

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7131730号

(P7131730)

(45)発行日 令和4年9月6日(2022.9.6)

(24)登録日 令和4年8月29日(2022.8.29)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/55 (2006.01)

C 0 8 K 5/55

A 6 1 K 49/00 (2006.01)

A 6 1 K 49/00

請求項の数 9 (全63頁)

(21)出願番号 特願2022-501280(P2022-501280)
 (86)(22)出願日 令和3年9月9日(2021.9.9)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/033078
 (87)国際公開番号 WO2022/059582
 (87)国際公開日 令和4年3月24日(2022.3.24)
 審査請求日 令和4年1月11日(2022.1.11)
 (31)優先権主張番号 特願2020-156297(P2020-156297)
 (32)優先日 令和2年9月17日(2020.9.17)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000002886
 D I C 株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目3番5号
 (74)代理人 100177471
 弁理士 小川 真治
 (74)代理人 100163290
 弁理士 岩本 明洋
 (74)代理人 100149445
 弁理士 大野 孝幸
 (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】 樹脂組成物および成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

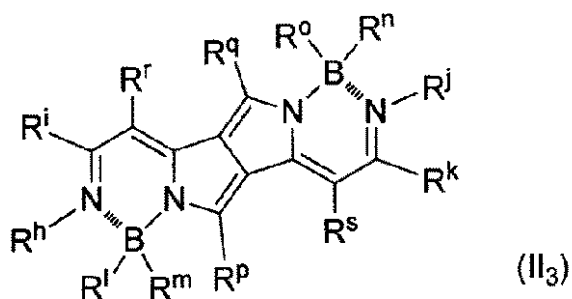
近赤外蛍光材料(A)、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂(B)、および前記熱可塑性樹脂(B)とは異なる樹脂(C)を含み、

前記樹脂(C)が連続相を形成し、前記近赤外蛍光材料(A)および前記熱可塑性樹脂(B)を含む分散相が前記連続相中に形成されていること、

前記近赤外蛍光材料(A)が、

下記一般式(II₃)

【化3】



[式 (II₃) 中、

R^h および R^i は、 R^h が結合する窒素原子および 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、または 2 ～ 3 個の 5 員環もしくは 6 員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

R^j および R^k は、 R^j が結合する窒素原子および 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、または 2 ～ 3 個の 5 員環もしくは 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 、および 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、またはヘテロアリール基を表し；

R^p および 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、またはヘテロアリール基を表し；

R^r および R^s は、互いに独立して、水素原子、または電子求引性基を表す。] で表される化合物であること、

前記ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂 (B) は、熱可塑性ポリウレタン (TPU) 樹脂、ポリカーボネート (PC) 樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、およびオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むこと、

前記近赤外蛍光材料 (A) と前記ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂 (B) との合計 100 質量%に対する前記近赤外蛍光材料 (A) の含有率が、0.001 質量%以上 0.5 質量%以下であること、および、

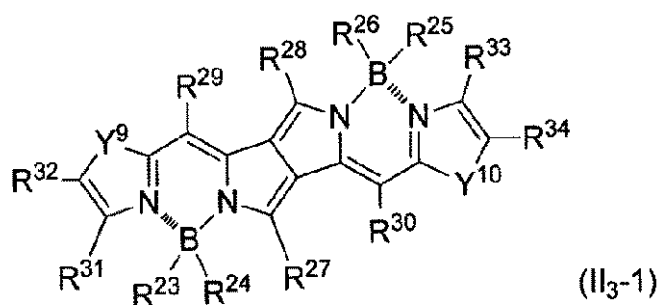
前記近赤外蛍光材料 (A) と前記熱可塑性樹脂 (B) との合計含有率が、前記近赤外蛍光材料 (A) と前記熱可塑性樹脂 (B) と前記樹脂 (C) の合計 100 質量%に対して、5 質量%以上 60 質量%以下である、樹脂組成物。

【請求項 2】

前記近赤外蛍光材料 (A) が、

下記一般式 (II₃-1) ～ (II₃-6)

【化 5】



[式 (II₃-1) 中、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および 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、またはヘテロアリール基を表し；

R^{27} および 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、またはヘテロアリール基を表し；

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

Y^9 および Y^{10} は、互いに独立して、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、またはリン原子を表し；

R^{31} および 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、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

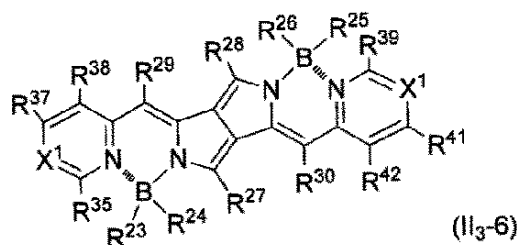
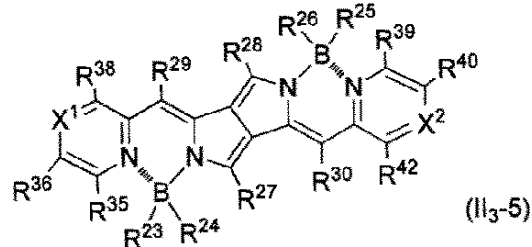
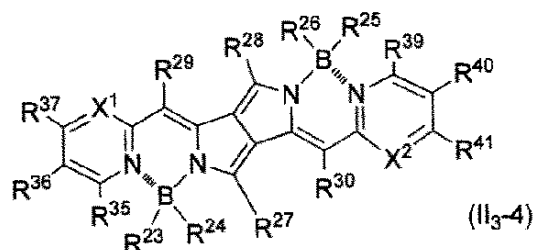
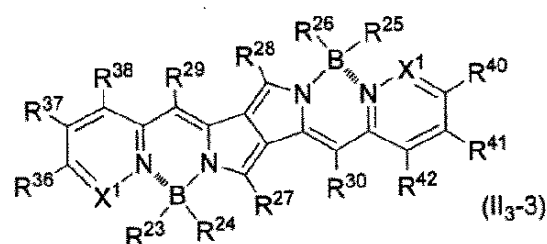
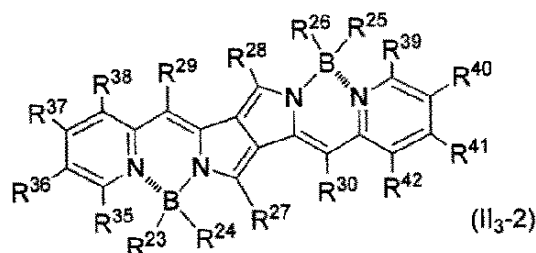
(p5) R^{31} および R^{32} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環または置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成する；

R^{33} および R^{34} は、

(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、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

(q 5) R³³およびR³⁴は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。]

【化6】



[式 (II₃-2) ~ (II₃-6) 中、R²³~R³⁰は、前記式 (II₃-1) と同じであり；

X¹およびX²は、互いに独立して、窒素原子またはリン原子を表し；

R³⁵、R³⁶、R³⁷、および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、またはヘテロアリール基を表す、

(p 7) R³⁵およびR³⁶は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁷および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、またはヘテロアリール基を表す、

(p 8) R³⁶およびR³⁷は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁵および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、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

(p 9) R³⁷およびR³⁸は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁵および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、またはヘテロアリール基を表し；

R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、および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、またはヘテロアリール基を表す、

(q 7) R³⁹およびR⁴⁰は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基

を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{41} および R^{42} 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、またはヘテロアリール基を表す、

(q8) R^{40} および R^{41} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環また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} および R^{42} 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、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

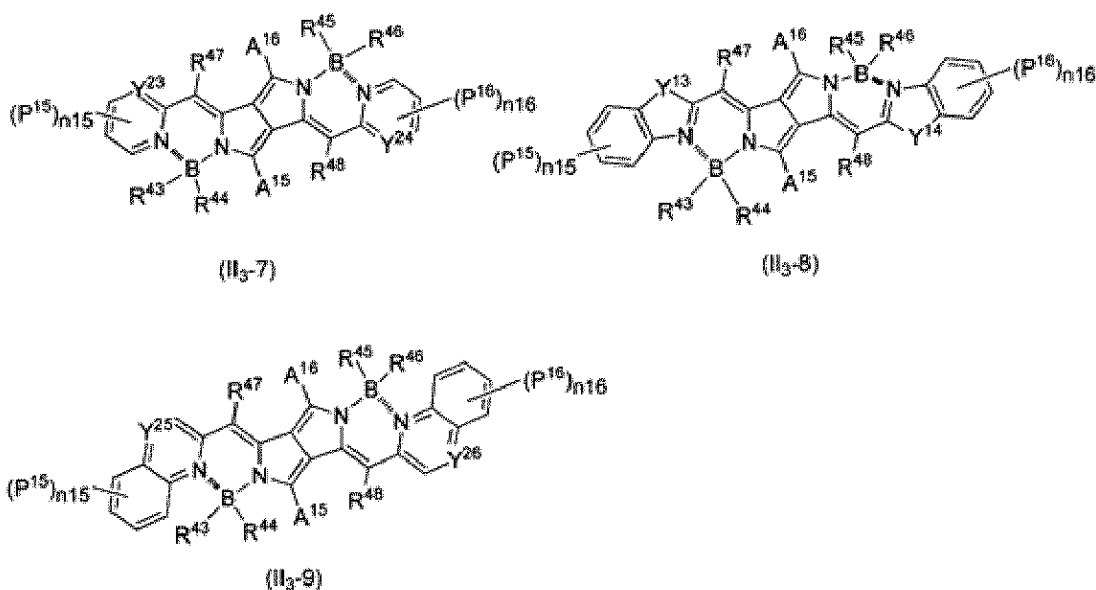
(q9) R^{41} および R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{39} および R^{40} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。] のいずれかで表される化合物のいずれかで表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記近赤外蛍光材料(A)が、

下記一般式(II₃-7)～(II₃-9)

【化8】



[式中、 Y^{23} および Y^{24} は、互いに独立して、炭素原子または窒素原子を表し；

Y^{13} および Y^{14} は、互いに独立して、酸素原子または硫黄原子を表し；

Y^{25} および Y^{26} は、互いに独立して、炭素原子または窒素原子を表し；

R^{47} および R^{48} は、互いに独立して、水素原子または電子求引性基を表し；

R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、および R^{46} は、互いに独立して、ハロゲン原子または置換基を有していてもよいアリール基を表し；

P^{15} および P^{16} 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し；

n_{15} および n_{16} は、互いに独立して、0～3の整数を表し；

A^{15} および A^{16} 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、アミノ基、モノアルキルアミノ基、およ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少なくとも1種の化合物を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

前記樹脂(C)は、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、熱硬化

性樹脂、および架橋ポリエチレン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

前記樹脂（C）は、ポリアミド樹脂を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】

前記樹脂（C）は、熱硬化性樹脂を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】

医療用材料として用いられる、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

10

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物から得られる成形体。

【請求項9】

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8に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、および当該樹脂組成物から得られる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

20

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。

30

【0004】

近赤外蛍光色素には、無機蛍光色素と有機蛍光色素がある。一般的に、無機近赤外蛍光色素は、種々の金属を使用することにより発光波長を所望の範囲内に調整しやすいという利点があるが、希少で高価な希土類等のレアアースや粒径の揃ったナノ粒子が必要である。一方で、有機近赤外蛍光色素は、比較的簡便に合成することができ、波長の調整がしやすいといった特徴があるものの、樹脂に安定して混入させることができるものはほとんど知られていない。

40

【0005】

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、また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。

50

【0006】

一方、発光量子収率が高い有機蛍光色素としては、 π 共役化合物のホウ素錯体が知られており、例えば、二置換ホウ素原子とジピロメテン（またはその誘導体）が複合体を形成したボロンジピロメテン骨格を有するBODIPY色素類が知られている（例えば、非特許文献1参照）。また、近赤外蛍光を発するBODIPY色素類としては、特許文献3には、BODIPY骨格中にヘテロ環を有するBODIPY色素が開示されている。さらに、非特許文献2には、ジケトピロロピロール（DPP）誘導体をホウ素錯体化して得られる、分子内に2つのホウ素錯体ユニットを持つDPP系ホウ素錯体の近赤外蛍光色素が開示されている。これらのBODIPY色素類やDPP系ホウ素錯体類は、主に、核酸やタンパク質等の生体分子や腫瘍組織等を標識するバイオマーカーとして使用されており、BODIPY色素類やDPP系ホウ素錯体類を含有させた樹脂については、ほとんど報告がない。BODIPY色素類を含有させた樹脂組成物としては、特許文献4に、アルキレン基を介してオルガノシロキサニル基が導入されたシロキサン含有BODIPY色素を、シリコーン樹脂中に共重合させることにより、可視光領域の蛍光を発する樹脂が得られたことが開示されている。また、特許文献5には、可視光発光のBODIPY色素の相溶性を高めるために、溶媒とともにポリマーに混合した可視光領域の蛍光を発する組成物が開示されている。その他、特許文献6には、少なくとも1つの電子求引性基を持つBODIPY色素類と樹脂とを含有し、可視光領域の光の吸収性が高い光学フィルターが開示されており、特許文献7には、BODIPY色素類と樹脂とを含有し、短波長光を長波長光に変換する色変換材料が開示されている。

10

20

【0007】

その他、特許文献8には、赤外線領域に吸収を有しており、かつ可視光領域に吸収を有さない化合物として、DPP系ホウ素錯体が挙げられており、特許文献9には、当該化合物と疎水性ポリマーとを含む赤外線吸収用組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2012-115535号公報

特開2003-176289号公報

特許第5177427号公報

特開2013-060399号公報

米国特許出願公開第2013/0249137号明細書

米国特許出願公開第2013/0252000号明細書

特開2011-241160号公報

特許第5380019号公報

特開2010-090313号公報

【非特許文献】

【0009】

【文献】トミモリ（Tomimori）、他6名、テトラヘドロン（Tetrahedron）、2011年、第67巻、第3187～3193ページ

フィッシャー（Fischer）、他3名、アンゲヴァンテ・ケミー・インターナショナル・エディション（Angewandte Chemie International Edition）、2007年、第46巻、第3750～3753ページ

30

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献3には、近赤外蛍光を発するBODIPY色素類が開示されているものの、これらを樹脂に含有させることができるかどうかについては記載がない。

【0011】

一方、フタロシアニン色素等は、色素骨格自体の発光量子収率が低いため、これらの色

50

素からなる特許文献2に記載されている反応性基含有近赤外蛍光材料は、十分な発光強度を得ることができない、という問題がある。

【0012】

また、特許文献4に記載のシロキサン含有BODIPY色素は、硬化前のシリコンモノマー溶液との相溶性は良好で、硬化することにより均一に色素が分散したシリコン樹脂が得られるものの、その他の樹脂や樹脂溶液への相溶性は低い、という問題がある。また、特許文献5に記載の樹脂組成物は、溶媒が樹脂中に残留する可能性があるため、安全性に問題がある。そのうえ、特許文献4、特許文献5、特許文献6、および特許文献7には、近赤外蛍光を発するBODIPY色素についての記載はなく、医療用途への適用についても記載されていない。同様に、特許文献8および特許文献9にも、近赤外発光するDPP系ホウ素錯体に関する記述はなく、医療用途への適用についても報告されていない。

10

【0013】

さらに、特許文献2や特許文献4に記載の蛍光色素のように樹脂の高分子に直接共有結合させるものは、製造が困難であり、汎用性も低い。また、色素への反応性基の導入は、合成経路が複雑になるため、生産コストが高くなり、工業的な量産にはあまり適さないという問題もある。汎用性を鑑みれば、樹脂中に近赤外蛍光色素を混合して分散させるだけで、近赤外蛍光を発する樹脂が製造できることが好ましい。特に熱可塑性樹脂等に分散させる場合は、樹脂と色素とを熔融混練する手法が考えられるが、色素の分解点未満の温度で熔融混練を行った場合でも、樹脂や色素の種類および混練条件によっては、分散不良を起こしてしまったり、色素が分解してしまったりするなどの原因によって蛍光を発しないことがある。例えばポリアミド樹脂等のアミノ基を有する樹脂や、熱硬化性樹脂と混練した場合、色素が失活する場合があることがわかった。

20

【0014】

このように、上記の色素が熱可塑性樹脂等に分散できるか否かは色素の熱物性等から予測するのは困難である。

【0015】

よって、本発明の目的は、近赤外蛍光を発し発光効率が高く、さらに製造が比較的容易な樹脂組成物、および当該樹脂組成物から得られる成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明に係る樹脂組成物および成形体は、下記〔1〕～〔12〕である。

30

【0017】

〔1〕近赤外蛍光材料（A）、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂（B）、および前記熱可塑性樹脂（B）とは異なる樹脂（C）を含み、前記樹脂（C）が連続相を形成し、前記近赤外蛍光材料（A）および前記熱可塑性樹脂（B）を含む分散相が前記連続相中に形成されている、樹脂組成物。

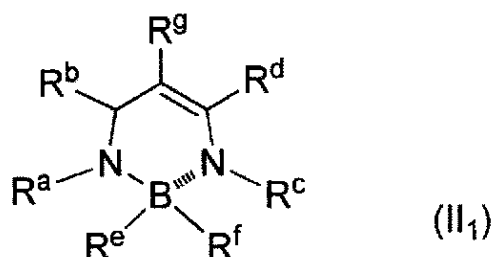
【0018】

〔2〕前記近赤外蛍光材料（A）が、下記一般式（II₁）

【0019】

【化1】

40



50

20



50

5員環、芳香族6員環、または2～3個の5員環もしくは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 、および 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、またはヘテロアリール基を表し；

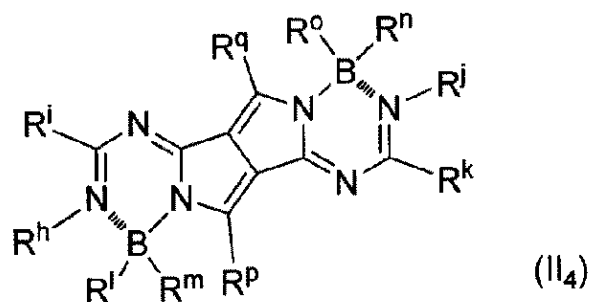
R^p および R^q は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表し、

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

ならびに下記一般式 (II₄)

【0025】

【化4】



【0026】

[式 (II₄) 中、 $R^h \sim R^q$ は、前記式 (II₃) 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少なくとも1種の化合物であり、

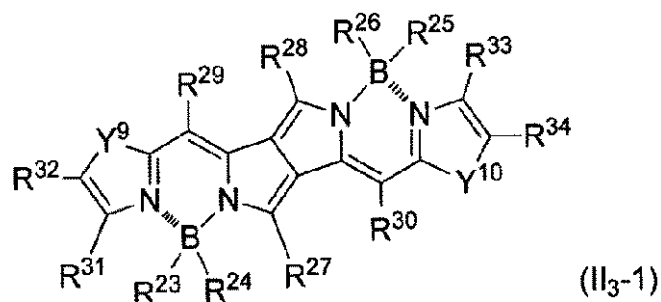
極大蛍光波長が650nm以上である、前記 [1] に記載の樹脂組成物。

【0027】

[3] 前記近赤外蛍光材料 (A) が、下記一般式 (II₃₋₁) ~ (II₃₋₆)

【0028】

【化5】



【0029】

[式 (II₃₋₁) 中、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および 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、またはヘテロアリール基を表し；

R^{27} および 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、またはヘテロアリール基を表し；

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

Y^9 および Y^{10} は、互いに独立して、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、またはリン原子を表し；

R^{31} および 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

10

20

30

40

50

ルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

(p5) R^{31} および R^{32} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環また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} および R^{34} は、

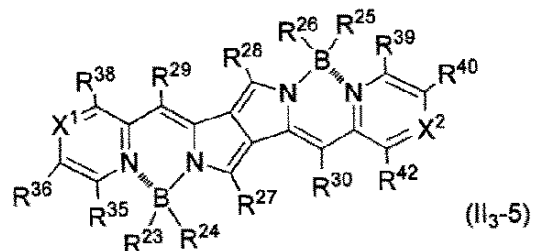
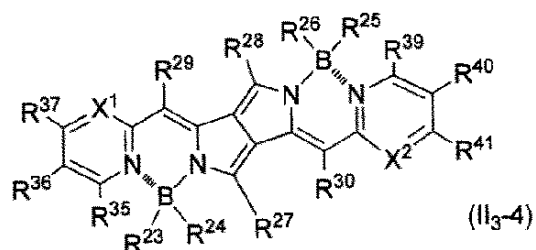
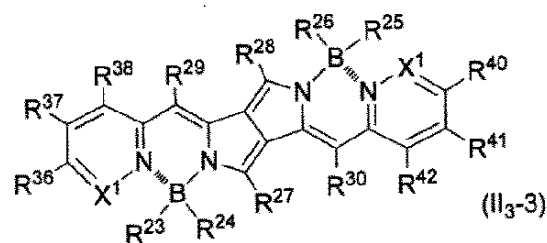
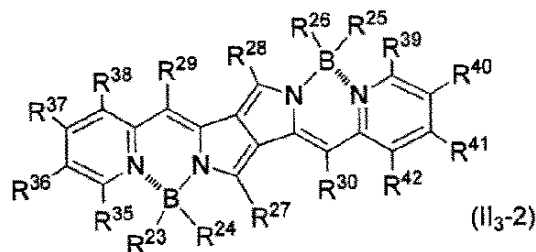
(q4) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

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

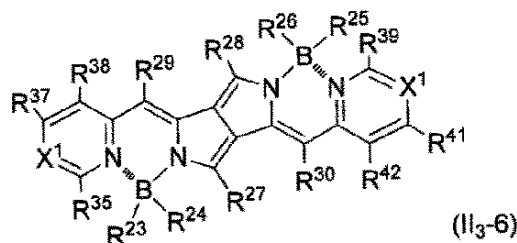
【0030】

【化6】

10



20



30

【0031】

【式 (II₃-2) ~ (II₃-6) 中、 $R^{23} \sim R^{30}$ は、前記式 (II₃-1) と同じであり；

X^1 および X^2 は、互いに独立して、窒素原子またはリン原子を表し；

R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、および R^{38} は、

(p6) 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、またはヘテロアリール基を表す、

40

(p7) R^{35} および R^{36} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{37} および R^{38} 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、またはヘテロアリール基を表す、

(p8) R^{36} および R^{37} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{35} および R^{38} 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、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

(p9) R^{37} および R^{38} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{35} および R^{36} は、互いに独立して、水素

50

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、またはヘテロアリール基を表し；

R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} は、

(q6) 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、またはヘテロアリール基を表す、

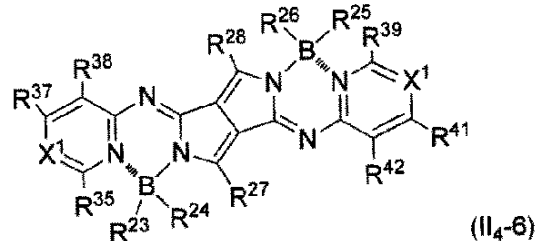
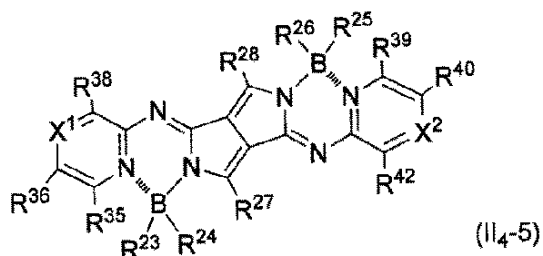
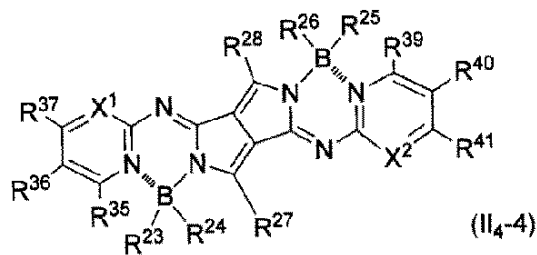
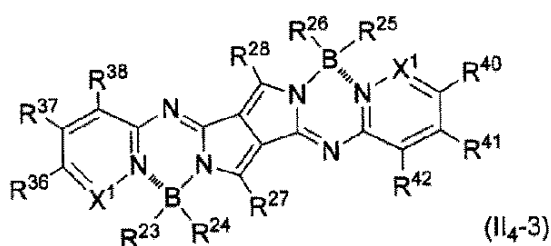
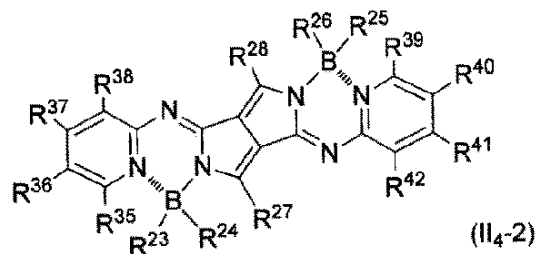
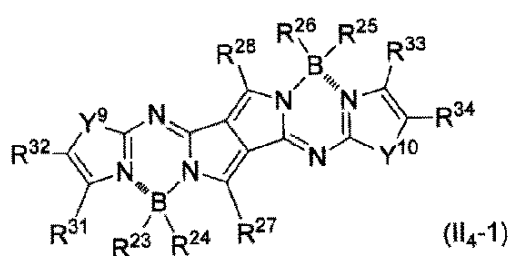
(q7) R^{39} および R^{40} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{41} および R^{42} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す、

(q8) R^{40} および R^{41} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環また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} および R^{42} 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、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

(q9) R^{41} および R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環また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} および 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、また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、ならびに下記一般式 (II4-1) ~ (II4-6)

【0032】

【化7】



【0033】

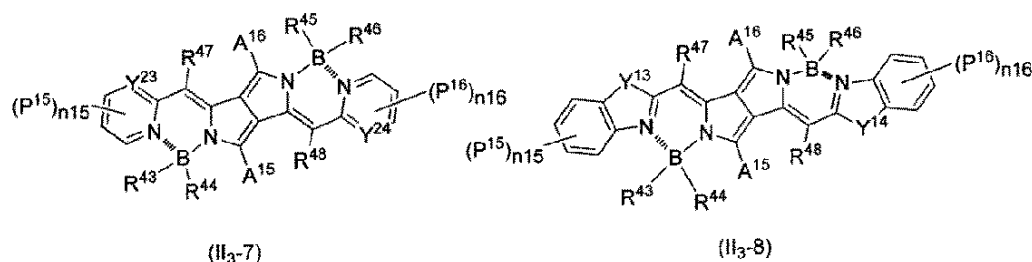
[式 (II4-1) ~ (II4-6) 中、 $R^{23} \sim R^{28}$ は、前記式 (II3-1) と同じである。式 (II4-1) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ 、 Y^9 、および Y^{10} は、前記式 (II3-1) と同じであり、式 (II4-2) ~ (II4-6) 中、 $R^{35} \sim R^{42}$ は、前記式 (II3-2) と同じであり、式 (II4-3) ~ (II4-6) 中、 X^1 、および X^2 は、前記式 (II3-3) と同じである。] のいずれかで表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有する、前記【2】に記載の樹脂組成物。

【0034】

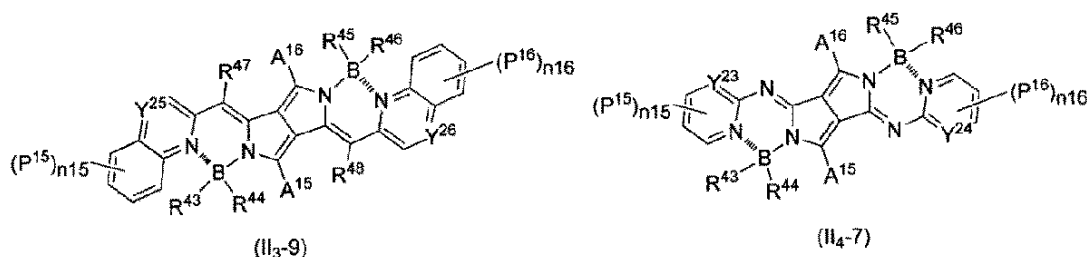
〔4〕前記近赤外蛍光材料（A）が、下記一般式（II₃-7）～（II₃-9）および（II₄-7）～（II₄-9）

【0035】

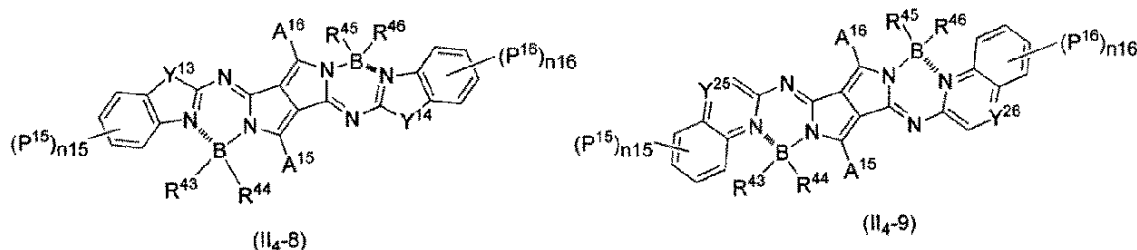
【化8】



10



20



30

【0036】

〔式中、Y²³およびY²⁴は、互いに独立して、炭素原子または窒素原子を表し；
Y¹³およびY¹⁴は、互いに独立して、酸素原子または硫黄原子を表し；
Y²⁵およびY²⁶は、互いに独立して、炭素原子または窒素原子を表し；
R⁴⁷およびR⁴⁸は、互いに独立して、水素原子または電子求引性基を表し；
R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、およびR⁴⁶は、互いに独立して、ハロゲン原子または置換基を有していてもよいアリール基を表し；
P¹⁵および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およびn₁₆は、互いに独立して、0～3の整数を表し；
A¹⁵および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、およ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少なくとも1種の化合物を含有する、前記〔3〕に記載の樹脂組成物。

40

【0037】

〔5〕前記近赤外蛍光材料（A）と前記ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂（B）との合計100質量%に対する前記近赤外蛍光材料（A）の含有率が、0.001質量%以上0.5質量%以下である、前記〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

【0038】

50

〔6〕前記熱可塑性樹脂（Ｂ）は、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）樹脂、ポリカーボネート（ＰＣ）樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、オレフィン樹脂、およびポリアセタール（ＰＯＭ）樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含む、前記〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の樹脂組成物。

〔００３９〕

〔７〕前記樹脂（Ｃ）は、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、熱硬化性樹脂、および架橋ポリエチレン樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含む、前記〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の樹脂組成物。

〔００４０〕

〔８〕前記樹脂（Ｃ）は、ポリアミド樹脂を含む、前記〔７〕に記載の樹脂組成物。

10

〔００４１〕

〔９〕前記樹脂（Ｃ）は、熱硬化性樹脂を含む、前記〔７〕に記載の樹脂組成物。

〔００４２〕

〔１０〕前記近赤外蛍光材料（Ａ）と前記熱可塑性樹脂（Ｂ）との合計含有率が、前記近赤外蛍光材料（Ａ）と前記熱可塑性樹脂（Ｂ）と前記樹脂（Ｃ）の合計１００質量％に対して、５質量％以上６０質量％以下である、前記〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載の樹脂組成物。

〔００４３〕

〔１１〕医療用材料として用いられる、前記〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の樹脂組成物。

20

〔００４４〕

〔１２〕前記〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載の樹脂組成物から得られる成形体。

〔００４５〕

〔１３〕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〔１２〕に記載の成形体。

【発明の効果】

〔００４６〕

本発明によれば、近赤外蛍光を発し発光効率が高く、さらに製造が比較的容易な樹脂組成物、および当該樹脂組成物から得られる成形体が提供されうる。

【図面の簡単な説明】

30

〔００４７〕

【図１】発光効率の測定に用いた装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

〔００４８〕

本発明は、近赤外蛍光材料（Ａ）、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂（Ｂ）（以下、単に熱可塑性樹脂（Ｂ）とも称する）、および前記熱可塑性樹脂（Ｂ）とは異なる樹脂（Ｃ）を含み、前記樹脂（Ｃ）が連続相を形成し、前記近赤外蛍光材料（Ａ）および前記熱可塑性樹脂（Ｂ）を含む分散相が前記連続相中に形成されている、樹脂組成物である。

〔００４９〕

かような構成を有する本発明の樹脂組成物によれば、近赤外蛍光材料（Ａ）の失活を抑制することができ、近赤外蛍光の発光効率が高く、製造が比較的容易であるという優れた効果を有する。また、当該樹脂組成物から得られる成形体も、近赤外蛍光の発光効率が高く、製造が比較的容易であるという優れた効果を有する。

40

〔００５０〕

なお、本発明の樹脂組成物において、近赤外蛍光材料（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）が分散相（所謂、海島構造の島部分）を形成し、樹脂（Ｃ）が連続相（所謂、海島構造の海部分）を形成していることは、デジタルマイクロスコップ等で確認することができる。

〔００５１〕

以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。なお、本明細書において、範囲を示す「Ｘ～Ｙ」は「Ｘ以上Ｙ以下」を意味する。また、本明細書において、特記しない限り、操

50

作および物性等の測定は、室温（20～25℃）／相対湿度40～50％RHの条件で行う。

【0052】

〔樹脂組成物の構成〕

<近赤外蛍光材料（A）>

本発明に係る樹脂組成物が含有する近赤外蛍光材料（A）は、蛍光極大波長が近赤外領域にある化合物である。本発明に係る樹脂組成物が、例えば生体内で使用される医療用具やセキュリティ用具の素材として用いられる場合には、上記近赤外蛍光材料（A）を含有する樹脂組成物およびこれから得られる成形体は、目に見えない近赤外領域の光で励起、検出できるため、励起光および蛍光が生体組織などの色調を変えることなく検出できる。

10

【0053】

近赤外蛍光材料（A）の例としては、例えば、ポリメチン系色素、アントラキノン系色素、ジチオール金属塩系色素、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、インドフェノール系色素、シアミン系色素、スチリル系色素、アルミニウム系色素、ジイモニウム系色素、アゾ系色素、アゾーホウ素系色素、国際公開第2007／126052号などに記載のボロンジピロメテン（BODIPY）系色素、ジケトピロロピロール（DPP）系ホウ素錯体、スクアリウム系色素、ペリレン系色素等の化合物が挙げられる。これら近赤外蛍光材料（A）は、単独でもまたは2種以上混合しても用いることができる。

【0054】

本発明に係る樹脂組成物が含有する近赤外蛍光材料（A）としては、上記記載の材料の中でも、シアニン系色素、アゾーホウ素系色素、ボロンジピロメテン（BODIPY）系色素、ジケトピロロピロール（DPP）系ホウ素錯体、フタロシアニン系色素、またはスクアリウム系色素が、発光効率の点から好ましく、特に、下記一般式（II₁）または下記一般式（II₂）で表されるBODIPY色素、あるいは下記一般式（II₃）または下記一般式（II₄）で表されるDPP系ホウ素錯体が耐熱性の点から好ましい。発光効率が低い場合には、十分な発光強度が得られないおそれがあり、また、耐熱性が低い場合には、樹脂との混練の際に材料が分解するおそれがあるからである。

20

【0055】

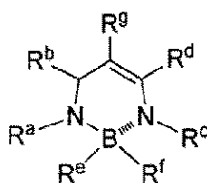
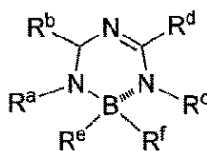
<一般式（II₁）、一般式（II₂）、一般式（II₃）、または一般式（II₄）で表される化合物>

30

本発明において用いられる近赤外蛍光材料（A）としては、下記一般式（II₁）または一般式（II₂）で表される化合物が好ましい。これらの化合物は、以下、「本発明において用いられるBODIPY色素」ということがある。

【0056】

〔化9〕

(II₁)(II₂)

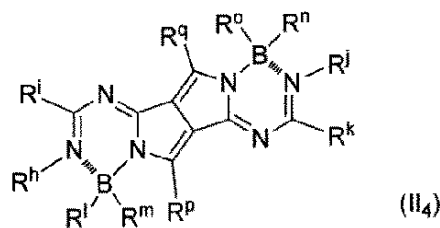
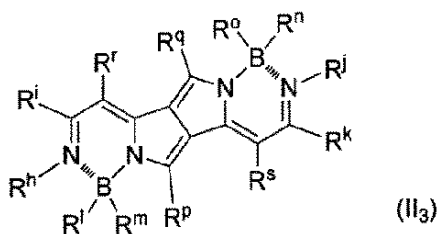
40

本発明において用いられる近赤外蛍光材料としては、下記一般式（II₃）または一般式（II₄）で表される化合物も好ましい。これらの化合物は、以下、「本発明において用いられるDPP系ホウ素錯体」ということがある。

【0057】

50

【化10】



【0058】

一般式(II₁)または一般式(II₂)中、R^aおよびR^bは、R^aが結合する窒素原子および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(II₁)または一般式(II₂)中、R^cおよびR^dは、R^cが結合する窒素原子および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およびR^bが形成する芳香環、ならびにR^cおよびR^dが形成する芳香環の各環は、5員環または6員環である。一般式(II₁)または一般式(II₂)で表される化合物は、R^aおよびR^bが形成する芳香環とR^cおよび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(II₁)または一般式(II₂)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。

【0059】

一般式(II₃)または一般式(II₄)中、R^hおよびRⁱは、R^hが結合する窒素原子および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(II₃)または一般式(II₄)中、R^jおよびR^kは、R^jが結合する窒素原子および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およびRⁱが形成する芳香環、ならびにR^jおよびR^kが形成する芳香環の各環は、5員環または6員環である。一般式(II₃)または一般式(II₄)で表される化合物は、R^hおよび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および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、少なくとも6環が縮合した環構造を有する。このように、一般式(II₃)または一般式(II₄)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。

【0060】

R^aおよびR^bが形成する芳香環、R^cおよびR^dが形成する芳香環、R^hおよびRⁱが形成する芳香環、ならびにR^jおよび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、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(II₁)または一般式(II₃)の場合は、当該芳香環としては、縮環数が2または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(II₂)または一般式(II₄)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。

【0061】

R^aおよびR^bが形成する芳香環、R^cおよびR^dが形成する芳香環、R^hおよびRⁱが

形成する芳香環、ならびに R^j および 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個また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。

【0062】

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、含有させる近赤外蛍光材料としては、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、皮膚刺激性などが陰性のものが好ましい。また、安全性の観点から、当該近赤外蛍光材料が、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、本発明において用いられる近赤外蛍光材料は、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、本発明において用いられる近赤外蛍光材料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、かつ近赤外蛍光材料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材料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、本発明において用いられる BODIPY 色素において、 R^a および R^b が形成する芳香環または R^c および R^d が形成する芳香環が有する置換基としては、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。同様に、本発明において用いられる DPP 系ホウ素錯体において、 R^h および R^i が形成する芳香環または R^j および R^k が形成する芳香環が有する置換基としては、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。

【0063】

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、カルボキシル基、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、アリール基およびヘテロアリール基等が挙げられる。 R^a および R^b が形成する芳香環、 R^c および R^d が形成する芳香環が有する置換基、 R^h および R^i が形成する芳香環、または R^j および R^k が形成する芳香環としては、生体に対する安全性の点からシアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、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、また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。

【0064】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子を挙げることができ、フッ素原子、塩素原子、および臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

【0065】

アルキル基、アルケニル基、およ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、1～8がさらに好ましく、1～6が特に好ましい。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。

【0066】

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、およ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、*tert*-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、*tert*-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。

【0067】

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。

【0068】

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。

【0069】

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、およ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。

【0070】

蛍光材料の吸収波長およ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材料の吸収波長は、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ある。本発明において用いられるBODIPY色素やDPP系ホウ素錯体など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。蛍光材料の極大吸収波長は、分子内の適切な位置に電子供与性基と電子求引性基と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。

【0071】

例えば、一般式(II₁)で表される化合物のうち、R^aおよびR^bが形成する芳香環、ならびにR^cおよび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およ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 (I I₃) で表される化合物のうち、R^hおよびRⁱが形成する芳香環、ならびにR^jおよび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およびR^qが芳香環を有する場合には当該芳香環に電子供与性基を導入すること、またはR^rおよび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およ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。

【0072】

アザBODIPY骨格を有する一般式 (I I₂) で表される化合物は、R^aおよびR^bが形成する芳香環、ならびにR^cおよび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 (I 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およびR^bが形成する芳香環、ならびにR^cおよび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およ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 (I I₄) で表される化合物の場合、ピロール部分 (R^hおよびRⁱが形成する芳香環、ならびにR^jおよびR^kが形成する芳香環) に電子供与性基を導入すること、またはR^pおよびR^qが芳香環を有する場合には、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および極大蛍光波長をより長波長化することができる。

【0073】

このため、R^aおよびR^bが形成する芳香環、R^cおよびR^dが形成する芳香環、R^hおよびRⁱが形成する芳香環、ならびにR^jおよび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 (I I₁)、一般式 (I I₂)、一般式 (I I₃)、または一般式 (I 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の直鎖状また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、蛍光材料の諸物性を鑑み、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およびR^bが形成する芳香環、R^cおよびR^dが形成する芳香環、R^hおよびRⁱが形成する芳香環、ならびにR^jおよび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、また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、また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、フェニル基またはp-メトキシフェニル基がさらに好ましい。BODIPY骨格およびDPP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骨格またはDPP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。

【0074】

一般式 (I I₁) または一般式 (I I₂) 中、R^aおよびR^bが形成する芳香環と、R^cおよび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 (I I₃) または一般式 (I I₄) 中、R^hおよびRⁱが形成する芳香環と、R^jおよび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。本発明において用いられるBODIPY色素またはDPP系ホウ素錯体としては、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 および R^b が形成する芳香環と R^c および R^d が形成する芳香環、または R^h および R^i が形成する芳香環と R^j および R^k が形成する芳香環とは、同種であることが好ましい。

【0075】

一般式(I I₁)または一般式(I I₂)中、 R^e および R^f は、互いに独立して、ハロゲン原子または酸素原子を表す。 R^e および 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、またはヨウ素原子が好ましく、フッ素原子また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 および R^f がフッ素原子の化合物は耐熱性が高いため、樹脂と高温で熔融混練する場合には有利である。なお、一般式(I I₁)または一般式(I I₂)で表される化合物としては、 R^e および R^f がハロゲン原子また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、本発明において用いられるBODIPY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。

10

【0076】

一般式(I I₁)または一般式(I I₂)中、 R^e および 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 、および 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 、および 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、および R^a が結合する窒素原子が形成する環は、 R^a および 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、および R^c が結合する窒素原子が形成する環は、 R^c および R^d が形成する芳香環と縮合する。 R^e 等が形成する環および R^f 等が形成する環は、好ましくは6員環である。

20

【0077】

一般式(I I₁)または一般式(I I₂)中、 R^e が酸素原子の場合であって、 R^e が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、 C_{1-20} 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、また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(I I₁)または一般式(I I₂)中、 R^f が酸素原子の場合であって、 R^f が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、 C_{1-20} 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、また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 および 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。

30

【0078】

一般式(I I₁)または一般式(I I₂)中、 R^e および R^f が酸素原子の場合、 R^e 、 R^f 、ならびに R^e および 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 および R^f が同じアリール環またはヘテロアリール環と連結している構造、 R^e および R^f がアルキレン基により連結している構造等が挙げられる。

【0079】

40

一般式(I I₃)または一般式(I I₄)中、 R^l 、 R^m 、 R^n 、および 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、またはヘテロアリール基を表す。 R^l 、 R^m 、 R^n 、または 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、またはヨウ素原子が好ましく、フッ素原子また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 、 R^n 、および R^o がフッ素原子の化合物は耐熱性が高いため、樹脂と高温で熔融混練する場合には有利である。

【0080】

なお、本願発明および本願明細書において、「 C_{1-20} アルキル基」は炭素数1~20のアルキル基を意味し、「 C_{1-20} アルコキシ基」は炭素数1~20のアルコキシ基を意

50

味する。

【0081】

R^l 、 R^m 、 R^n 、または R^o が C_{1-20} 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。

【0082】

R^l 、 R^m 、 R^n 、または R^o が C_{1-20} 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。

【0083】

R^l 、 R^m 、 R^n 、または 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。

【0084】

R^l 、 R^m 、 R^n 、または 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。

【0085】

R^l 、 R^m 、 R^n 、または R^o が表す C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、およ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。

【0086】

一般式（II₃）または一般式（II₄）で表される化合物としては、 R^l 、 R^m 、 R^n 、および R^o がハロゲン原子、無置換のアリール基、また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、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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、フッ素原子または無置換のフェニル基が特に好ましい。

【0087】

一般式（II₃）または一般式（II₄）中、 R^p および 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、またはヘテロアリール基を表す。 R^p および R^q 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、およびヘテロアリール基としては、前記一般式（II₃）の R^l 、 R^m 、 R^n 、または R^o と同様のものが挙げられる。

【0088】

10

20

30

40

50

一般式 (I I₃) または一般式 (I I₄) で表される化合物としては、R^p および R^q が水素原子またはアリー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、または C₁–20 アルキル基もしくは 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、水素原子、無置換のフェニル基、または 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、水素原子、無置換のフェニル基、または 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。

【0089】

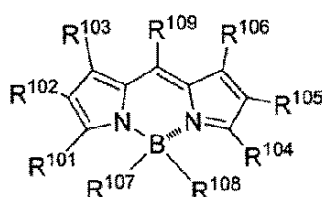
一般式 (I I₁) 中、R^g は、水素原子、または電子求引性基を表す。また、一般式 (I I₃) 中、R^r および R^s は、互いに独立して、水素原子、または電子求引性基を表す。当該電子求引性基としては、例えば、トリフルオロメチル基などのようなハロゲン化メチル基；ニトロ基；シアノ基；アリール基；ヘテロアリール基；アルキニル基；アルケニル基；カルボキシ基、アシル基、カルボニルオキシ基、アミド基、アルデヒド基などのカルボニル基を有する置換基；スルホキシド基；スルホニル基；アルコキシメチル基；アミノメチル基などが挙げられ、これらの電子求引性基を置換基として持つアリール基やヘテロアリール基など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、スルホニル基等が好ましい。

【0090】

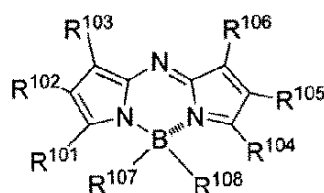
本発明において用いられる BODIPY 色素としては、下記一般式 (I I₁–0) または一般式 (I I₂–0) で表される化合物が好ましい。ボロンジピロメテン骨格を有する化合物は、極大蛍光波長がより長波長になるため好ましく、特に下記の (p 2)、(p 3)、(q 2)、または (q 3) を充足する、ピロール環が芳香環または複素芳香環と縮合した化合物は、極大波長がさらに長波長になるため、本発明において用いられる近赤外蛍光材料として好ましい。

【0091】

【化 11】



(II₁-0)



(II₂-0)

一般式 (I I₁–0) または一般式 (I I₂–0) 中、R¹⁰¹、R¹⁰²、および R¹⁰³ は、下記 (p 1) ~ (p 3) のいずれかを充足する：

(p 1) 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、またはヘテロアリール基を表す、

(p 2) R¹⁰¹ および R¹⁰² は共に、芳香族 5 員環または芳香族 6 員環を形成し、R¹⁰³ 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、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

(p 3) R¹⁰² および R¹⁰³ は共に、芳香族 5 員環または芳香族 6 員環を形成し、R¹⁰¹ 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、またはヘテロアリール基を表す。

一般式 (I I₁–0) または一般式 (I I₂–0) 中、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、および R¹⁰⁶ は、下記 (q 1) ~ (q 3) のいずれかを充足する：

(q 1) 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、またはヘテロアリール基を表す、

(q 2) R¹⁰⁴ および R¹⁰⁵ は共に、芳香族 5 員環または芳香族 6 員環を形成し、R¹⁰⁶ 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

ル基、またはヘテロアリール基を表す、あるいは

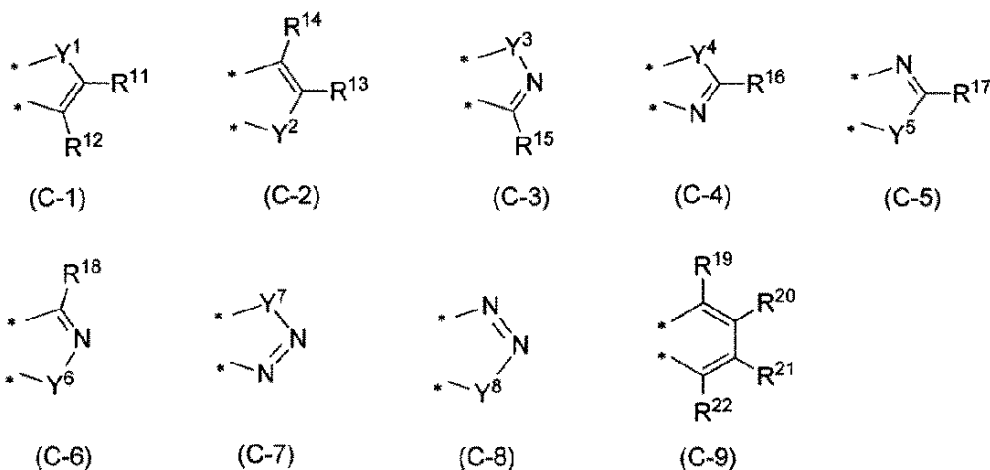
(q3) R^{105} および R^{106} は共に、芳香族5員環または芳香族6員環を形成し、 R^{104} は水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。

前記(p1)～(p3)または(q1)～(q3)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、およ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。

前記(p2)～(p3)または(q2)～(q3)において、 R^{101} および R^{102} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{104} および R^{105} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{102} および R^{103} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{105} および R^{106} が共に形成する芳香族5員環または芳香族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)、または(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(II₁-0)または一般式(II₂-0)中のボロンジピロメテン骨格と結合する部分である。

【0092】

【化12】



【0093】

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、またはリン原子を表す。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、または窒素原子であることが好ましく、互いに独立して、硫黄原子または酸素原子であることがより好ましい。

【0094】

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、また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、また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、また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、または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

のヘテロアリール基、また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。

【0095】

一般式 (I I₁-0) または一般式 (I I₂-0) の化合物としては、R¹⁰¹とR¹⁰⁴、R¹⁰²とR¹⁰⁵、およびR¹⁰³とR¹⁰⁶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、R¹⁰¹、R¹⁰²、およびR¹⁰³が前記 (p1) を充足する場合には、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、およびR¹⁰⁶は前記 (q1) を充足することが好ましく、R¹⁰¹、R¹⁰²、およびR¹⁰³が前記 (p2) を充足する場合には、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、およびR¹⁰⁶は前記 (q2) を充足することが好ましく、R¹⁰¹、R¹⁰²、およびR¹⁰³が前記 (p3) を充足する場合には、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、およびR¹⁰⁶は前記 (q3) を充足することが好ましい。

10

【0096】

一般式 (I I₁-0) または一般式 (I I₂-0) の化合物としては、R¹⁰¹およびR¹⁰²が環を形成し、R¹⁰⁴およびR¹⁰⁵が環を形成している、またはR¹⁰²およびR¹⁰³が環を形成し、R¹⁰⁵およびR¹⁰⁶が環を形成していることが好ましい。すなわち、R¹⁰¹、R¹⁰²、およびR¹⁰³が前記 (p2) または (p3) を充足し、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、およびR¹⁰⁶が前記 (q2) または (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また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。

【0097】

一般式 (I I₁-0) または一般式 (I I₂-0) 中、R¹⁰⁷およびR¹⁰⁸は、ハロゲン原子または酸素原子を表す。R¹⁰⁷およびR¹⁰⁸が酸素原子の場合には、R¹⁰⁷、R¹⁰⁷と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、R¹⁰¹、およびR¹⁰¹と結合する炭素原子が共に環を形成してもよく、R¹⁰⁸、R¹⁰⁸と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、R¹⁰⁴、およびR¹⁰⁴と結合する炭素原子が共に環を形成してもよい。つまり、R¹⁰⁷とホウ素原子とR¹⁰¹等が形成する環と、R¹⁰⁸とホウ素原子とR¹⁰⁴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。R¹⁰⁷とホウ素原子とR¹⁰¹等が形成する環、およびR¹⁰⁸とホウ素原子とR¹⁰⁴等が形成する環は、好ましくは6員環である。

20

【0098】

一般式 (I I₁-0) または一般式 (I I₂-0) 中、R¹⁰⁷が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R¹⁰⁷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、またはヘテロアリール基等が挙げられる。同様に、一般式 (I I₁-0) または一般式 (I I₂-0) 中、R¹⁰⁸が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R¹⁰⁸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、またはヘテロアリール基等が挙げられる。なお、R¹⁰⁷およびR¹⁰⁸が共に置換基を有する酸素原子の場合、R¹⁰⁷が有する置換基とR¹⁰⁸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

【0099】

一般式 (I I₁-0) 中、R¹⁰⁹は、水素原子、また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

【0100】

本発明において用いられるBODIPY色素としては、一般式 (I I₁-0) または一般式 (I I₂-0) で表される化合物のうち、R¹⁰¹およびR¹⁰²が共に、上記一般式

50

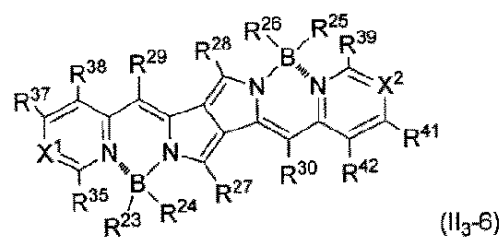
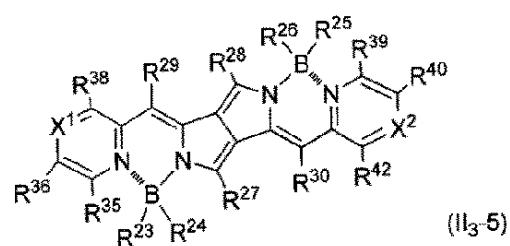
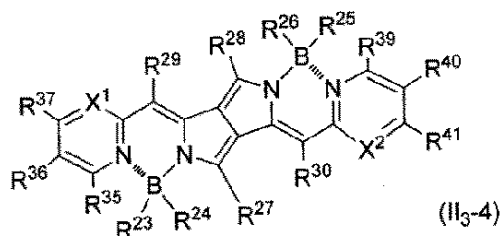
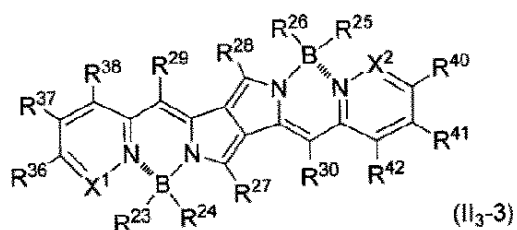
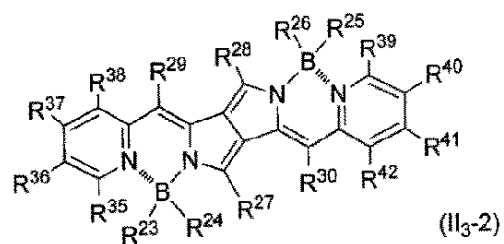
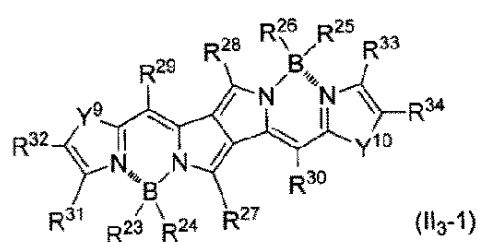
(C-1)で表される環のうち、 R^{11} と R^{12} のいずれか一方が水素原子であり、残る一方が、1～3個の水素原子がハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、または C_{1-20} アルコキシ基により置換されていてもよいフェニル基、チエニル基、またはフラニル基である環を形成し、 R^{104} および R^{105} が共に R^{101} および R^{102} が形成する環と同種の環を形成し、 R^{103} および R^{106} が水素原子であり、 R^{107} および R^{108} がハロゲン原子である化合物； R^{101} および R^{102} が共に、上記一般式(C-2)で表される環のうち、 R^{13} および 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、または 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、またはフラニル基である環を形成し、 R^{104} および R^{105} が共に R^{101} および R^{102} が形成する環と同種の環を形成し、 R^{103} および R^{106} が水素原子であり、 R^{107} および R^{108} がハロゲン原子である化合物； R^{102} および R^{103} 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、または 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、またはフラニル基である環を形成し、 R^{105} および R^{106} が共に R^{102} および R^{103} が形成する環と同種の環を形成し、 R^{101} および R^{104} が水素原子であり、 R^{107} および R^{108} がハロゲン原子である化合物； R^{102} および R^{103} 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、または 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、またはフラニル基である環を形成し、 R^{105} および R^{106} が共に R^{101} および R^{102} が形成する環と同種の環を形成し、 R^{101} および R^{104} が水素原子であり、 R^{107} および R^{108} がハロゲン原子である化合物； R^{102} および R^{103} 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、または 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、また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^{105} および R^{106} が共に R^{101} および R^{102} が形成する環と同種の環を形成し、 R^{101} および R^{104} が水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、または 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、またはフラニル基であり、 R^{107} および R^{108} 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(II₁-0)で表される化合物の場合、 R^{109} がトリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、また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またはフェニル基であるものが特に好ましい。

【0101】

本発明に係る近赤外蛍光材料としては、極大蛍光波長がより長波長であるため、下記一般式(II₃-1)～(II₃-6)のいずれかで表される化合物、または一般式(II₄-1)～(II₄-6)のいずれかで表される化合物も好ましい。

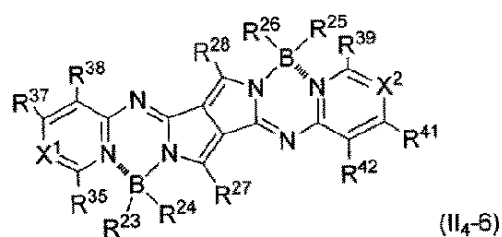
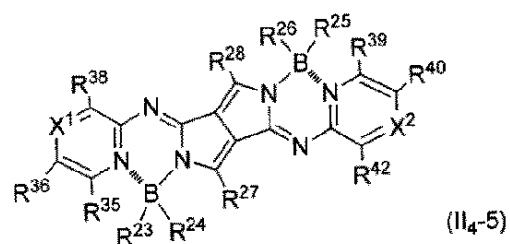
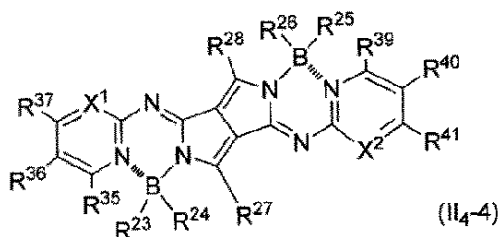
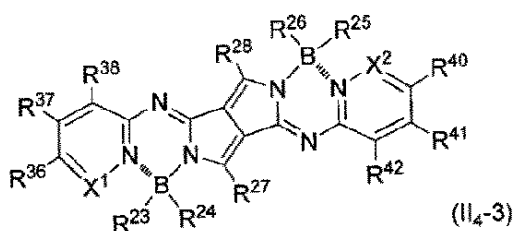
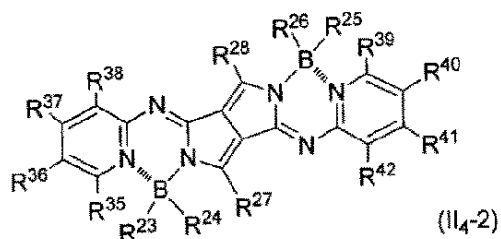
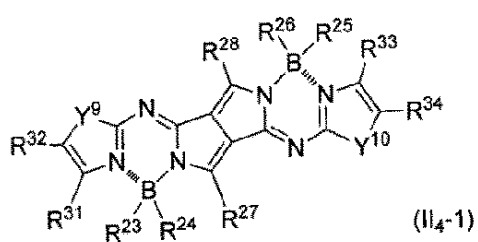
【0102】

【化 1 3】



【 0 1 0 3】

【化 1 4】



【 0 1 0 4】

一般式 (II₃-1) ~ (II₃-6) および一般式 (II₄-1) ~ (II₄-6) 中、R²³、R²⁴、R²⁵、および R²⁶ は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ア

ルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、または 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、およびヘテロアリール基としては、前記一般式(II₃)の R^l 、 R^m 、 R^n 、または R^o と同様のものが挙げられる。一般式(II₃-1)~(II₃-6)のいずれかで表される化合物または一般式(II₄-1)~(II₄-6)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} 、および R^{26} がハロゲン原子、無置換のアリール基、また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、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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とを兼ね備える化合物が得られることから、フッ素原子または無置換のフェニル基が特に好ましい。

10

【0105】

一般式(II₃-1)~(II₃-6)および一般式(II₄-1)~(II₄-6)中、 R^{27} および 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、またはヘテロアリール基を表す。 R^{27} または 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、およびヘテロアリール基としては、前記一般式(II₃)の R^p または R^q と同様のものが挙げられる。一般式(II₃-1)~(II₃-6)のいずれかで表される化合物または一般式(II₄-1)~(II₄-6)のいずれかで表される化合物としては、 R^{27} および R^{28} が水素原子また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、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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、水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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。

20

【0106】

一般式(II₃-1)~(II₃-6)中、 R^{29} および R^{30} は、互いに独立して、水素原子、または電子求引性基を表す。 R^{29} または R^{30} が表す電子求引性基としては、前記一般式(II₃)の R^r または R^s と同様のものが挙げられる。一般式(II₃-1)~(II₃-6)のいずれか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、 R^{29} および 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、また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またはシアノ基であるものがさらに好ましい。

30

【0107】

一般式(II₃-1)および一般式(II₄-1)中、 Y^9 および Y^{10} は、互いに独立して、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、またはリン原子を表す。一般式(II₃-1)または一般式(II₄-1)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 および Y^{10} が、互いに独立して、硫黄原子、酸素原子、または窒素原子であるものが好ましく、互いに独立して、硫黄原子また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または共に酸素原子であるものがさらに好ましい。

40

【0108】

一般式(II₃-3)~(II₃-6)および一般式(II₄-3)~(II₄-6)中、 X^1 および X^2 は、互いに独立して、窒素原子またはリン原子を表す。一般式(II₃-3)~(II₃-6)または一般式(II₄-3)~(II₄-6)で表される化合物とし

50

ては、 X^1 および X^2 が、高い発光効率の化合物が得られることから、共に窒素原子また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と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。

【0109】

一般式 (II₃-1) および一般式 (II₄-1) 中、 R^{31} および R^{32} は、下記 (p4) または (p5) を充足する：

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

(p5) R^{31} および R^{32} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。

一般式 (II₃-1) および一般式 (II₄-1) 中、 R^{33} および R^{34} は、下記 (q4) または (q5) を充足する。

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

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

一般式 (II₃-2) ~ (II₃-6) および一般式 (II₄-2) ~ (II₄-6) 中、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、および R^{38} 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、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。

(p7) R^{35} および R^{36} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{37} および R^{38} 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、またはヘテロアリール基を表す。

(p8) R^{36} および R^{37} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{35} および R^{38} 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、またはヘテロアリール基を表す。

(p9) R^{37} および R^{38} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{35} および R^{36} 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、またはヘテロアリール基を表す。

【0110】

一般式 (II₃-2) ~ (II₃-6) および一般式 (II₄-2) ~ (II₄-6) 中、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} 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、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。

(q7) R^{39} および R^{40} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環または置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{41} および R^{42} 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、またはヘテロアリール基を表す。

(q8) R^{40} および R^{41} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環また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} および R^{42} 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、またはヘテロアリール基を表す。

(q9) R^{41} および R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環また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} および 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、また

はヘテロアリアル基を表す。

【0111】

前記 (p 4)、(p 6) ~ (p 9) および (q 4)、(q 6) ~ (q 9) 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、アリアル基、およびヘテロアリアル基としては、それぞれ、 R^a と R^b とにおいて「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。

【0112】

前記 (p 5)、(p 7) ~ (p 9)、(q 5)、(q 7) ~ (q 9) において、 R^{31} および R^{32} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{33} および R^{34} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{35} および R^{36} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{36} および R^{37} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{37} および R^{38} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{39} および R^{40} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{40} および R^{41} が共に形成する芳香族5員環または芳香族6員環、 R^{41} および R^{42} が共に形成する芳香族5員環または芳香族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。

【0113】

前記 (II₃-1) で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、またはフェニル基であり； Y^9 および Y^{10} が共に硫黄原子または酸素原子であり； R^{31} および R^{32} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{31} および 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} および R^{34} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{33} および 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、またはシアノ基であり； Y^9 および Y^{10} が共に硫黄原子または酸素原子であり； R^{31} および R^{32} が、互いに独立して、水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{31} および R^{32} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{34} が、互いに独立して、水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{33} および R^{34} が共に無置換のフェニル基もしくは 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。

【0114】

前記 (II₃-2) で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、またはフェニル基であり； R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、および R^{38} が、互いに独立して、水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} および 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} および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} および 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} および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および 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} および R^{36} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} および 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} および 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および 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} および R^{40} が互いに独立して水素原子もしくは 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、またはシアノ基であり； R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、および R^{38} が、互いに独立して、水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} および R^{36} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} および R^{37} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および R^{38} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{36} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} および R^{40} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} および R^{41} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および R^{42} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{40} が互いに独立して水素原子もしくは 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。

【0115】

前記（II₃-3）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、またはフェニル基であり； X^1 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{36} 、 R^{37} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および 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} が水素原子もしくは 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、またはシアノ基であり； X^1 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{36} 、 R^{37} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} および R^{37} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキ

ル基である、または R^{37} および R^{38} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} および R^{41} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および R^{42} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは 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。

【0116】

前記（II₃-4）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、またはフェニル基であり； X^1 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{36} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、および R^{41} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{40} および 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} が水素原子もしくは 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、またはシアノ基であり； X^1 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} および R^{36} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{36} および R^{37} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、および R^{41} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} および R^{40} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{40} および R^{41} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは 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。

【0117】

前記（II₃-5）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、またはフェニル基であり； X^1 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{35} および 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^{38} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{39} および 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^{42} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である化

化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、またはシアノ基であり； X^1 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{35} および R^{36} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{39} および R^{40} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは 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、好ましい。

【0118】

前記（II₃-6）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、またはフェニル基であり； X^1 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{37} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および 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} が水素原子もしくは 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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} および R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、またはシアノ基であり； X^1 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{37} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および R^{38} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および R^{42} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは 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。

【0119】

前記（II₄-1）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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 および Y^{10} が共に硫黄原子または酸素原子であり； R^{31} および R^{32} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{31} および 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} および R^{34} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{33} および 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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 および Y^{10} が共に硫黄原子または酸素原子であり； R^{31} および R^{32} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基

である、または R^{31} および R^{32} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{34} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{33} および R^{34} が共に無置換のフェニル基もしくは 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。

【0120】

前記（II 4-2）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} および 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} および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} および 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} および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および 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} および R^{36} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} および 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} および R^{42} が、互いに独立して、水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} および 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} および R^{36} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} および R^{37} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および R^{38} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{36} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} および R^{40} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} および R^{41} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および R^{42} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは 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。

【0121】

前記（II 4-3）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{36} 、 R^{37} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および 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} が水素原子もしくは 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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} 、および R^{38} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} および R^{37} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{37} および R^{38} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} および R^{41} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{41} および R^{42} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは 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。

【0122】

前記（II₄-4）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C_{1-10} アルキル基もしくは 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} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C_{1-20} アルキル基もしくは 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 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{36} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、および R^{41} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} および 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{40} および 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} が水素原子もしくは 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} 、および R^{26} が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり； R^{27} および R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の 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 および X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} および R^{36} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{36} および R^{37} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、および R^{41} が互いに独立して水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} および R^{40} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは C_{1-20} アルキル基である、または R^{40} および R^{41} が共に無置換のフェニル基もしくは 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} が水素原子もしくは 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。

【0123】

前記 (I I₄-5) で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、および R²⁶ が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C₁₋₁₀ アルキル基もしくは C₁₋₁₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷ および R²⁸ が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C₁₋₂₀ アルキル基もしくは C₁₋₂₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹ および X² が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、および R³⁸ が互いに独立して水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である、または R³⁵ および 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 が水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、および R⁴² が互いに独立して水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である、または R³⁹ および 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 が水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、および R²⁶ が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり；R²⁷ および R²⁸ が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の C₁₋₂₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹ および X² が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、および R³⁸ が互いに独立して水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である、または R³⁵ および R³⁶ が共に無置換のフェニル基もしくは C₁₋₁₀ アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁸ が水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、および R⁴² が互いに独立して水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である、または R³⁹ および R⁴⁰ が共に無置換のフェニル基もしくは C₁₋₁₀ アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R⁴² が水素原子もしくは 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。

10

20

【0124】

前記 (I I₄-6) で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、および R²⁶ が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、または C₁₋₁₀ アルキル基もしくは C₁₋₁₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷ および R²⁸ が共に水素原子、無置換のフェニル基、または C₁₋₂₀ アルキル基もしくは C₁₋₂₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹ および X² が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁷、および R³⁸ が互いに独立して水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である、または R³⁷ および R³⁸ 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 が水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基であり；R³⁹、R⁴¹、および R⁴² が互いに独立して水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である、または R⁴¹ および R⁴² 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 が水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、および R²⁶ が共にハロゲン原子または無置換のフェニル基であり；R²⁷ および R²⁸ が共に水素原子、無置換のフェニル基、または直鎖状もしくは分岐鎖状の C₁₋₂₀ アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹ および X² が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁷、および R³⁸ が互いに独立して水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である、または R³⁷ および R³⁸ が共に無置換のフェニル基もしくは C₁₋₁₀ アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁵ が水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基であり；R³⁹、R⁴¹、および R⁴² が互いに独立して水素原子もしくは C₁₋₂₀ アルキル基である、または R⁴¹ および R⁴² が共に無置換のフェニル基もしくは C₁₋₁₀ アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁹ が水素原子もしくは 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。

30

40

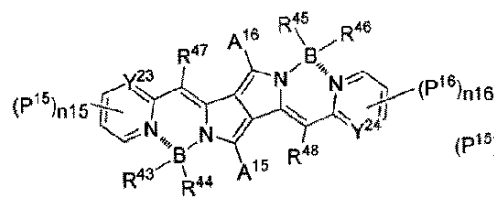
【0125】

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

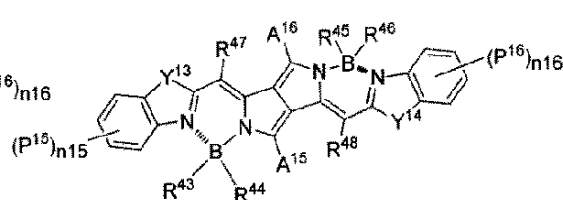
【0126】

50

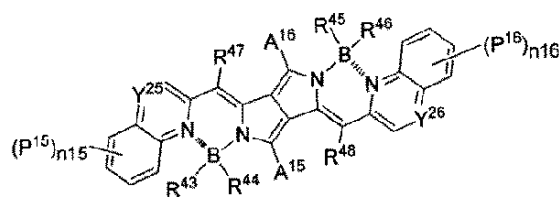
【化 15】



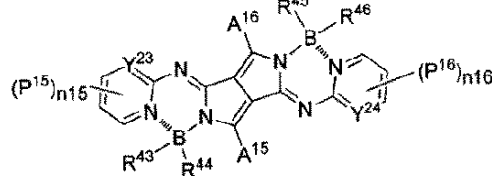
(II3-7)



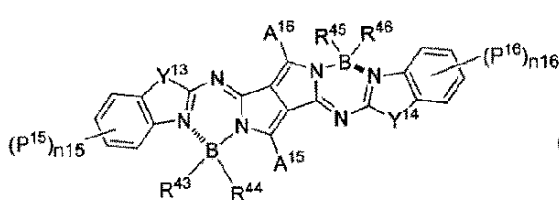
(II3-8)



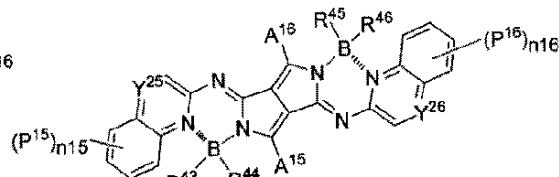
(II3-9)



(II4-7)



(II4-8)



(II4-9)

【0127】

一般式 (II3-7) および (II4-7) 中、Y²³ および Y²⁴ は、互いに独立して、炭素原子または窒素原子を表す。一般式 (II3-7) 等中、Y²³ および Y²⁴ は同種の原子であることが好ましい。

【0128】

一般式 (II3-8) および (II4-8) 中、Y¹³ および Y¹⁴ は、互いに独立して、酸素原子または硫黄原子を表す。一般式 (II3-8) 等中、Y²³ および Y²⁴ は同種の原子であることが好ましい。

【0129】

一般式 (II3-9) および (II4-9) 中、Y²⁵ および Y²⁶ は、互いに独立して、炭素原子または窒素原子を表す。一般式 (II3-9) 等中、Y²⁵ および Y²⁶ は同種の原子であることが好ましい。

【0130】

一般式 (II3-7) ~ (II3-9) 中、R⁴⁷ および R⁴⁸ は、互いに独立して、水素原子また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、また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またはシアノ基であることが特に好ましい。一般式 (II3-7) 等中、R⁴⁷ および R⁴⁸ は同種の官能基であることが好ましい。

【0131】

一般式 (II3-7) ~ (II3-9) および (II4-7) ~ (II4-9) 中、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、および R⁴⁶ は、ハロゲン原子、また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 とにおいて「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、またはヘテロアリール基

等があげられる。一般式 (I I₃-7) ~ (I I₃-9) および (I I₄-7) ~ (I 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 (I I₃-7) ~ (I I₃-9) および (I I₄-7) ~ (I 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、また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、全てフッ素原子また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。

【0132】

一般式 (I I₃-7) ~ (I I₃-9) および (I I₄-7) ~ (I 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、また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、また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、また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。

【0133】

一般式 (I I₃-7) ~ (I I₃-9) および (I I₄-7) ~ (I 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 または 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。

【0134】

一般式 (I I₃-7) ~ (I I₃-9) および (I I₄-7) ~ (I 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、およ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、また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 個または 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、または 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、または 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 (I 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。

【0135】

前記 (I I₃-1) ~ (I I₃-6) 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。本発明において用いられる DPP 系ホウ素錯体としては、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。

【0136】

一般式 (6-1) ~ (6-12)、(7-1) ~ (7-12) 中、 $P^5 \sim P^8$ 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、またはジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^8 や (p1) ~ (p3)、(q1) ~ (q3) で挙げられたものと同じものが挙げられる。 $P^5 \sim P^8$ 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、また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、またはフラニル基であることがより好ましく、 C_{1-20} アルキル基または 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} アルキル基または 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。

【0137】

一般式 (6-1) ~ (6-12)、(7-1) ~ (7-12) 中、 $n_5 \sim n_8$ は、互いに独立して、0 ~ 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、 n_5 が 2 または 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。

【0138】

10

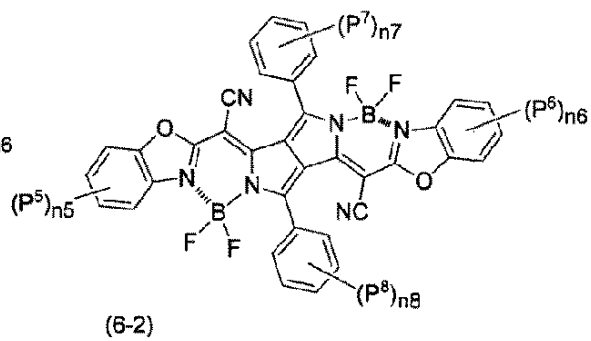
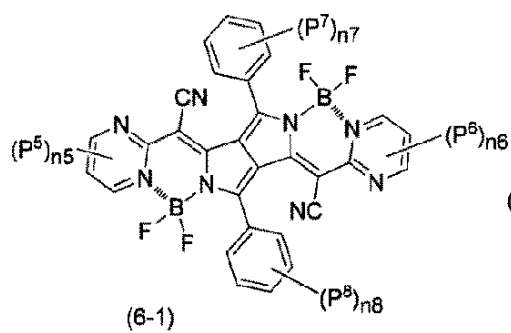
20

30

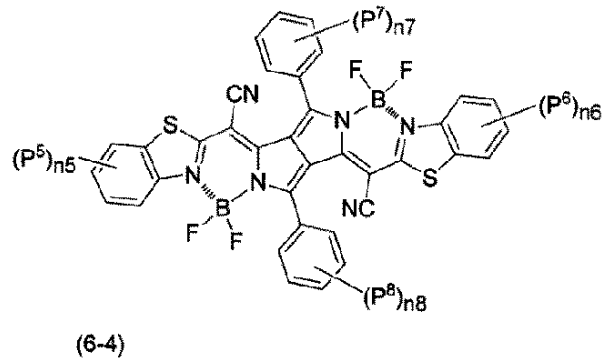
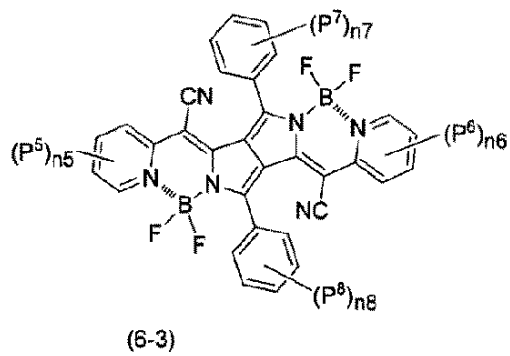
40

50

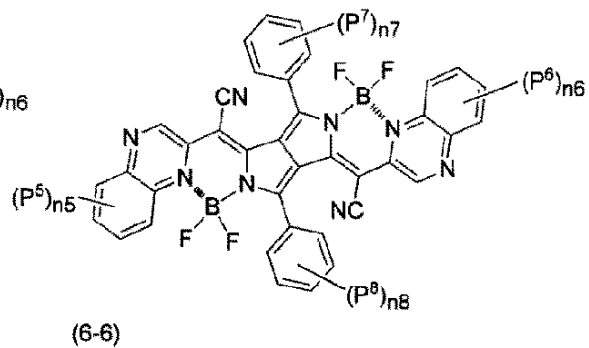
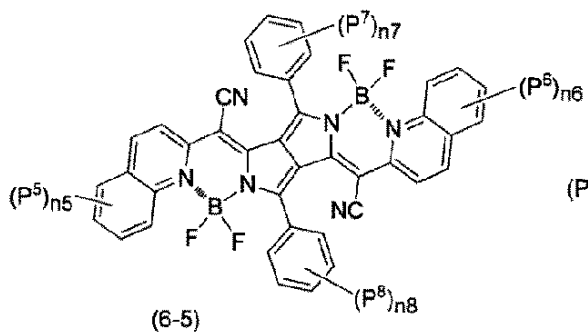
【化 1 6】



10



20



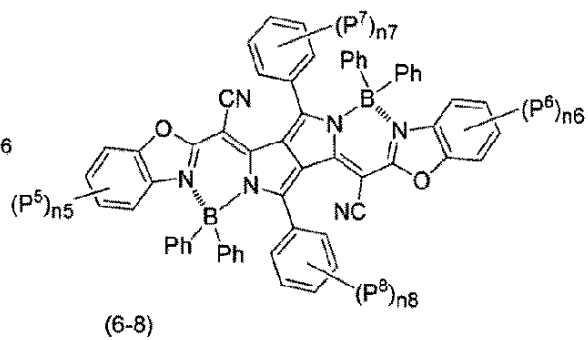
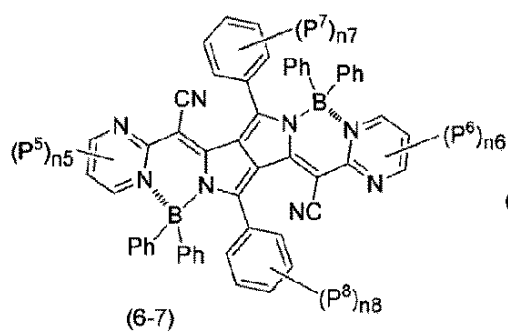
30

【 0 1 3 9 】

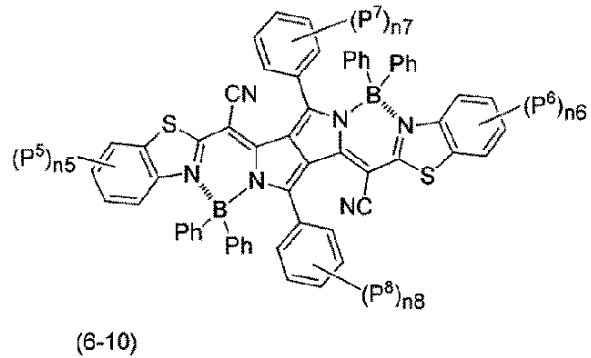
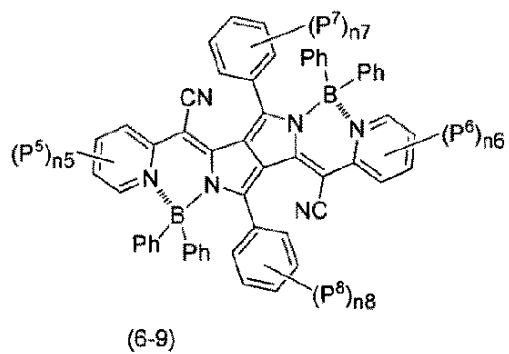
40

50

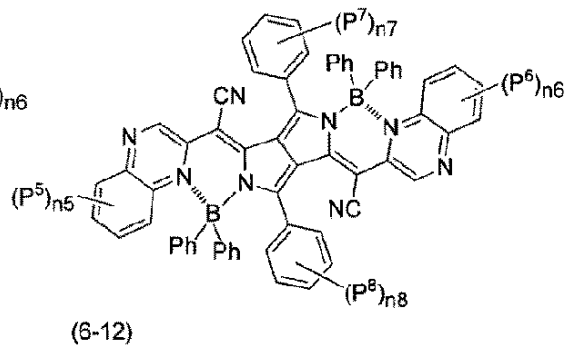
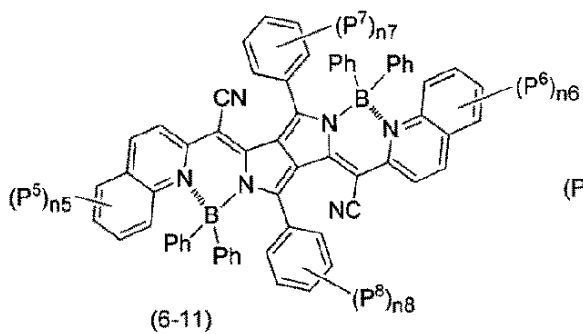
【化 1 7】



10



20



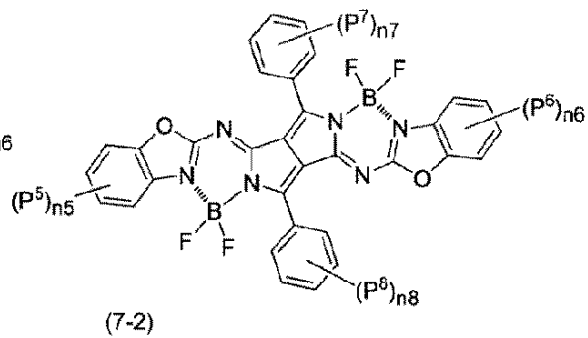
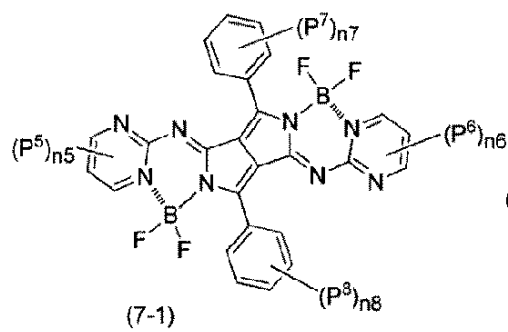
30

【 0 1 4 0 】

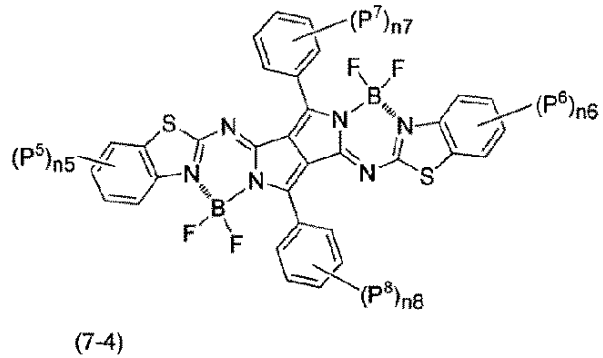
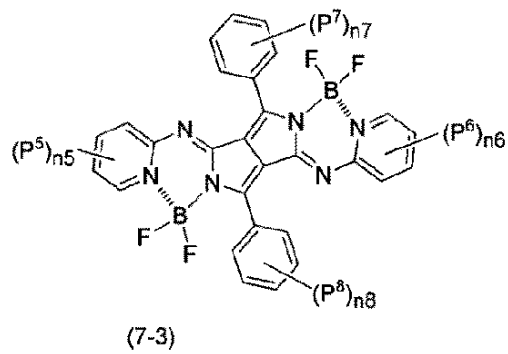
40

50

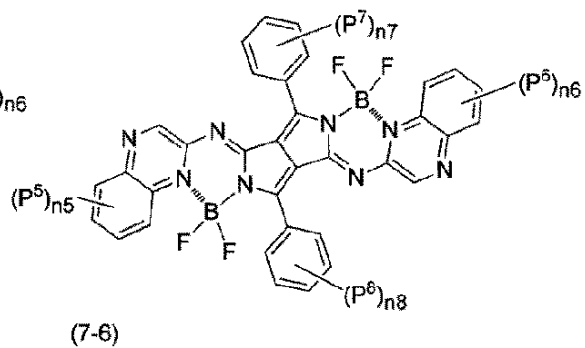
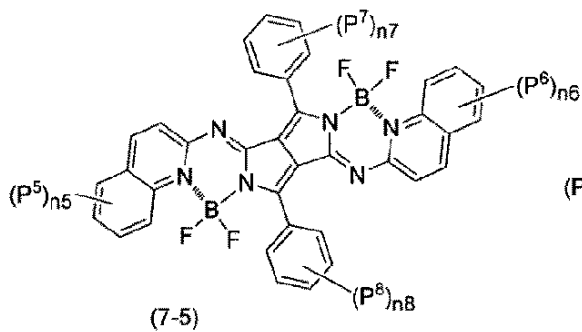
【化 1 8】



10



20



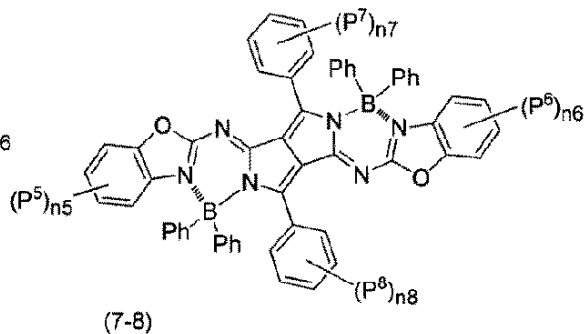
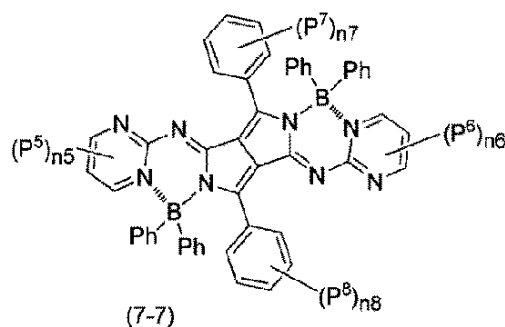
30

【 0 1 4 1】

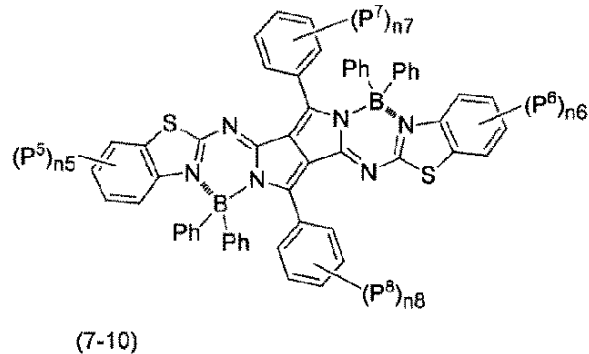
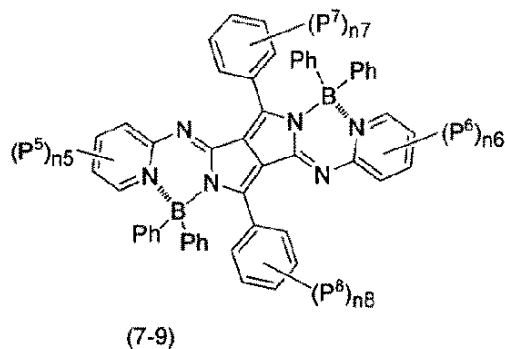
40

50

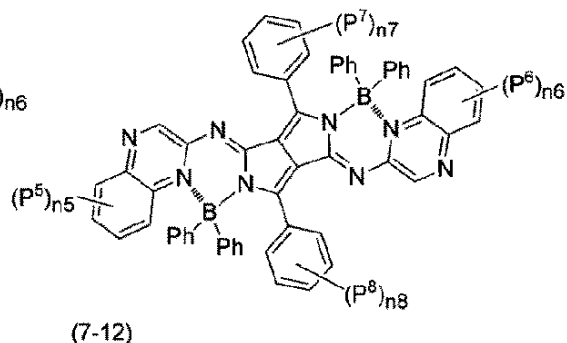
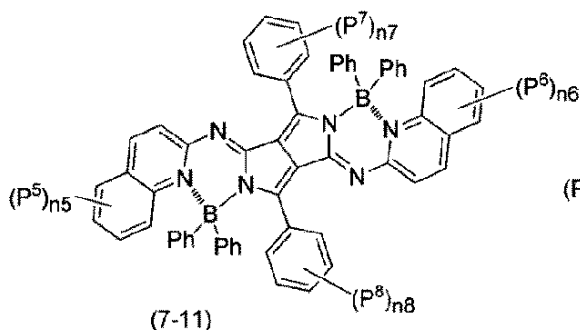
【化 19】



10



20



30

【0142】

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} アルキル基または 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 および P^6 が互いに独立して C_{1-20} アルキル基であり、 n_5 および n_6 が互いに独立して0～2であり、 P^7 および P^8 が互いに独立して C_{1-20} アルコキシ基であり、 n_7 および 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 および P^6 が互いに独立して C_{1-20} アルキル基であり、 n_5 および n_6 が互いに独立して1～2であり、 P^7 および P^8 が互いに独立して C_{1-20} アルコキシ基であり、 n_7 および n_8 が1であるものがさらに好ましい。

40

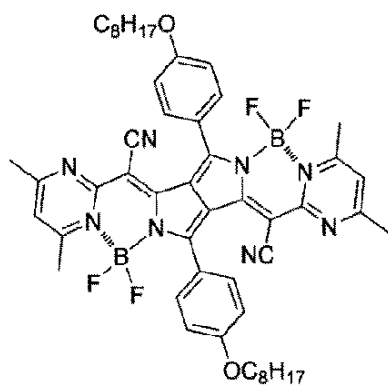
【0143】

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 」は各化合物の溶液中で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。

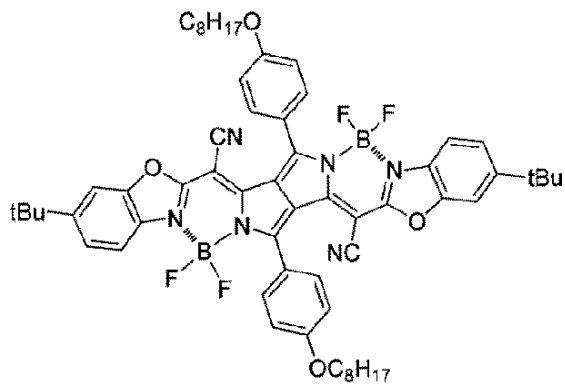
【0144】

50

【化 2 0】

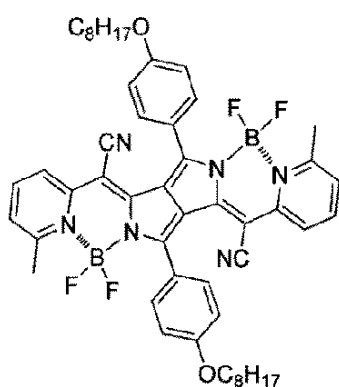


$\lambda = 684\text{nm}$ $E_m = 708\text{nm}$
(6-1-1)

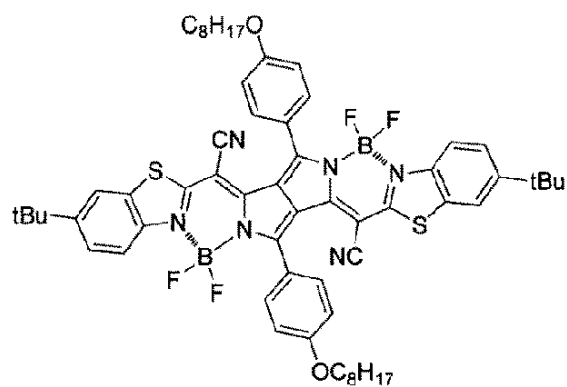


$\lambda = 690\text{nm}$ $E_m = 712\text{nm}$
(6-2-1)

10

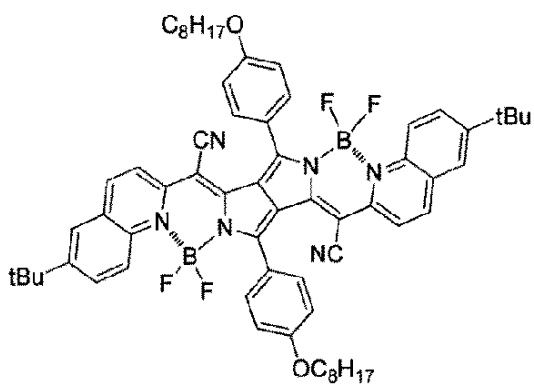


$\lambda = 707\text{nm}$ $E_m = 730\text{nm}$
(6-3-1)

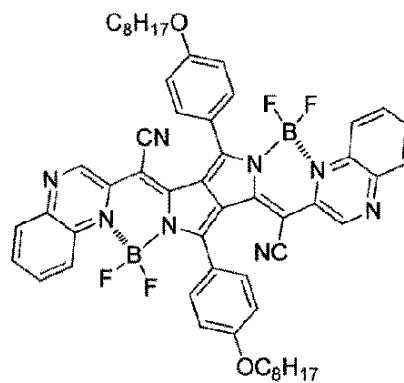


$\lambda = 732\text{nm}$ $E_m = 749\text{nm}$
(6-4-1)

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 4 5】

50

Chemical structure of compound 10, a bis-BODIPY derivative. The structure shows two BODIPY units linked at their 2-positions. Each BODIPY unit has a tert-butyl group at the 3-position and a long-chain alkoxy group (OC₈H₁₇) at the 5-position. The boron atoms are coordinated by two phenyl groups each.

本発明に係る近赤外蛍光材料（Ａ）は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。合成方法の例としては、例えば、Chemistry A European Journal、２００９年、第１５巻、４８５７～４８６４ページに記載の合成方法が挙げられる。

近赤外蛍光材料（Ａ）の含有率は、当該近赤外蛍光材料（Ａ）が熱可塑性樹脂（Ｂ）に混合し得る濃度であれば特に制限されるものではない。しかしながら、蛍光強度とその検出感度の観点から、近赤外蛍光材料（Ａ）の含有率は、近赤外蛍光材料（Ａ）と熱可塑性

樹脂（Ｂ）との合計１００質量％に対して好ましくは０．０００５質量％以上、より好ましくは０．００１質量％以上の範囲であってよく、濃度消光や蛍光の再吸収による検出感度の観点から、好ましくは１質量％以下、より好ましくは０．８質量％以下、さらに好ましくは０．５質量％以下の範囲であってよい。

【０１４８】

本発明において用いられる近赤外蛍光材料は、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、樹脂中での近赤外蛍光材料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。近赤外蛍光材料の濃度が低いことは、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好ましい。

【０１４９】

<ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂（Ｂ）>

本発明に係る樹脂組成物が含有する、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂（Ｂ）は、近赤外蛍光材料とともに、分散相を形成する。

【０１５０】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂（Ｂ）は、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂であれば特に限定されるものではなく、配合させる近赤外蛍光物質の種類、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、公知の樹脂から適宜選択して用いることができる。本発明において用いられる熱可塑性樹脂（Ｂ）は、１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。２種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。さらに、熱可塑性樹脂（Ｂ）は、市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

【０１５１】

本発明において用いられる熱可塑性樹脂（Ｂ）の具体例としては、例えば、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）；ポリカーボネート（ＰＣ）樹脂；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樹脂；ポリアセタール（ＰＯＭ）樹脂；ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース樹脂；シリコーン樹脂；フッ素樹脂等が挙げられる。

【０１５２】

これらの熱可塑性樹脂（Ｂ）の中でも、近赤外蛍光材料の分散性が高いことから、熱可塑性樹脂（Ｂ）は、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）樹脂、ポリカーボネート（ＰＣ）樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、オレフィン樹脂、およびポリアセタール（ＰＯＭ）樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。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、熱可塑性樹脂（Ｂ）としては、ＴＰＵ、ＰＣ、ＰＶＣ、ＰＭＭＡ、ＰＥＴ、ＰＳ、ＰＥ、ＰＰがより好ましく、ＴＰＵ、ＰＣ、ＰＭＭＡ、ＰＳ、ＰＥがさらに好ましい。

【０１５３】

熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有率は、当該近赤外蛍光材料（Ａ）が熱可塑性樹脂（Ｂ）に混合し得る濃度であれば特に制限されるものではない。しかしながら、蛍光強度とその検出感度の観点から、熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有率は、近赤外蛍光材料（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｂ）との合計１００質量％に対して、好ましくは９９質量％以上、より好ましくは９９

・2質量%以上、さらに好ましくは99.5質量%以上の範囲であってよく、そして、好ましくは99.995質量%以下、より好ましくは99.999質量%以下の範囲であってよい。

【0154】

＜樹脂（C）＞

本発明に係る樹脂組成物が含有する樹脂（C）は、熱可塑性樹脂（B）とは異なる樹脂であって、連続相を形成する。

【0155】

樹脂（C）は、熱可塑性樹脂（B）と異なるものであれば特に制限されず、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。上記した近赤外蛍光材料を失活させるポリアミド樹脂や熱硬化性樹脂も、連続相を形成する樹脂（C）として用いることができ、近赤外蛍光の発光効率が高い樹脂組成物を得ることができる。

【0156】

樹脂（C）は、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、樹脂（C）は、市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

【0157】

本発明において用いられる樹脂（C）の具体例としては、例えば、ポリウレタン（PU）樹脂、熱可塑性ポリウレタン（TPU）樹脂等のウレタン樹脂；ポリカーボネート（PC）樹脂；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樹脂；ナイロン（登録商標）等のポリアミド樹脂；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樹脂、ポリエチレン（PE）樹脂、ポリプロピレン（PP）樹脂、ポリブチレン樹脂、シクロオレフィン樹脂等のオレフィン樹脂；ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース樹脂；シリコン樹脂；フッ素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樹脂；メラミン樹脂やユリア樹脂等のアミノ樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。上記エポキシ樹脂は、硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物の形態であってもよい。

【0158】

樹脂（C）は、架橋構造を有する樹脂であってもよい。架橋構造を有する樹脂の例としては、架橋ポリエチレン樹脂、架橋ポリブチレン樹脂等の架橋オレフィン樹脂や、これらのシラン変性物が挙げられる。

【0159】

これらの中でも、近赤外蛍光材料（A）が失活もしくは蛍光強度を向上させる観点から、樹脂（C）は、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、熱硬化性樹脂、および架橋ポリエチレン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。さらに、耐熱性・耐薬品性の観点から、樹脂（C）は、ポリアミド樹脂を含むことがより好ましい。また、絶縁性・耐電圧の観点から、樹脂（C）は熱硬化性樹脂を含むことがより好ましい。

【0160】

本発明に係る樹脂組成物中の樹脂（C）の含有率は、当該近赤外蛍光材料（A）と熱可塑性樹脂（B）を含む粒子（粉体）が樹脂（C）に混合し得る濃度であれば特に制限されるものではない。しかしながら、樹脂（C）が効率よく連続相を形成し、優れた発光効率を得ることができることから、樹脂（C）の含有率が、近赤外蛍光材料（A）と熱可塑性

10

20

30

40

50

樹脂（Ｂ）と樹脂（Ｃ）との合計１００質量％に対して、好ましくは４０質量％以上、より好ましくは５０質量％以上の範囲であってよく、そして、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下の範囲であってよい。

【０１６１】

したがって、本発明に係る樹脂組成物中の近赤外蛍光材料（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｂ）との合計含有率は、近赤外蛍光材料（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｂ）と樹脂（Ｃ）との合計１００質量％に対して、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上の範囲であってよく、そして、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下の範囲であってよい。

【０１６２】

さらに、本発明に係る樹脂組成物中の近赤外蛍光材料（Ａ）の含有率は、近赤外蛍光材料（Ａ）と熱可塑性樹脂（Ｂ）と樹脂（Ｃ）との合計１００質量％に対して、好ましくは０．００００２５質量％以上、より好ましくは０．００００５質量％以上、さらに好ましくは０．０００１％の範囲であってよく、そして、好ましくは０．６質量％以下、より好ましくは０．５質量％以下、さらに好ましくは０．４８質量％以下の範囲であってよい。

【０１６３】

また、成形性や発光効率の観点から、熱可塑性樹脂（Ｂ）と樹脂（Ｃ）との好ましい組み合わせとしては、以下の形態が挙げられる；

- ・熱可塑性樹脂（Ｂ）がポリカーボネート樹脂であり、樹脂（Ｃ）がポリアミド樹脂である形態

- ・熱可塑性樹脂（Ｂ）がポリカーボネート樹脂であり、樹脂（Ｃ）が架橋ポリエチレン樹脂である形態

- ・熱可塑性樹脂（Ｂ）がポリカーボネート樹脂であり、樹脂（Ｃ）がエポキシ樹脂である形態

- ・熱可塑性樹脂（Ｂ）がポリカーボネート樹脂であり、樹脂（Ｃ）が熱可塑性ポリウレタン樹脂である形態

- ・熱可塑性樹脂（Ｂ）がポリメチルメタクリレート樹脂であり、樹脂（Ｃ）が架橋ポリエチレン樹脂である形態

- ・熱可塑性樹脂（Ｂ）がポリスチレン樹脂であり、樹脂（Ｃ）が架橋ポリエチレン樹脂である形態

- ・熱可塑性樹脂（Ｂ）がポリプロピレン樹脂であり、樹脂（Ｃ）がポリエチレン樹脂である形態。

【０１６４】

<樹脂組成物の製造方法>

本発明に係る樹脂組成物の製造方法は、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いが、例えば、以下の方法が挙げられる。

【０１６５】

まず、少なくとも、近赤外蛍光材料（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）を必須の配合成分として上記含有率となるよう配合し、タンブラーまたはヘンシェルミキサー（登録商標）などで均一に混合し、次いで二軸混練押出機などの熔融混練押出機に投入して、熱可塑性樹脂（Ｂ）の熔融温度以上当該温度プラス１００℃までの範囲、例えば１８０℃以上３００℃以下の温度範囲で熔融混練することにより、分散相となる近赤外蛍光材料と熱可塑性樹脂（Ｂ）との混練物を得る。なお、熱可塑性樹脂の熔融温度とは、結晶性樹脂では融点、非晶性樹脂では軟化点（ガラス転移点）をいうものとする（以下、同じ）。混練物は、ストランド状に押出した後に室温で放置するか、５℃以上６０℃以下の温度範囲水に浸漬することによって冷却を行い、切断してペレット状、チップ状等の粒子状とすることができる。その後、必要に応じて得られた粒子の凍結粉碎を行い、所望の大きさを有する粉末状の近赤外蛍光材料（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）を含む粒子（粉体）を得ることができる。

【０１６６】

少なくとも、このようにして得られた近赤外蛍光材料（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）を含む粒子（粉体）と、樹脂（Ｃ）とを上記含有率となるよう配合し、タンブラーまたはヘンシェルミキサー（登録商標）などで均一に混合した後、樹脂混合物を得ることができる。

【０１６７】

その後、樹脂（Ｃ）が熱可塑性樹脂の場合、得られた樹脂混合物を、二軸混練押出機などの熔融混練押出機に投入して、樹脂（Ｃ）の熔融温度以上、熱可塑性樹脂（Ｂ）の熔融温度未満の範囲で熔融混練することにより、本発明の樹脂組成物を得ることができる。さらに、樹脂組成物は、ストランド状に押出した後に室温で放置するか、５℃以上６０℃以下の温度範囲の水に浸漬することによって冷却を行い、切断してペレット状、チップ状等の粒子状とすることができる。続いて、得られた樹脂組成物を熔融成形することで成形体

10

【０１６８】

樹脂（Ｃ）として熱硬化性樹脂を用いる場合、得られた樹脂混合物は、樹脂（Ｃ）がまだプレポリマーないし初期重縮合物の中間的存在であるため、必要に応じて樹脂混合物へ硬化剤を添加して、さらに成形（賦形）してから、加熱工程を行うことで樹脂（Ｃ）が３次元構造を形成し、本発明の樹脂組成物を成形体として得ることができる。当該ポリマー化の際、加熱工程では、室温から熱可塑性樹脂（Ｂ）の熔融温度未満の温度範囲であることが好ましい。

【０１６９】

樹脂（Ｃ）として、架橋ポリオレフィン樹脂等の架橋構造を有する樹脂を含む樹脂組成物を製造する場合、例えば、架橋剤（有機過酸化物）を利用する化学架橋法、電子線やＸ線の照射を利用する活性エネルギー線架橋法、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂（Ｂ）をシラン変性させてから、アルコキシシランの脱水縮合反応を利用する水架橋法などの従来公知の架橋法を採用して常法に従って樹脂組成物を成形体として得ることができる。したがって、架橋前の樹脂（Ｃ）（化学架橋法であればさらに架橋剤）を、近赤外蛍光材料（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）（水架橋法であれば事前にシラン変性させた熱可塑性樹脂（Ｂ））とともに均一に混合した後、得られた樹脂混合物を、樹脂（Ｃ）の熔融温度以上、樹脂（Ｂ）の熔融温度以下の温度の範囲となる条件で、さらに、架橋剤を配合した場合は架橋剤の熱分解温度未満の温度範囲となる条件も追加して、２本ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等の公知の混練装置を用いて混練し、成形する工程と、それぞれの架橋法に応じた架橋工程（例えば、化学架橋法では架橋剤の熱分解温度以上に加熱すること、また、活性エネルギー線架橋法では活性エネルギー線を照射すること、さらに、水架橋法では水雰囲気中へ曝すこと）により、樹脂（Ｃ）として架橋構造を有する樹脂を含む、本発明の樹脂組成物を成形体として得ることができる。

20

30

【０１７０】

本発明に係る樹脂組成物において、近赤外蛍光材料（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）が形成する分散相の径（分散径）は、好ましくは１ｎｍ以上の範囲であってよく、そして好ましくは３００μｍ以下、より好ましくは２００μｍ以下の範囲であってよい。このような範囲とすることにより、本発明に係る樹脂組成物および成形体の発光効率がより向上する。

40

【０１７１】

当該分散相の径は、近赤外蛍光材料（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）を含む粒子の凍結粉碎の条件、樹脂（Ｃ）を混合する際の熔融混練の条件等により制御することができる。また、分散相の径は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【０１７２】

なお、熱可塑性樹脂（Ｂ）と近赤外蛍光材料（Ａ）とを熔融混練することによって近赤外蛍光材料（Ａ）を熱可塑性樹脂（Ｂ）に分散させる場合、近赤外蛍光材料（Ａ）の分解点未満の温度で熔融混練を行った場合でも、熱可塑性樹脂（Ｂ）や近赤外蛍光材料（Ａ）の種類および混練条件によっては、分散不良を起こしたり、近赤外蛍光材料（Ａ）が分解

50

したりするなどの原因によって蛍光を発しないことがある。そして、近赤外蛍光材料（A）が熱可塑性樹脂（B）に分散できるか否かは、近赤外蛍光材料（A）の熱物性等から予測するのは困難である。

【0173】

これに対して、上記一般式（II₁）、一般式（II₂）、一般式（II₃）、または一般式（II₄）で表される化合物は、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂（B）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できる。その理由は明らかではないが、以下のように推察できる。溶融混練等の方法で近赤外蛍光材料（A）を分散させる場合、近赤外蛍光材料（A）が凝集等を起こしてしまうと濃度消光により蛍光の量子収率は低くなることが考えられる。そこで、該蛍光材料が蛍光を効率よく発するためには、熱可塑性樹脂（B）と相溶性が高く、均一に分散させることが望ましい。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。近赤外蛍光材料（A）のSP値と熱可塑性樹脂（B）のSP値との差が小さければ、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、蛍光材料の溶解度、分配係数、比誘電率、分極率等の計算値、または実測値から、熱可塑性樹脂（B）との相溶性を説明できる。また、近赤外蛍光材料（A）と熱可塑性樹脂（B）との相溶性は、熱可塑性樹脂（B）の結晶性によっても異なる場合がある。

10

【0174】

その他にも、熱可塑性樹脂（B）と近赤外蛍光材料（A）との相溶性は、近赤外蛍光材料（A）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、蛍光材料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、または芳香環等の疎水性基を蛍光材料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、ポリウレタン等の極性の高い樹脂に分散させる場合は、近赤外蛍光材料（A）分子がカルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、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。

20

【0175】

熱可塑性樹脂（B）と近赤外蛍光材料（A）との相溶性を高めるためには、近赤外蛍光材料（A）の凝集を抑える必要がある。近赤外蛍光材料（A）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われる。しかし、これらの環の導入により、分子間の相互作用が強くなり、スタッキングを起こしやすく、凝集しやすい傾向にある。上記一般式（II₁）、一般式（II₂）、一般式（II₃）、または一般式（II₄）で表される化合物は、ホウ素原子を中心とした広い共役平面からなる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、熱可塑性樹脂（B）への相溶性が実現できていると推測される。

30

【0176】

本発明において用いられる近赤外蛍光材料（A）は、熱可塑性樹脂（B）と溶融混練して均一に分散・混合させることが可能であり、さらに樹脂（C）を含んで構成される樹脂組成物や当該樹脂組成物から得られる成形体は、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。特に、本発明において用いられる上記一般式（II₁）～（II₄）で表される近赤外蛍光材料（A）が、他の多くの有機近赤外蛍光材料と異なり、熱可塑性樹脂（B）と溶融混練した場合でも高い発光特性を示す理由は明らかではないが、本発明において用いられる近赤外蛍光材料（A）は、広い共役平面からなる堅牢な骨格を有しているため、耐熱性が高く、かつ熱可塑性樹脂（B）への相溶性が優れるためと推察される。また、近赤外蛍光材料（A）をポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂（B）中に内包させる形態で分散相を形成することにより、近赤外蛍光材料（A）の失活が抑制され、様々

40

50

な樹脂を、連続相を形成する樹脂（Ｃ）として用いることができる。かような形態を有する本発明に係る樹脂組成物であれば、ポリアミド樹脂や熱硬化性樹脂などの近赤外蛍光材料（Ａ）を失活させる樹脂であっても、樹脂（Ｃ）として用いることができる。

【０１７７】

本発明に係る樹脂組成物が、２０％以上の高い量子収率（放出された光子数／吸収された光子数）の発光物質を含有する場合には、特に問題にならないが、量子収率が低い発光物質を含有する場合には、本発明に係る樹脂組成物のストークスシフト（極大吸収波長と極大発光波長の差）に対する理解も重要である。

【０１７８】

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ストークスシフトが小さいと、発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、ストークスシフト（極大吸収波長と極大発光波長の差）が１０nm以上のものが好ましく、ストークスシフトが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発光をより高感度で検出することが可能である。

【０１７９】

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、蛍光材料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。

【０１８０】

近赤外蛍光材料（Ａ）を含有する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、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、６６５nm以上がさらに好ましく、６８０nm以上であることが特に好ましい。さらに、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。

【０１８１】

近赤外蛍光材料（Ａ）を含有する本発明に係る樹脂組成物および当該組成物から得られる成形体は、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。

【０１８２】

本発明に係る樹脂組成物および当該組成物から得られる成形体としては、６５０nm以上１５００nm以下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

10

20

30

40

50

光は、水の影響を受けにくい。つまり、650nm以上1500nm以下の範囲内の光は、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以上1500nm以下の範囲にある場合、本発明に係る樹脂組成物および当該組成物から得られる成形体は、650nm以上1500nm以下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。

【0183】

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、上記樹脂成分および近赤外蛍光材料（A）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。

【0184】

<成形体>

本発明に係る樹脂組成物を成形することにより、発光検出が可能な成形体を得られる。すなわち、本発明の他の一形態によれば、本発明に係る樹脂組成物から得られる成形体を提供する。

【0185】

成形方法は、特に限定されず、キャストイング（注型法）、金型を用いた射出成形、圧縮成形、およびTダイ等による押し出し成形、ブロー成形等が挙げられる。

【0186】

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と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、近赤外蛍光材料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材料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。

【0187】

発光検出は、市販されている蛍光または燐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。蛍光または燐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。

【0188】

近赤外蛍光材料（A）を含有する本発明に係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、従来と比べて高感度に検出可能な近赤外蛍光を発する。よって、当該成形体は、特に、少なくとも一部を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。

【0189】

近赤外蛍光材料（A）を含有する本発明に係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。

【0190】

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、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。

【0191】

＜検出方法、検出装置、確認システム＞

本発明の検出方法は、上記の成形体に向かって近赤外光線を照射する工程と、前記成形体が発する近赤外発光を検出する装置により検出する工程とを有する。

【0192】

また、本発明の検出装置は、前記成形体に向かって近赤外光線を照射する手段と、前記成形体が発する近赤外発光を検出する手段とを有する。

【0193】

前記成形体に向かって近赤外光線を照射する手段としては、発光検出に用いる励起光を照射できる光源であれば、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。照射する光源の波長としては、成形体に含まれる近赤外蛍光色素を励起可能な波長であればよく、一般的には近赤外光と呼ばれる波長であれば特に問題ないが、例えば、650nm以上が好ましく、700nm以上がより好ましく、そして2500nm以下が好ましく、1100nm以下がより好ましい。

【0194】

成形体への近赤外光線の照射は、常法であれば特に制限されないが、例えば、1または複数の光源を成形体の鉛直方向上方または下方から照射してもよいし、斜め方向から照射してもよいし、成形体に対してそれぞれ異なる方向から照射してもよい。成形体に対して光源と後述する近赤外発光の検出装置とを略同一位置に配置する場合には、光源としてリング照明やライン照明を用いることが好ましい。

【0195】

近赤外発光を検出する手段としては、一般的に市販されている近赤外発光の検出装置でよく、特に限定されるものではないが、例えば、CCD (Charge Coupled Device) やCMOS (Complementary MOS) などの撮像素子を用いたデジタルカメラなどの撮像装置や分光器、光電子増倍管、PbS検出器、フォトダイオードなどの検出装置を用いることができる。撮像装置として、エリアカメラであってもよく、ラインカメラを用いることもできる。近赤外発光を検出する手段として、例えば、フォトダイオードのような撮像装置以外の検出器を用いた場合には、検出器からの電気信号をヘッドアンプ等の信号増幅部を実装した回路基板上で増幅させ、増幅後の電気信号の出力値により発光の有無を検出することができる。

【0196】

さらに、近赤外発光検出の有無を解析する手段を具備することにより、発光情報に基づき、本発明の成形品の有無を判定することができる。当該解析手段としては、一般的に市販されているものでよく、特に限定されるものではないが、例えば、画像解析ソフトがインストールされたパーソナルコンピュータや画像処理アルゴリズムを実現可能なハードウェア（例えば、マイコン、PLC (プログラマブルコントローラ)、FPGA (Field-Programmable Gate Array) など) などを用いることができる。

【0197】

本発明の位置確認システムは、本発明の検出装置に加え、さらに撮影した画像を映し出すモニタとを具備する。本発明の成形体が医療用具であれば、医療用具位置確認システムとして用いることができ、手術等により体内に挿入したり留置したりする医療用具の位置を視認することができる。

【実施例】

【0198】

本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明

10

20

30

40

50

の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。下記の実施例において、「%」「部」の表記を用いるが、特に断りがない限り「質量%」「質量部」を表す。

【0199】

(近赤外蛍光材料(A)の準備)

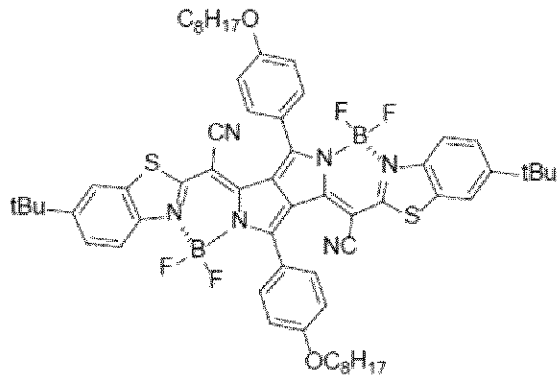
近赤外蛍光材料1~3(下記式の色素1~3)は、Chemistry A European Journal、2009年、第15巻、4857~4864ページを参照して合成した。

【0200】

色素1(上記化学式6-4-1の化合物)

【0201】

【化22】

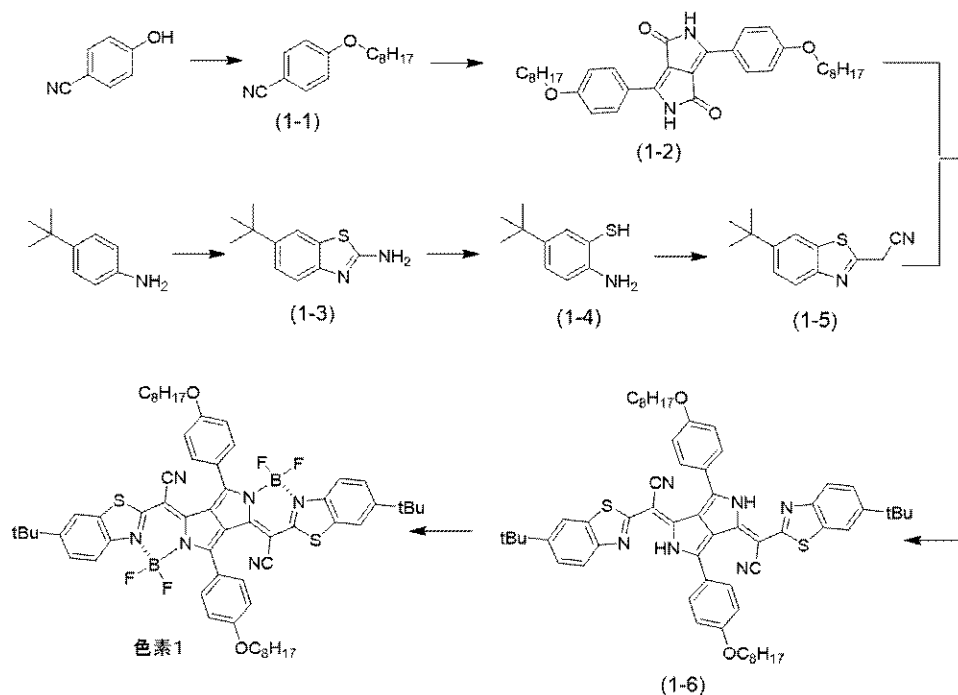


【0202】

色素1の合成例

【0203】

【化23】



【0204】

<色素1の合成>

色素1は、Organic Letters、2012年、第4巻、2670~2673ページ、および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。

【0205】

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)、および1-ブromoオクタン (48 g、249 mmol) を入れ、終夜加熱還流した。無機塩を濾過後、アセトンを減圧除去した。得られた残渣に酢酸エチルを加え、有機層を水およ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濾別し、溶媒を減圧除去後、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 (1-1) の無色透明液体を得た (収量: 45.2 g、収率: 92%)。

【0206】

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) を入れた後、さらに先に合成した化合物 (1-1) (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、加熱還流した。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、得られた粘性の高い反応液を酢酸: メタノール: 水 = 1: 1: 1 (体積比) の溶液に入れ、加熱還流を数分行ったところ、赤い固体が析出した。当該固体を濾別し、加熱したメタノールおよび水で洗浄することによって、3, 6-(4-オクチルオキシフェニル) ピロロ [3, 4-c] ピロール-1, 4 (2H, 5H) -ジオン (1-2) の赤色固体を得た (収量: 5.6 g、収率: 32%)。

【0207】

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)、および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15℃以下で3.5時間攪拌した。反応液を28%アンモニア水 (150 mL) に入れ、しばらく攪拌し、析出した固体を濾別後、当該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除去後、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 (1-3) を淡黄色固体として得た (収量: 10.32 g、収率: 69%)。

【0208】

次に、水冷下、1 L 容四口フラスコに、水酸化カリウム (75.4 g、1340 mmol)、および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 (1-3) (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濾別し、水洗後、減圧乾燥した。その後、当該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 (1-4) の白色固体を得た (収量: 2.39 g、収率: 35%)。

【0209】

さらに、100 mL 容三口フラスコに、酢酸 (872 mg、14.5 mmol)、およびアセトニトリル (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、マロニトリル (2.4 g、36.3 mmol)、および化合物 (1-4) (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、有機層を水およ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濾別し、溶媒を減圧除去後、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 (1-5) の淡黄色固体を得た (収

10

20

30

40

50

量：1.98 g、収率：65%）。

【0210】

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（1-5）（1.77 g、7.68 mmol）、および脱水トルエン（68 mL）を加え、加熱還流した。加熱還流下、塩化ホスホリル（2.56 mL、27.4 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）およ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）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（1-6）の緑色固体を得た（収量：1.56 g、収率：46%）。

【0211】

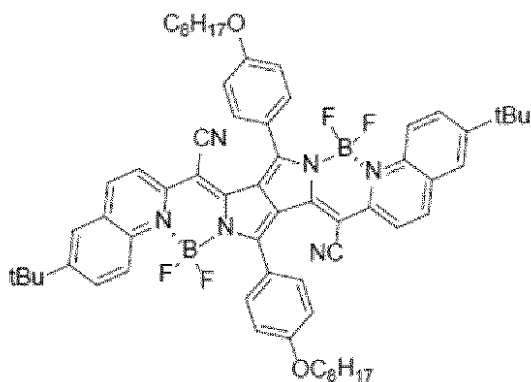
最後に、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに、前駆体（1-6）（1.52 g、1.57 mmol）、トルエン（45 mL）、トリエチルアミン（4.35 mL、31.4 mmol）、および三フッ化ボウ素ジエチルエーテル錯体（7.88 mL、62.7 mmol）を加え、1時間加熱還流した。反応液を氷冷し、析出した固体を濾別し、当該固体を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、50%メタノール水溶液、およびメタノールで洗浄し、減圧乾燥させた。得られた残渣をトルエンに溶解し、メタノールを加えて沈殿させることにより、色素1の濃緑色固体を得た（収量：1.25 g、収率：75%）。

【0212】

色素2（上記化学式6-5-1の化合物）

【0213】

【化24】



【0214】

色素2の合成例

【0215】

10

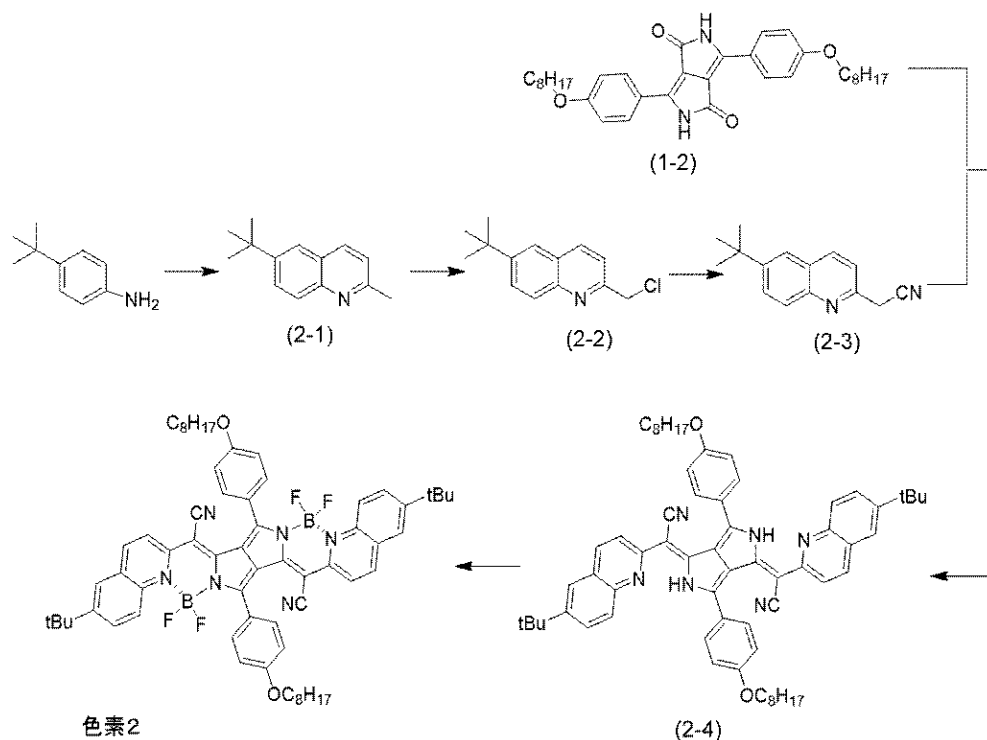
20

30

40

50

【化 2 5】



10

20

【0 2 1 6】

<色素2の合成>

色素2は、Organic Letters、2012年、第4巻、2670～2673ページ、およびChemistry A European Journal、2009年、第15巻、4857～4864ページを参照して、以下のように行った。

【0 2 1 7】

300mL容三口フラスコに、4-tert-ブチルアニリン（29.8g、0.2mol）、および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、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パノールを加えて2時間還流した。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（80mL）で3回抽出した。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（2-1）の黄色液体を得た（収量16.2g、収率41%）。

30

【0 2 1 8】

次に、200mL容二口フラスコに、化合物（2-1）（16.0g、80mmol）、およびクロロホルム（50mL）を入れて攪拌し、トリクロロイソシアヌル酸（6.52g、28mmol）を分割しながら加えた。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1mol/Lの硫酸で3回抽出した。水層を合わせて、炭酸ナトリウム水溶液でpH3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（2-2）の淡黄色結晶を得た（収量4.8g、収率25.7%）。

40

【0 2 1 9】

さらに、100mL容三口フラスコに、化合物（c-2）（4.7g、20mmol）、シアン化ナトリウム（1.47g、30mmol）、少量のヨウ化ナトリウム、および

50

DMF (50 mL) を入れ、60℃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-butylキノリン-2-イル)アセトニトリル (2-3) の白色結晶を得た (収量 1.9 g、収率 42.4%)。

【0220】

続いて、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに、色素1の合成で用いた化合物 (1-2) (2.18 g、4.0 mmol)、化合物 (2-3) (1.9 g、8.5 mmol)、および脱水トルエン (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) およ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 (1-4) の緑色固体を得た (収量: 1.84 g、収率: 48%)。

【0221】

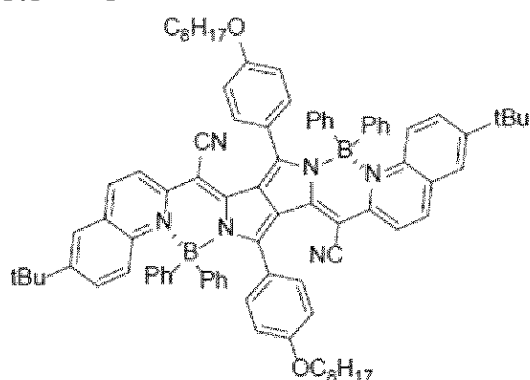
最後に、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに、前駆体 (2-4) (1.72 g、1.8 mmol)、トルエン (45 mL)、トリエチルアミン (4.35 mL、31.4 mmol)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (7.88 mL、62.7 mmol) を加え、1時間加熱還流した。反応液を氷冷し、析出した固体を濾別後、当該固体を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、50%メタノール水溶液及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥させた。得られた残渣をトルエンに溶解し、メタノールを加えて、沈殿させることにより、色素2の濃緑色固体を得た (収量: 1.10 g、収率: 58%)。

【0222】

色素3 (上記化学式 6-11-1 の化合物)

【0223】

【化26】



【0224】

<色素3の合成>

色素3は、色素2の合成で用いた前駆体2-4を用いた。アルゴン気流下、100 mL 容二口フラスコに、前駆体 (2-4) (630 mg、0.65 mmol)、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (258 mg、2.0 mmol)、およびジクロロメタン (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 = 100/10) で精製し、色素3の茶色固体を得た (収量: 186 mg、収率: 22%)。

【0225】

(製造例1～9)

・分散相用樹脂組成物の調製

下記表1に記載の配合量で近赤外蛍光材料(A)および熱可塑性樹脂(B)をタンブラーで予備混合した後、表1に記載の設定温度で、30mmφの二軸ベント式押出機内で熔融混練した。得られた混練物を冷却した後、ペレタイザーによりペレット化を行い、製造例1～8(ペレット(1)～(8))のペレットを製造した。

【0226】

なお、熱可塑性樹脂(B)として以下のものを使用した。また、表1中の数値は質量部基準である：

・B1：ポリカーボネート樹脂(住化ポリカーボネート株式会社製、SDポリカ(商標)301-4)

・B2：ポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂(三菱ケミカル株式会社製、アクリペット(商標)VH001)

・B3：ポリスチレン樹脂(DIC株式会社製、ディックスチレン CR-4500)

・B4：ポリプロピレン樹脂(株式会社プライムポリマー製、プライムポリプロ(登録商標)J106G)。

【0227】

・分散相用樹脂組成物の粉碎

次いで、上記で得られたペレット(1)～(8)を日本分析工業株式会社製、冷凍粉碎機JFC-2000を用いて粉碎した。すなわち、ステンレス製容器にペレットとタングステン鋼球とを入れ、蓋をし、液体窒素で予備冷却10分、粉碎時間15分、往復動回数1200回/分の条件で凍結粉碎を行い、粉末を得た。次いで、粉末をエタノールに分散させ、得られた分散液を捕捉粒子径(300μm)の決まったフィルターを用いて加圧濾過し、表1に記載の平均粒子径を有する粉体(1)～(8)を得た。

【0228】

別途、ペレット(1)を、同様の冷凍粉碎機を用いて、液体窒素で予備冷却5分、粉碎時間8分、往復動回数1200回/分の条件で凍結粉碎を行い、粉末を得た。次いで、粉末をエタノールに分散させ、得られた分散液を捕捉粒子径(500μm)の決まったフィルターを用いて加圧濾過し、表2に記載の平均粒子径を有する、粉体(9)を得た。なお、下記(粉碎物の平均粒子径の測定)に記載の方法により測定した粉体(9)の最大粒子径は、324μmであった。

【0229】

(粉碎物の平均粒子径の測定)

得られた粉体を、ソルミックス(登録商標)A-7(日本アルコール販売株式会社製)を用いて、画像解析粒度分布計(ジャスコインタナショナル株式会社製：IF-3200)により、体積平均粒子径を求めた。粉体(9)については、最大粒子径(累積100%)も求めた。

【0230】

(発光評価)

得られた粉体(1)～(9)の発光評価を、以下の方法により行った。

【0231】

カメラ：オムロンセンテック株式会社製、STC-MBCM200U3V-NIR

光源ユニット：レボックス株式会社製、SPL-CC基板に波長720～850nmのランプを設置

光源と試料(52×76mmのガラス板上に粉体0.5gを平らに置いた)との距離を20cmとし、試料を水平に置き、垂直な位置のカメラから距離30cmで試料を設置して、カメラの撮像状態を以下の基準に基づいて、目視で評価した：

A・・・非常に鮮明

B・・・鮮明

10

20

30

40

50

C・・・発光確認

×・・・発光未確認（発光しなかった）。

【0232】

粉体（1）～（9）の構成および評価結果を下記表1に示す。なお、表1中の空欄は、その材料を使用していないことを示す。

【0233】

【表1】

		製造例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ペレットNo.		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(c1)
色 素	色素1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.010	0.001			0.005
	色素2							0.005		
	色素3								0.005	
	色素4									
樹 脂	A1	99.995				99.990	99.999	99.995	99.995	99.995
	A2		99.995							
	A3			99.995						
	A4				99.995					
設定温度(℃)		300	220	200	200	300	300	300	300	300
粉体No.		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(c1)
発光評価		A	A	A	B	A	C	A	A	A
体積平均粒子径(μm)		49	27	19	32	51	51	49	49	152

【0234】

（実施例1：製造例1（色素内包PC）の島とポリアミドの海）

製造例1で得られた粉体（1）20質量部と、樹脂（C）としてポリアミド樹脂（Arkema社製、PEBAX（登録商標）4033SA01）80質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機（設定温度200℃）内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物（1）を製造した。得られた樹脂組成物（1）を、Tダイを取り付けた押出機（設定温度220℃）で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（1）を作製した。

【0235】

（実施例2：製造例1（色素内包PC）の島と架橋ポリエチレンの海）

製造例1で得られた粉体（1）20質量部と、樹脂（C）としてポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン株式会社製、ノバテック（商標）LLUJ580、直鎖状低密度ポリエチレン）78質量部と、架橋剤（日油株式会社製、パーヘキサ（登録商標）25B-40、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン）2質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、125℃環境下にて2本ロールで混練して樹脂組成物（2）を得た。その後、200℃、2分間、10MPaで加熱プレスし、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（2）を作製した。

【0236】

（実施例3：（製造例2（色素内包PMMA）の島と架橋ポリエチレンの海）

製造例2で得られた粉体（2）20質量部と、樹脂（C）としてポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン株式会社製、ノバテック（商標）LLUJ580、直鎖状低密度ポリエチレン）78質量部と、架橋剤（日油株式会社製、パーヘキサ（登録商標）25B-40、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン）2質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、125℃環境下にて2本ロールで混練して樹脂組成物（3）を得た。その後、200℃、2分間、10MPaで加熱プレスし、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（3）を作製した。

【0237】

（実施例4：製造例3（色素内包PS）の島と架橋ポリエチレンの海）

製造例3で得られた粉体（3）20質量部と、樹脂（C）としてポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン株式会社製、ノバテック（商標）LLUJ580、直鎖状低密度ポリエ

チレン) 78質量部と、架橋剤(日油株式会社製、パーヘキサ(登録商標) 25B-40、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ト-ブチルパーオキシ)ヘキサン) 2質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、125℃環境下にて2本ロールで混練して樹脂組成物(4)を得た。その後、200℃、2分間、10MPaで加熱プレスし、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル(4)を作製した。

【0238】

(実施例5:製造例1(色素内包PC)の島とエポキシ樹脂の海)

製造例1で得られた粉体(1) 20質量部と、エポキシ樹脂組成物(DIC株式会社製、エピクロン(登録商標) 850 100質量部に対し、硬化剤(DIC株式会社製、エピクロン(登録商標) B-5001) 90質量部を混合したもの) 80質量部と、を攪拌機で攪拌・混合した後、減圧脱泡を行い、樹脂組成物(5)を得た。次に、成型型に、得られた樹脂組成物(5)を注入した後、120℃で1時間加熱硬化して、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル(5)を作製した。

10

【0239】

(実施例6:製造例4(色素内包PP)の島とポリエチレン樹脂の海)

製造例4で得られた粉体(4) 20質量部と、樹脂(C)としてポリエチレン樹脂(日本ポリエチレン株式会社製、ノバテック(商標) LL UJ580、直鎖状低密度ポリエチレン) 80質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機(設定温度140℃)内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物(6)を製造した。得られた樹脂組成物(6)を、Tダイを取り付けた押出機(設定温度140℃)で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル(6)を作製した。

20

【0240】

(実施例7:製造例1(色素内包PC)の島とTPU樹脂の海)

製造例1で得られた粉体(1) 20質量部と、樹脂(C)として熱可塑性ポリウレタン樹脂(Lubrizol社製、Tecoflex EG65D) 80質量部とをタンブラーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機(設定温度190℃)内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物(7)を製造した。得られた樹脂組成物(7)を、Tダイを取り付けた押出機(設定温度200℃)で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル(7)を作製した。

30

【0241】

(実施例8:製造例5(色素内包PC)の島とポリアミドの海)

製造例5で得られた粉体(5) 20質量部と、樹脂(C)としてポリアミド樹脂(Arkema社製、PEBAX(登録商標) 4033SA01) 80質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機(設定温度200℃)内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物(8)を製造した。得られた樹脂組成物(8)を、Tダイを取り付けた押出機(設定温度220℃)で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル(8)を作製した。

【0242】

(実施例9:製造例6(色素内包PC)の島とポリアミドの海)

製造例6で得られた粉体(6) 20質量部と、樹脂(C)としてポリアミド樹脂(Arkema社製、PEBAX(登録商標) 4033SA01) 80質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機(設定温度200℃)内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物(9)を製造した。得られた樹脂組成物(9)を、Tダイを取り付けた押出機(設定温度220℃)で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル(9)を作製した。

40

【0243】

(実施例10:製造例7(色素内包PC)の島とポリアミドの海)

製造例7で得られた粉体(7) 20質量部と、樹脂(C)としてポリアミド樹脂(Arkema社製、PEBAX(登録商標) 4033SA01) 80質量部と、をタンブラー

50

ーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機（設定温度200℃）内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物（10）を製造した。得られた樹脂組成物（10）を、Tダイを取り付けた押出機（設定温度220℃）で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（10）を作製した。

【0244】

（実施例11：製造例8（色素内包PC）の島とポリアミドの海）

製造例8で得られた粉体（8）20質量部と、樹脂（C）としてポリアミド樹脂（Arkema社製、PEBAX（登録商標）4033SA01）80質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機（設定温度200℃）内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物（11）を製造した。得られた樹脂組成物（11）を、Tダイを取り付けた押出機（設定温度220℃）で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（11）を作製した。

10

【0245】

（実施例12：製造例9（色素内包PC粗大物）の島とポリアミドの海）

製造例9で得られた粉体（9）20質量部と、樹脂（C）としてポリアミド樹脂（Arkema社製、PEBAX（登録商標）4033SA01）80質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機（設定温度200℃）内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物（12）を製造した。得られた樹脂組成物（12）を、Tダイを取り付けた押出機（設定温度220℃）で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（12）を作製した。

20

【0246】

（比較例1：色素の島とポリアミドの海）

合成例1で得られた近赤外蛍光材料（色素1）0.001質量部と、ポリアミド樹脂（Arkema社製、PEBAX（登録商標）4033SA01）99.995質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、30mmφの二軸ベント式押出機（設定温度200℃）内で熔融混練し、その後、ペレット化して樹脂組成物（c2）を製造した。得られた樹脂組成物（c2）を、Tダイを取り付けた押出機（設定温度220℃）で成形し、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（c1）を作製した。

【0247】

（比較例2：色素の島と架橋ポリエチレンの海）

合成例1で得られた近赤外蛍光材料（色素1）0.001質量部と、ポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン株式会社製、ノバテック（商標）LLUJ580）97.495質量部と、架橋剤（日油株式会社製、パーヘキサ（登録商標）25B-40（2,5-ジメチル-2,5-ジ（テブチルパーオキシ）ヘキサン）2.500質量部と、をタンブラーで攪拌・混合した後、125℃環境下にて2本ロールで混練して樹脂組成物（c2）を得た。得られた樹脂組成物（c2）を、200℃、2分間、10MPaで加熱プレスし、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（c2）を作製した。

30

【0248】

（比較例3：色素の島とエポキシ樹脂の海）

合成例1で得られた近赤外蛍光材料（色素1）0.001質量部と、エポキシ樹脂組成物（DIC株式会社製、エピクロン（登録商標）850 100質量部に対し、硬化剤（DIC株式会社製、エピクロン（登録商標）B-5001）99.995質量部を攪拌機で攪拌・混合した後、減圧脱泡を行い、樹脂組成物（c3）を得た。次に、成型型に、得られた樹脂組成物（c3）を注入した後、120℃で1時間加熱硬化して、長さ127mm×幅12.7mm×厚さ1mmのシートサンプル（c3）を作製した。

40

【0249】

〔評価〕

（分散相の径）

得られたシートサンプル（1）～（12）、および比較用シートサンプル（c1）～（c3）の分散相の平均径を以下の方法で評価した。

50

【0250】

すなわち、シートサンプル（1）～（12）、比較用シートサンプル（c1）～（c3）を表面から垂直方向に切断し、露出した切断面を研磨処理して平滑とした後、デジタルマイクロスコープ（株式会社キーエンス製：VHX-7000）により観察して画像を撮影した。次に、倍率（200倍）にて、重複しない任意の50個の分散相（海島構造の島部分）を選出して、円相当径として測定し、その粒度分布を求めた。平均径はその数平均として算出した。

【0251】

（発光効率）

得られたシートサンプル（1）～（12）、および比較用シートサンプル（c1）～（c3）の発光効率を以下の方法で評価した：

カメラ：センテック株式会社製、STC-MBCM200U3V-NIR

光源ユニット：レボックス株式会社製、SPL-CC基板に720～850nmのランプを暗室内に設置

光源とシートサンプルとの距離20cmとし、シートサンプルを水平に置き、垂直な位置のカメラから距離30cmで試料を設置して、カメラで撮像した（図1参照）。得られた画像を、画像処理ソフト「Image」にて0段～255段までの256段階に処理して評価した。発光しない場合を0段とし、画像中の最も高い段数をそのシートの発光効率とした。段数が高いほど発光効率が高いことを表す。

【0252】

評価結果を下記表2に示す。なお、下記表2の「分散相の平均径」の項において、「確認できず」とは、分散相が確認できなかったことを示す。

【0253】

【表2】

	シートサンプル No.	分散相の平均径 (μm)	発光効率 (段数)
実施例1	(1)	52	98
実施例2	(2)	49	88
実施例3	(3)	27	87
実施例4	(4)	19	82
実施例5	(5)	49	96
実施例6	(6)	48	54
実施例7	(7)	83	52
実施例8	(8)	125	49
実施例9	(9)	50	46
実施例10	(10)	49	101
実施例11	(11)	49	96
実施例12	(12)	150	32
比較例1	(c1)	確認できず	11
比較例2	(c2)	確認できず	5
比較例3	(c3)	確認できず	8

【0254】

上記表2から明らかなように、実施例1～12の樹脂組成物は、比較例1～3の樹脂組成物と比較して、優れた発光効率を示すことが分かった。

【符号の説明】

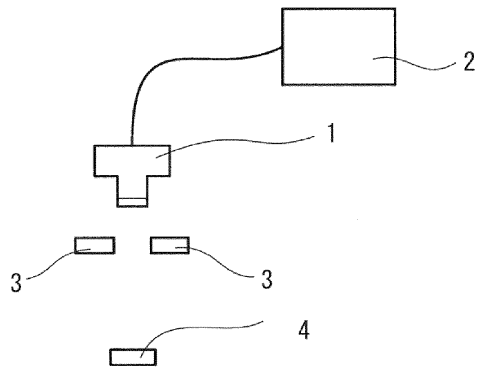
【0255】

- 1 カメラ、
- 2 解析装置、

- 3 光源ユニット、
4 試料（シートサンプル）。

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 豊村 恭一

東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C株式会社内

審査官 岡部 佐知子

(56)参考文献 特開2000-119448 (JP, A)

特表2019-510120 (JP, A)

国際公開第2017/164155 (WO, A1)

特表2003-532897 (JP, A)

国際公開第2015/056779 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 101/00

C08K 5/55

A61K 49/00

Caplus/REGISTRY (STN)