラスコ内の反応液に対して、熱いうちに塩化亜鉛 (27.2g、0.2mol) を加えて、室温で一晩攪拌した。上澄み液を除き、黄色いシロップ状の残渣にイソプロピルアルコールを加えて2時間還流した。得られた混合物を70℃に冷却し、石油エーテル (200mL) を加え、析出した結晶を濾集し、ジエチルエーテルで洗浄後、乾燥させることにより、亜鉛錯体を得た。この亜鉛錯体を水/アンモニア (120mL/60mL) の混合液に加え、ジエチルエーテル/ジエチルエーテル (80mL) で3回抽出した。

50

得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮して6-tert-ブチル-2-メチルキノリン (f-1) の黄色液体を得た (収量 16.2 g、収率 41%)。

【0264】

次に、200 mL 容三口フラスコに、化合物 (f-1) (16.0 g、80 mmol)、クロロホルム (50 mL) を入れて攪拌し、トリクロロイソシアヌル酸 (6.52 g、28 mmol) を分割しながら加えた。得られた混合物を1時間還流後、析出した固体を濾過、クロロホルムで洗浄し、得られた有機層を1 mol/L の硫酸で3回抽出した。回収された水層を合わせて、炭酸ナトリウム水溶液で pH 3 になるよう調整し、ジエチルエーテルで3回抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮して2-クロロメチル-6-tert-ブチルキノリン (f-2) の単黄色結晶を得た (収量 4.8 g、収率 25.7%)。

10

【0265】

さらに、100 mL 容三口フラスコに、化合物 (f-2) (4.7 g、20 mmol)、シアン化ナトリウム (1.47 g、30 mmol)、少量のヨウ化ナトリウム、DMF (50 mL) を入れ、60 °C で2時間反応した。反応液を冷却後、水 (200 mL) / 酢酸エチル (300 mL) で抽出し、得られた酢酸エチル層をさらに水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、石油エーテルで再結晶し、2-(6-tert-ブチルキノリン-2-イル) アセトニトリル (f-3) の黄色結晶を得た (収量 1.9 g、収率 42.4%)。

【0266】

20

続いて、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに、合成例2で得られた化合物 (b-2) (2.18 g、4.0 mmol)、化合物 (f-3) (1.9 g、8.5 mmol)、脱水トルエン (68 mL) を加え、加熱還流した。加熱還流下、オキシ塩化リン (2.62 mL、28 mmol) をシリンジで滴下し、さらに2時間加熱還流した。反応終了後、氷冷しながら、ジクロロメタン (40 mL) 及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで処理し、硫酸マグネシウムを濾別後、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液：ヘキサン/酢酸エチル) にかけて不純物をおおまかに除去した。溶媒を留去して得られた残渣を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液：ヘキサン/ジクロロメタン) で精製し、前駆体 (f-4) の緑色固体を得た (収量：1.84 g、収率：48%)。

30

【0267】

最後に、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに、前駆体 (f-4) (1.72 g、1.8 mmol)、トルエン (45 mL)、トリエチルアミン (4.35 mL、31.4 mmol)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (7.88 mL、62.7 mmol) を加え、1時間加熱還流した。反応液を氷冷し、析出した固体を濾別後、当該固体を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、50%メタノール水溶液及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥させた。得られた残渣をトルエンに溶解し、メタノールを加えて、沈殿させることにより、近赤外蛍光色素 F1 の緑色固体からなる粉末組成物を得た (収量：1.10 g、収率：58%)。

40

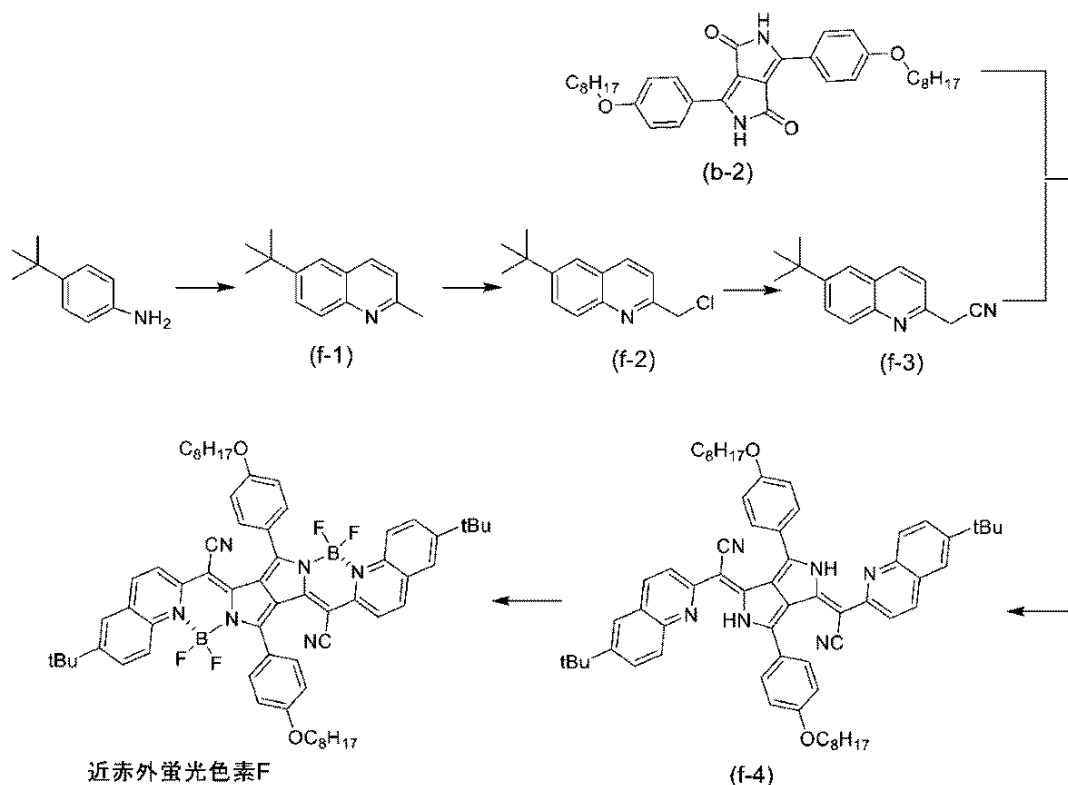
【0268】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 8.42 (m, 2H)、8.14 (d, 2H)、7.74 (dd, 2H)、7.72 (d, 4H)、7.66 (m, 4H)、7.06 (m, 4H)、4.08 (t, 4H)、1.85 (m, 4H)、1.53 (m, 4H)、1.45–1.2 (m, 16H)、1.36 (s, 18H)、0.91 (t, 6H) ppm。

【0269】

50

【化 5 8】



【0270】

【合成例7】近赤外蛍光色素G1の合成

近赤外蛍光色素G1は、Organic Letters、2012年、第4巻、2670～2673ページ及びChemistry A European Journal、2009年、第15巻、4857～4864ページを参照し、以下のように行った。

【0271】

アルゴン気流下、200mL容三口フラスコに、水素化ナトリウム（60%分散体、流動パラフィン）（4.0g、100mmol）、脱水DMF（40mL）を加え、0℃に冷却した。同温で攪拌しながらシアノ酢酸tert-ブチルエステル（11.9g、85mmol）をゆっくりと加え、室温で1時間攪拌した。次いで、2-クロロ-4,6-ジメチルピリミジン（10g、70mmol）を加えて、90℃で36時間反応した。反応液を5%塩化ナトリウム水溶液（200mL）が入った三角フラスコに注ぎ、酢酸で中和した。析出した黄色沈殿物を濾集し、水で洗浄後、乾燥させることにより、シアノー（4,6-ジメチル-ピリミジン-2-イル）酢酸tert-ブチルエステル（g-1）を得た（収量9.8g、収率56.9%）。

【0272】

次に、300mL容三口フラスコに、化合物（g-1）（9.8g、40mmol）、ジクロロメタン（60mL）、トリフルオロ酢酸（30mL）を加え、室温で終夜反応した。反応液を飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、ジクロロメタン層を分離後、水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（石油エーテル／酢酸エチル＝1／5）で精製し、（4,6-ジメチル-ピリミジン-2-イル）アセトニトリル（g-2）の白色結晶を得た（収量0.85g、収率14.5%）。

【0273】

続いて、アルゴン気流下、200mL容三口フラスコに、合成例2で得られた化合物（b-2）（1.36g、2.5mmol）、化合物（g-2）（0.81g、5.5mmol）、脱水トルエン（50mL）を加え、加熱還流した。加熱還流下、塩化ホスホリル

(2.34 mL、2.5 mmol) をシリンジで滴下し、さらに2時間加熱還流した。反応終了後、氷冷しながら、ジクロロメタン (40 mL) 及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで処理し、硫酸マグネシウムを濾別後、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル) にかけて不純物をおおまかに除去した。溶媒を留去して得られた残渣を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/酢酸エチル = 50/1) で精製し、前駆体 (g-3) の緑色固体を得た (収量: 0.54 g、収率: 27%)。

【0274】

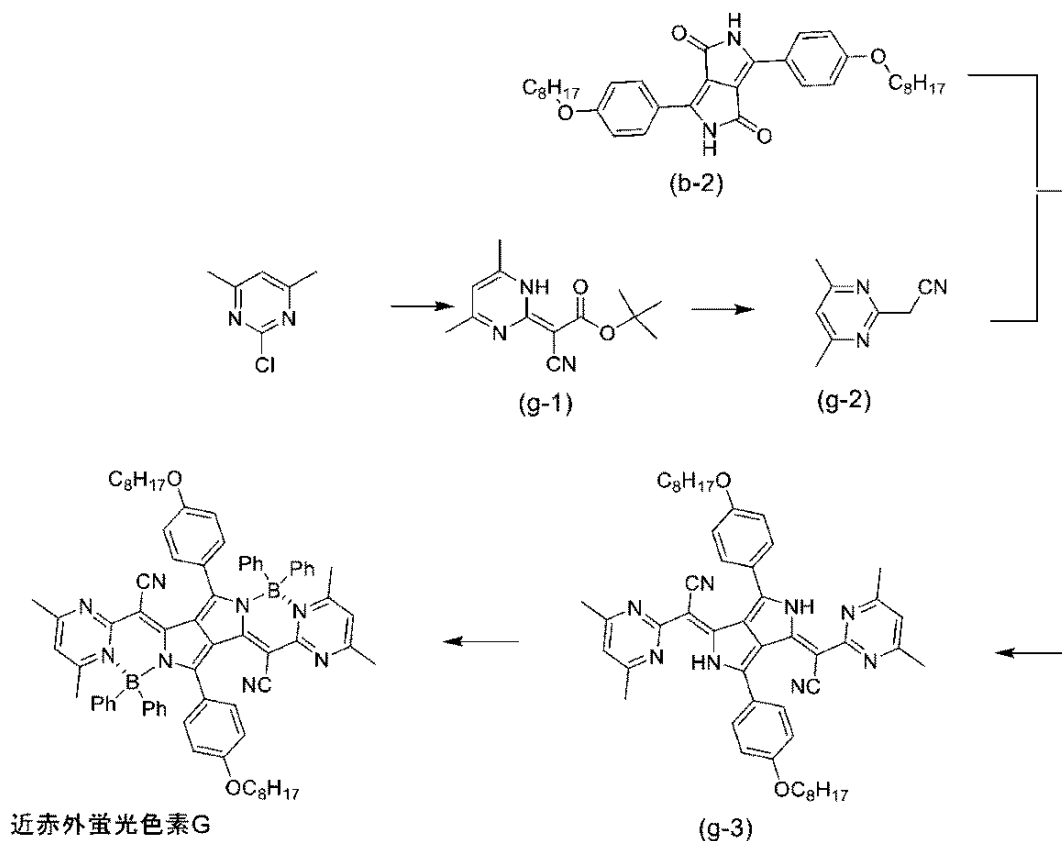
最後に、アルゴン気流下、100 mL 容二口フラスコに、前駆体 (g-3) (522 mg、0.65 mmol)、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (258 mg、2.0 mmol)、ジクロロメタン (20 mL) を入れ、還流しながらクロロジフェニルボラン (600 mg、3.0 mmol) を加え、終夜反応した。反応液を水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をメタノールで洗浄後、カラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/酢酸エチル = 100/1) で精製し、近赤外蛍光色素 G1 の緑色固体からなる粉末組成物を得た (収量: 0.24 g、収率: 32.6%)。

【0275】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.11 (m, 20H)、6.43 (m, 4H)、6.25 (s, 2H)、6.02 (m, 4H)、3.92 (t, 4H)、2.27 (s, 6H)、1.78 (m, 10H)、1.5–1.2 (m, 20H)、0.85 (t, 6H) ppm。

【0276】

【化59】



【0277】

【合成例8】近赤外蛍光色素H1の合成

近赤外蛍光色素H1は、Organic Letters、2012年、第4巻、2670～2673ページ及びChemistry A European Journal、2

009年、第15巻、4857～4864ページを参照し、以下のように行った。

【0278】

1-ブロモオクタン(48g、249mmol)に代えて、1-ブロモ-2-エチルヘキサン(48g、249mmol)を使用した以外は合成例2と同様の操作を行い、3,6-(4-(2-エチルヘキシル)オキシフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール-1,4(2H,5H)-ジオン(h-2)の赤色固体を得た(収量:4.6g)。

【0279】

次に、100mL容二口フラスコに、2-アミノ-4-tert-ブチルフェノール(5.24g、31.7mmol)、2-シアノ-アセチミディック酸エチルエステル塩酸塩(4.45g、33.3mmol)、ジクロロメタン(30mL)を加え、終夜還流した。反応液をジクロロメタン(100mL)で希釈し、1mol/L水酸化ナトリウム水溶液で2回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去して(5-tert-ブチル-ベンゾオキサゾール-2-イル)-アセトニトリル(h-3)の黄色液体を得た(収量6.3g、収率88%)。

【0280】

続いて、アルゴン気流下、200mL容三口フラスコに、化合物(h-2)(1.64g、3.0mmol)、化合物(h-3)(1.41g、6.6mmol)、脱水トルエン(50mL)を加え、加熱還流した。加熱還流下、塩化ホスホリル(2.34mL、25mmol)をシリンジで滴下し、さらに2時間加熱還流した。反応終了後、氷冷しながら、ジクロロメタン(40mL)及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(40mL)を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで処理し、硫酸マグネシウムを濾別後、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル)にかけて不純物をおおまかに除去した。溶媒を留去して得られた残渣を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン)で精製し、前駆体(h-4)の青緑色固体を得た(収量:0.98g、収率:35%)。

【0281】

最後に、アルゴン気流下、100mL容二口フラスコに、前駆体(h-4)(973mg、1.0mmol)、N,N-ジイソプロピルエチルアミン(387mg、3.0mmol)、ジクロロメタン(30mL)を入れ、還流しながらクロロジフェニルボラン(900mg、4.5mmol)を加え、終夜反応した。反応液を水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をメタノールで洗浄後、カラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン)で精製し、近赤外蛍光色素H1の緑色固体からなる粉末組成物を得た(収量:0.42g、収率:35%)。

【0282】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 7.11 (m, 24H)、6.62 (m, 4H)、6.32 (m, 6H)、3.8-3.9 (m, 4H)、2.27 (s, 6H)、1.8 (m, 2H)、1.6-1.3 (m, 16H)、1.38 (s, 18H)、0.9-1.0 (m, 12H) ppm。

【0283】

10

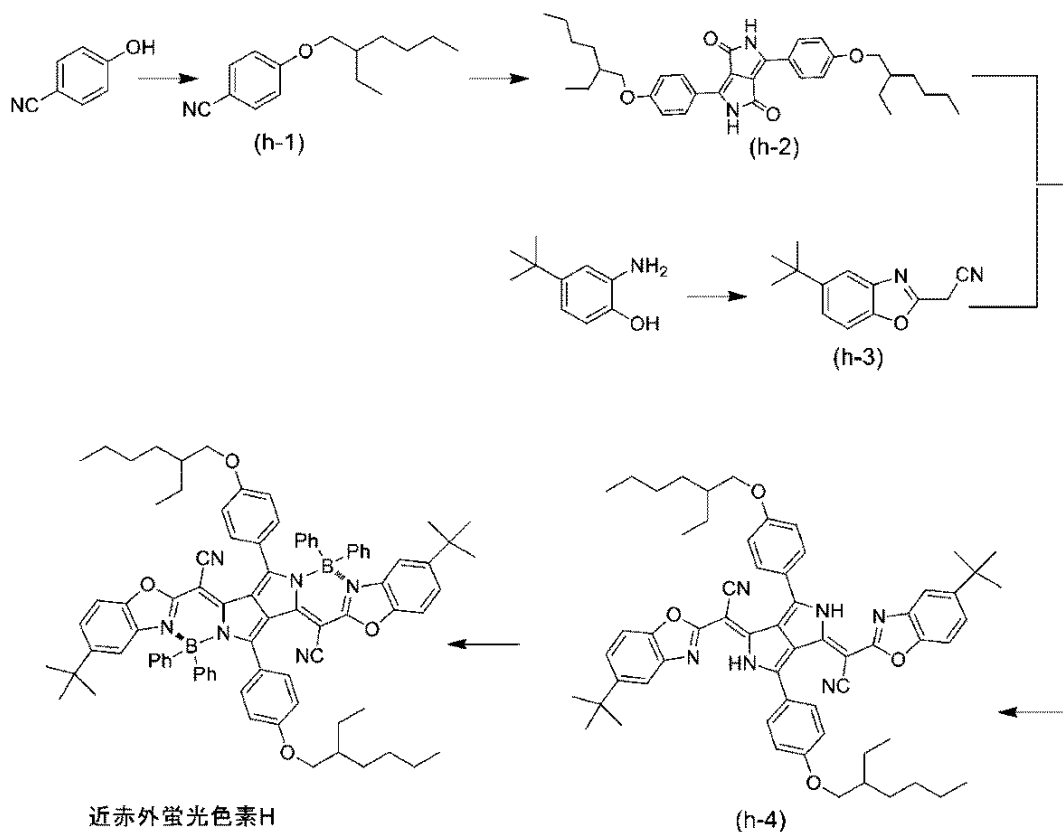
20

30

40

50

【化 6 0】



10

20

【 0 2 8 4 】

【比較例 1】

合成例 1 で得られた近赤外蛍光色素 A 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 A 1 の粉末（1.2 g）に対して、粉末量に対して 8～10 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、予め冷却しておいたイソプロピルアルコールに添加して（トルエン溶液：イソプロピルアルコール＝2：1（容量比））、沈殿させた。沈殿物をろ過回収し、近赤外蛍光色素 A 2 の緑色固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.74 g、収率：62％）。

30

【 0 2 8 5 】

【実施例 1】

合成例 1 で得られた近赤外蛍光色素 A 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 A 1 の粉末（1.2 g）に対して、粉末量に対して 15～20 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、そのまま静置し、ゆっくりと除熱を行い、室温付近まで冷却して、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過回収し、近赤外蛍光色素 A 3 の赤黒味を帯びた固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.5 g、収率：45％）。

40

【 0 2 8 6 】

【比較例 2】

合成例 2 で得られた近赤外蛍光色素 B 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 B 1 の粉末（1.0 g）に対して、粉末量に対して 8～10 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、予め冷却しておいたイソプロピルアルコールに添加して（トルエン溶液：イソプロピルアルコール＝2：1（容量比））、沈殿させた。沈殿物をろ過回収し、近赤外蛍光色素 B 2 の緑色固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.8 g、収率：80％）。

【 0 2 8 7 】

【実施例 2】

50

合成例 2 で得られた近赤外蛍光色素 B 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 B 1 の粉末 (1.0 g) に対して、粉末量に対して 15 ~ 20 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、そのまま静置し、ゆっくりと除熱を行い、室温付近まで冷却して、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過回収し、近赤外蛍光色素 B 3 の赤黒味を帯びた固体からなる粉末組成物を得た (収量: 0.75 g、収率: 63%)。

【0288】

[比較例 3]

合成例 3 で得られた近赤外蛍光色素 C 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 C 1 の粉末 (1.0 g) に対して、粉末量に対して 8 ~ 10 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、予め冷却しておいたイソプロピルアルコールに添加して (トルエン溶液: イソプロピルアルコール = 2 : 1 (容量比))、沈殿させた。沈殿物をろ過回収し、近赤外蛍光色素 C 2 の緑色固体からなる粉末組成物を得た (収量: 0.5 g、収率: 50%)。

10

【0289】

[実施例 3]

合成例 3 で得られた近赤外蛍光色素 C 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 C 1 の粉末 (1.0 g) に対して、粉末量に対して 15 ~ 20 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、そのまま静置し、ゆっくりと除熱を行い、室温付近まで冷却して、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過回収し、近赤外蛍光色素 C 3 の赤黒味を帯びた固体からなる粉末組成物を得た (収量: 0.4 g、収率: 33%)。

20

【0290】

[比較例 4]

合成例 4 で得られた近赤外蛍光色素 D 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 D 1 の粉末 (1.0 g) に対して、粉末量に対して 8 ~ 10 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、予め冷却しておいたイソプロピルアルコールに添加して (トルエン溶液: イソプロピルアルコール = 2 : 1 (容量比))、沈殿させた。沈殿物をろ過回収し、近赤外蛍光色素 D 2 の緑色固体からなる粉末組成物を得た (収量: 0.8 g、収率: 80%)。

30

【0291】

[実施例 4]

合成例 4 で得られた近赤外蛍光色素 D 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 D 1 の粉末 (1.0 g) に対して、粉末量に対して 15 ~ 20 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、そのまま静置し、ゆっくりと除熱を行い、室温付近まで冷却して、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過回収し、近赤外蛍光色素 D 3 の赤黒味を帯びた固体からなる粉末組成物を得た (収量: 0.5 g、収率: 50%)。

【0292】

[比較例 5]

合成例 5 で得られた近赤外蛍光色素 E 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 E 1 の粉末 (1.0 g) に対して、粉末量に対して 8 ~ 10 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、予め冷却しておいたイソプロピルアルコールに添加して (トルエン溶液: イソプロピルアルコール = 2 : 1 (容量比))、沈殿させた。沈殿物をろ過回収し、近赤外蛍光色素 E 2 の緑色固体からなる粉末組成物を得た (収量: 0.7 g、収率: 70%)。

40

【0293】

[実施例 5]

合成例 5 で得られた近赤外蛍光色素 E 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 E 1 の粉末 (1.0 g) に対して、粉末量に対して 15 ~ 20 倍程度の量

50

のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、そのまま静置し、ゆっくりと除熱を行い、室温付近まで冷却して、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過回収し、近赤外蛍光色素 E 3 の赤黒味を帯びた固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.5 g、収率：50%）。

【0294】

〔比較例 6〕

合成例 6 で得られた近赤外蛍光色素 F 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 F 1 の粉末（1.0 g）に対して、粉末量に対して 8～10 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、予め冷却しておいたイソプロピルアルコールに添加して（トルエン溶液：イソプロピルアルコール＝2：1（容量比））、沈殿させた。沈殿物をろ過回収し、近赤外蛍光色素 F 2 の緑色固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.7 g、収率：70%）。

【0295】

〔実施例 6〕

合成例 6 で得られた近赤外蛍光色素 F 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 F 1 の粉末（1.0 g）に対して、粉末量に対して 15～20 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、そのまま静置し、ゆっくりと除熱を行い、室温付近まで冷却して、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過回収し、近赤外蛍光色素 F 3 の赤黒味を帯びた固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.6 g、収率：60%）。

【0296】

〔比較例 7〕

合成例 7 で得られた近赤外蛍光色素 G 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 G 1 の粉末（1.0 g）に対して、粉末量に対して 8～10 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、予め冷却しておいたイソプロピルアルコールに添加して（トルエン溶液：イソプロピルアルコール＝2：1（容量比））、沈殿させた。沈殿物をろ過回収し、近赤外蛍光色素 G 2 の緑色固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.7 g、収率：70%）。

【0297】

〔実施例 7〕

合成例 7 で得られた近赤外蛍光色素 G 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 G 1 の粉末（1.0 g）に対して、粉末量に対して 15～20 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、そのまま静置し、ゆっくりと除熱を行い、室温付近まで冷却して、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過回収し、近赤外蛍光色素 G 3 の赤黒味を帯びた固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.4 g、収率：33%）。

【0298】

〔比較例 8〕

合成例 8 で得られた近赤外蛍光色素 H 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 H 1 の粉末（1.0 g）に対して、粉末量に対して 8～10 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、予め冷却しておいたイソプロピルアルコールに添加して（トルエン溶液：イソプロピルアルコール＝2：1（容量比））、沈殿させた。沈殿物をろ過回収し、近赤外蛍光色素 H 2 の緑色固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.5 g、収率：42%）。

【0299】

〔実施例 8〕

合成例 8 で得られた近赤外蛍光色素 H 1 を、以下の通りにして再結晶により精製した。近赤外蛍光色素 H 1 の粉末（1.0 g）に対して、粉末量に対して 15～20 倍程度の量のトルエンを加え、加熱還流下で溶解させた。加熱溶解させたトルエン溶液を、そのまま静置し、ゆっくりと除熱を行い、室温付近まで冷却して、結晶を析出させた。析出した結

晶をろ過回収し、近赤外蛍光色素 H 3 の赤黒味を帯びた固体からなる粉末組成物を得た（収量：0.3 g、収率：25%）。

【0300】

〔試験例 1〕

合成例 1～8、比較例 1～8、及び実施例 1～8 で得られた粉末組成物の反射スペクトルを測定した。

拡散反射スペクトル測定には、分光光度計（型番：V-770、日本分光社製）と積分球ユニット（型番：ISN-923、日本分光社製）と粉末セル（型番：PSH-002、日本分光社製）を用いた。標準白板として、ラブスフェア社製のベースライン補正用標準白板スペクトラロン（登録商標）を用い、相対反射率を求めた。サンプル測定前には、標準白板スペクトラロンを用いてベースライン補正を実施した。粉末サンプル測定にあたっては、粉末セルの窓全体が完全に覆われるように、粉末サンプルの厚さが 3 mm 以上となるようにした。

【0301】

〔表 1〕

粉末組成物	300-400nm の 平均反射率[%]	520-560nm にピークトップを有するピークの有無	520-560nm の 最大反射率[%]
近赤外蛍光色素 A 1	11	あり [540nm 付近]	21
近赤外蛍光色素 A 2	11	あり [540nm 付近]	20
近赤外蛍光色素 A 3	10	なし	10
近赤外蛍光色素 B 1	11	あり [540nm 付近]	23
近赤外蛍光色素 B 2	9	あり [540nm 付近]	21
近赤外蛍光色素 B 3	10	なし	10
近赤外蛍光色素 C 1	9	あり [540nm 付近]	19
近赤外蛍光色素 C 2	10	あり [540nm 付近]	20
近赤外蛍光色素 C 3	10	なし	10
近赤外蛍光色素 D 1	9	あり [540nm 付近]	25
近赤外蛍光色素 D 2	10	あり [540nm 付近]	23
近赤外蛍光色素 D 3	10	なし	12
近赤外蛍光色素 E 1	11	あり [540nm 付近]	18
近赤外蛍光色素 E 2	10	あり [540nm 付近]	19
近赤外蛍光色素 E 3	9	なし	9
近赤外蛍光色素 F 1	10	あり [540nm 付近]	20
近赤外蛍光色素 F 2	11	あり [540nm 付近]	21
近赤外蛍光色素 F 3	10	なし	10
近赤外蛍光色素 G 1	10	あり [540nm 付近]	22
近赤外蛍光色素 G 2	10	あり [540nm 付近]	22
近赤外蛍光色素 G 3	9	なし	10
近赤外蛍光色素 H 1	10	あり [540nm 付近]	20
近赤外蛍光色素 H 2	11	あり [540nm 付近]	21
近赤外蛍光色素 H 3	9	なし	11

【0302】

測定結果を表 1 に示す。表の「520-560 nm にピークトップを有するピークの有無」欄中、「あり」の後ろの括弧内はピークトップの波長を示す。当該欄中、「なし」には、520～560 nm にピークがあるものの、520～560 nm の範囲内の最大反射率から 300～400 nm の平均反射率を差し引いた値が 5% 以下であり、無視できる程度のピークである場合も含む。また、近赤外蛍光色素 A 2 と近赤外蛍光色素 A 3 の 300～600 nm の反射スペクトルを図 1 に示す。

【0303】

表 1 に示すように、トルエンで加熱溶解させた後、イソプロピルアルコール添加して結

晶化させた近赤外蛍光色素は、いずれも、520～560 nmにピークトップを有するピークが確認された。これに対して、トルエンで加熱溶解させた後、徐冷して結晶化させた近赤外蛍光色素は、いずれも、520～560 nmにピークトップを有するピークが確認されなかった。

【0304】

〔比較例9～24、実施例9～16〕

合成例1～8、比較例1～8、及び実施例1～8で得られた粉末組成物と樹脂ペレットを用いて、熔融混練法により樹脂組成物を製造し、得られた樹脂組成物からプレート成形した。

【0305】

樹脂ペレットとしては、下記の物を用いた。

T P U：熱可塑性ポリウレタン樹脂製ペレット（製品名：T e c o f l e x E G 8 0 A、L u b r i z o l社製）

A B S：A B S樹脂製ペレット（製品名：T E C H N O A B S 3 3 0、テクノポリマー社製）

G P P S：ポリスチレン樹脂製ペレット（製品名：ディックスチレン C R - 2 5 0 0、D I C社製）

P P：ポリプロピレン樹脂製ペレット（製品名：P C 6 3 0 A」サンアロマー社製）

P E：ポリエチレン樹脂製ペレット（製品名：ノバテックLD（商標）L C 6 0 0 A、日本ポリエチレン製）

P C：ポリカーボネート樹脂製ペレット（製品名：ユーピロン S 3 0 0 0、三菱エンジニアリングプラスチックス社製）

P S：ポリスチレン樹脂製ペレット（製品名：ディックスチレン（商標）C R - 2 5 0 0、D I C社製）

P E T：ポリエチレンテレフタレート樹脂製ペレット（製品名：バイロペット（商標）E M C - 5 0 0、東洋紡社製）

【0306】

まず、近赤外蛍光色素の粉末組成物と樹脂ペレットを、表3～6に記載の組成にて混合し、樹脂ペレット表面に近赤外蛍光色素の粉末組成物を付着させた。次いで、得られた混合物を熔融混練し、プレート（90 mm×50 mm×3 mm）を射出成形した。熔融混練及びプレートの射出成形は、下記の条件で射出成形機を用いて行った。射出成形機のシリンダー設定温度と金型温度は、樹脂ペレットの種類に応じて設定した。

【0307】

熔融混練及び射出成形の条件

装置：射出成形機（製品名：E C 5 0 S X I I - 1 . 5 A、東芝社製）

ホッパー下設定温度：60℃

射出圧：99 MPa

背圧：20 MPa

スクリー回転：140 / min

射出速度：70 mm / s

射出時間：10秒間

冷却時間：20秒間

ノズル動作：計量完了後2秒間後退

【0308】

10

20

30

40

50

【表 2】

樹脂ペレット	シリンダー設定温度[°C]	金型温度[°C]
T P U	1 9 0	4 0
A B S	2 2 0	5 0
G P P S	2 2 0	4 0
P P	2 2 0	4 0
P E	1 8 0	4 0
P C	2 8 0	8 0
P S	2 3 0	4 0
P E T	2 7 0	1 0 0

10

【0309】

(近赤外蛍光色素の分散性評価)

製造された各プレートについて、プレートの種類ごとに10枚ずつ、表面を観察して、近赤外蛍光色素の分散性を評価した。評価基準は下記の通りとした。観察は、目視とマイクロスコープ（型番：V H X - 7 0 0 0、キーエンス社製）を用いて行った。評価結果を表3～6に示す。

【0310】

樹脂中の分散性評価（成形物評価）

評価A：プレート10枚を目視で観察し、1枚も色素凝集物、スジ引き（スジ状の外観欠陥）が観察されない。

20

評価B⁺：プレート10枚のうち、色素凝集物又はスジ引きが目視で観察されたのが2枚以下であり、かつマイクロスコープで計測した色素凝集物の長径がいずれも100 μm未満である。

評価B：プレート10枚のうち、色素凝集物又はスジ引きが目視で観察されたのが2枚以下であり、かつマイクロスコープで計測した色素凝集物のうち、長径が100 μm以上のものが1個以上ある。

評価B⁻：プレート10枚のうち、色素凝集物又はスジ引きが目視で観察されたのが3枚以下である。

【0311】

30

(フィルムの光学特性評価)

さらに、製造された各プレートを、200℃に熱した鉄板で挟みながら5分間加熱し、当該鉄板を冷却しながら、5～10 m P aでプレスした。得られたフィルムについて、吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計（型番：U V 3 6 0 0、S H I M A D Z U社製）を用いて測定し、発光スペクトルを絶対P L量子収率測定装置（製品名：Q u a n t a u r u s - Q Y C 1 1 3 4 7、浜松ホトニクス社製）を用いて測定した。測定結果を表3～6に示す。

【0312】

40

50

【表 3】

		比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
樹脂種 (質量[g])		TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)
色素種 (質量[mg])		A1 (20)	B1 (20)	C1 (20)	D1 (20)	E1 (20)	F1 (20)	G1 (20)	H1 (20)
光学特 性評価	極大吸収 波長[nm]	730	739	740	737	741	764	756	744
	極大蛍光 波長[nm]	755 823	758 833	782	765	772	776 865	778 870	787 865
	蛍光量子 効率[%]	26	37	14	17	11	38	35	36
成形物 評価	分散性	B	B ⁻	B	B ⁻	B ⁻	B	B ⁻	B

10

【0 3 1 3】

【表 4】

20

		比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24
樹脂種 (質量[g])		TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)
色素種 (質量[mg])		A2 (20)	B2 (20)	C2 (20)	D2 (20)	E2 (20)	F2 (20)	G2 (20)	H2 (20)
光学特 性評価	極大吸収 波長[nm]	730	739	740	737	741	764	755	744
	極大蛍光 波長[nm]	756 823	758 833	781	765	772	775 864	777 870	787 864
	蛍光量子 効率[%]	25	36	14	16	10	37	35	36
成形物 評価	分散性	B	B ⁻	B	B ⁻	B ⁻	B	B ⁻	B

30

【0 3 1 4】

40

50

【表 5】

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
樹脂種 (質量[g])		TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)
色素種 (質量[mg])		A3 (20)	B3 (20)	C3 (20)	D3 (20)	E3 (20)	F3 (20)	G3 (20)	H3 (20)
光学特 性評価	極大吸収 波長[nm]	729	739	740	736	740	763	756	744
	極大蛍光 波長[nm]	754 823	758 832	781	764	772	775 864	778 869	786 865
	蛍光量子 効率[%]	27	39	15	18	12	39	36	39
成形物 評価	分散性	A	A	A	A	A	A	A	A

10

【 0 3 1 5 】

【表 6】

20

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
樹脂種 (質量[g])		TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	ABS (400)	GPPS (400)	PP (400)
色素種 (質量[mg])		A3 (2)	A3 (200)	A3 (2000)	B3 (20)	C3 (20)	D3 (20)
光学特 性評価	極大吸収 波長[nm]	730	730	730	740	738	734
	極大蛍光 波長[nm]	755 823	755 823	755 823	757 830	779	761
	蛍光量子 効率[%]	26	26	26	40	16	18
成形物 評価	分散性	A	A	A	A	A	A

30

【 0 3 1 6 】

40

50

【表 7】

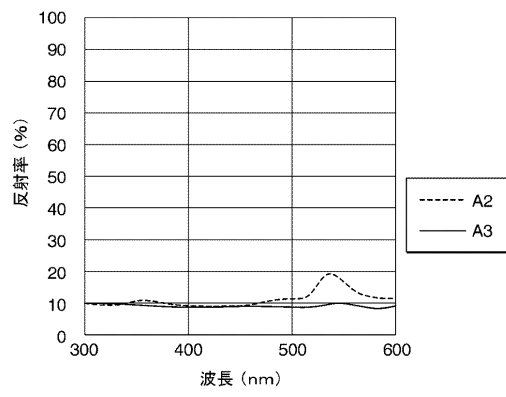
		実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
樹脂種 (質量[g])		PE (400)	PC (400)	PS (400)	PET (400)
色素種 (質量[mg])		E3 (20)	F3 (20)	G3 (20)	H3 (20)
光学特 性評価	極大吸収 波長[nm]	739	767	753	743
	極大蛍光 波長[nm]	771	778 867	777 869	782 862
	蛍光量子 効率[%]	13	36	36	39
成形物 評価	分散性	A	A	A	A

【0317】

表3～7に示すように、520～560nmの範囲内にピークトップを有するピークが観察されなかった近赤外蛍光色素A3～H3を含有させた樹脂組成物からなる成形体には、色素凝集物や外観欠陥がほとんど観察されず、これらの近赤外蛍光色素の樹脂への分散性が非常に良好であることが確認された。

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 拓矢
茨城県神栖市東深芝18番地 D I C株式会社 鹿島工場内
- 審査官 黒川 美陶
- (56)参考文献 米国特許第05248782 (US, A)
国際公開第2015/056779 (WO, A1)
国際公開第2007/126052 (WO, A1)
米国特許第06005113 (US, A)
米国特許第05433896 (US, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09K 11/
C08K 5/
C09B
Japio-GPG/FX