

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/132596 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08K 5/55 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/079321
- (22) 国際出願日: 2015年10月16日(16.10.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-030084 2015年2月18日(18.02.2015) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP). 国立大学法人高知大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOCHI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7808520 高知県高知市曙町二丁目5番1号 Kochi (JP).
- (72) 発明者: 櫻井 直人(SAKURAI Naoto); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 池田 竹雄(IKEDA Takeo); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 桜井 美弥(SAKURAI Yoshinobu); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 渡辺 泰之(WATANABE Yasuyuki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 佐藤 隆幸(SATO Takayuki); 〒7808520 高知県高知市曙

町二丁目5番1号 国立大学法人高知大学内 Kochi (JP).

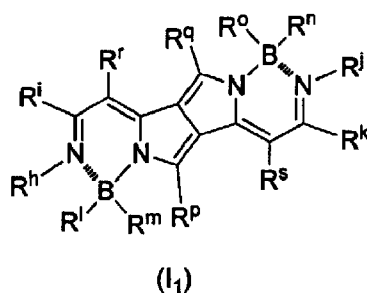
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び成形体



明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外蛍光を発する樹脂組成物、及び当該樹脂組成物を加工して得られる成形体に関する。

背景技術

[0002] 近赤外蛍光色素は、様々な製品の識別、偽造防止を中心とした工業製品に利用されており、近年は、生体イメージング用プローブや検査薬等の医療用途にも利用されている。近赤外波長領域の特徴として、ヒトの肉眼では目視できないこと、生体への影響が少ないこと、皮膚などの生体透過性が高いこと等が知られている。医療用具自体に近赤外蛍光色素を含有させることにより、このような特徴を利用することができる。例えば、シャントチューブ等の医療用具に近赤外蛍光色素を含有させることにより、生体外から近赤外光を照射することによって生体内に埋め込まれた医療用具の位置を確認するシステムが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0003] 皮下などに埋め込まれている医療用インプラントを可視化するためには、皮膚透過性の高い近赤外光での励起が必要であり、さらに当該医療用インプラントから発せられる蛍光も皮膚透過性の高い近赤外領域である必要がある。すなわち、通常、視認性を確保するためには、医療用インプラントに含有されている近赤外蛍光色素自身が近赤外領域で強く光を吸収しなくてはならず、加えて強い蛍光を発する必要がある。このため、医療用インプラントの原料とされる樹脂組成物に含まれる近赤外蛍光色素としては、樹脂中において極大吸収波長が近赤外領域にあることが好ましい。

[0004] 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。

[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、又はスクアレイン色素にポリエステル反応性基を導入した反応性基含有近赤外蛍光色素をPET（ポリエチレンテレフタレート）中に共重合させた近赤外蛍光樹脂が開示されている。

[0006] 一方で、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ロメテン（又はその誘導体）が複合体を形成したボロンジピロ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、溶媒と共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BODI

P Y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。

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

- [0007] 特許文献1：特開2012-115535号公報
特許文献2：特開2003-176289号公報
特許文献3：特許第5177427号公報
特許文献4：特開2013-060399号公報
特許文献5：米国特許出願公開第2013/0249137号明細書
特許文献6：米国特許出願公開第2013/0252000号明細書
特許文献7：特開2011-241160号公報
特許文献8：特許第5380019号公報
特許文献9：特開2010-090313号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：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。
非特許文献2：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。

発明の概要

[0009] 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。

一方で、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色素は、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。

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、及び特許文献7には、そもそも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及び特許文献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。

[0010] さらに、特許文献2や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、樹脂と色素を溶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溶融混練を行った場合でも、樹脂や色素の種類及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うなどの原因によって蛍光を発しないことがある。したがって、前記記載の色素を溶融混練で熱可塑性樹脂等に分散させようとした場合、分解せずに混練出来るか否か、また樹脂組成物及び成形体が効率よく近赤外光を発するか否かは、色素の物性等から予測するの

は困難である。

[0011] 本発明の目的は、近赤外蛍光を発し、発光量子収率が高く、さらに熔融混練による製造に適した樹脂組成物、及び当該樹脂組成物を加工して得られる成形体を提供することである。

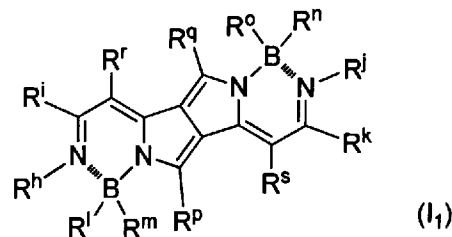
[0012] 本発明に係る樹脂組成物及び成形体は、下記〔１〕～〔９〕である。

〔１〕近赤外蛍光色素及び樹脂を含有する樹脂組成物であり、

前記近赤外蛍光色素が、

下記一般式（Ⅰ_１）

[0013] [化1]



[0014] (式（Ⅰ_１）中、

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

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

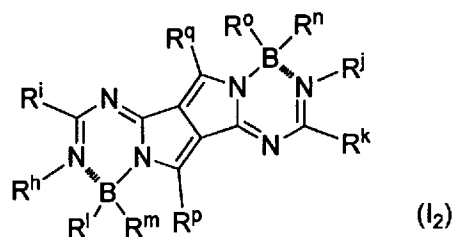
R^l、R^m、Rⁿ、及びR^oは、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

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

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

及び下記一般式（Ⅰ_２）

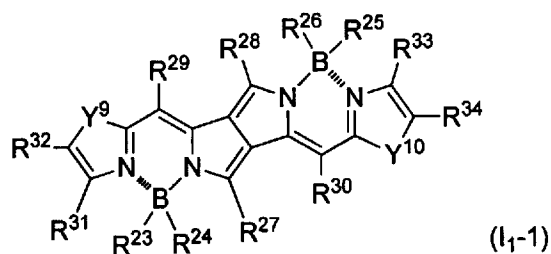
[0015] [化2]



[0016] (式 (I₂) 中、R^h～R^qは、前記式 (I₁) と同じである。) で表される化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の化合物であり、極大蛍光波長が 650 nm 以上であることを特徴とする樹脂組成物。

[2] 下記一般式 (I₁-1) ～ (I₁-6)

[0017] [化3]



[0018] (式 (I₁-1) 中、

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

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

R²⁹及び R³⁰は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表し；

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

R³¹及び R³²は、

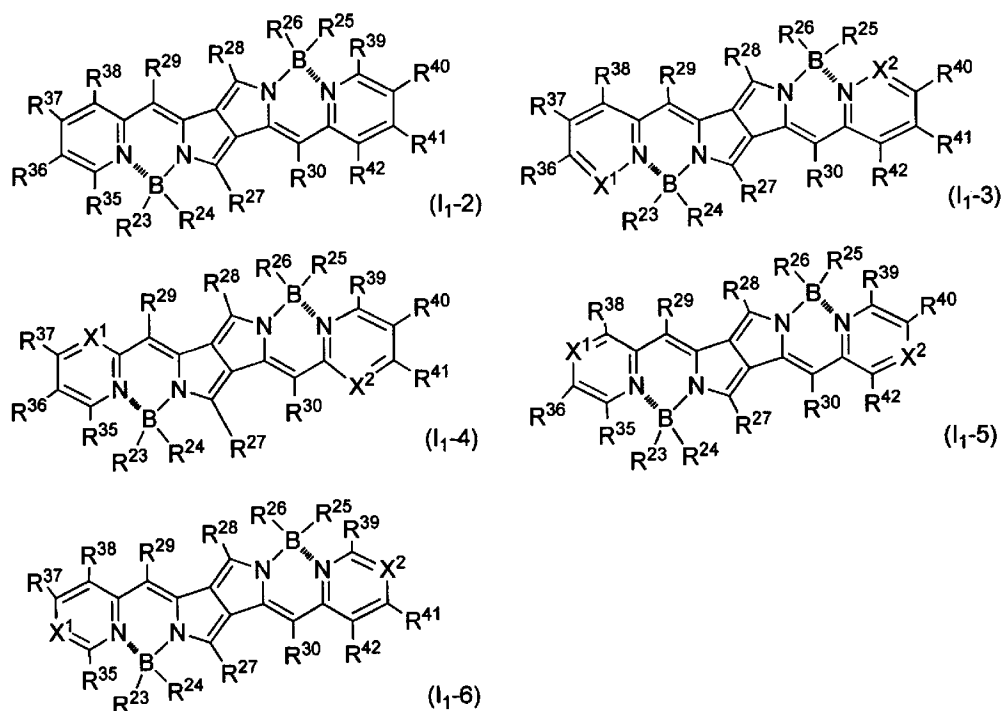
(p1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁

$-_{20}$ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は
 (p 2) R^{31} 及び R^{32} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する；

R^{33} 及び R^{34} は、

(q 1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は
 (q 2) R^{33} 及び R^{34} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。)

[0019] [化4]



[0020] (式 (I₁-2) ~ (I₁-6) 中、 $R^{23} \sim R^{30}$ は、前記式 (I₁-1) と同じであり；

X^1 及び X^2 は、互いに独立して窒素原子又はリン原子を表し；

R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} は、

(p 3) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p 4) R^{35} 及び R^{36} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{37} 及び 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、又はヘテロアリール基を表す、

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

(p 6) R^{37} 及び R^{38} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{35} 及び 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、又はヘテロアリール基を表し；

R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} は、

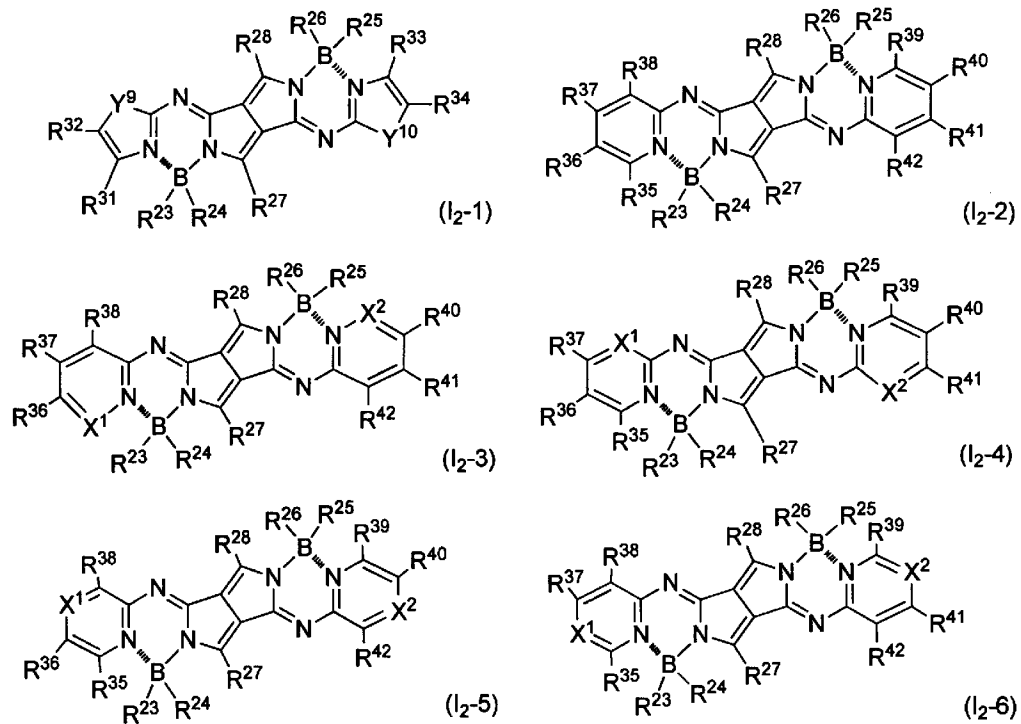
(q 3) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q 4) R^{39} 及び R^{40} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{41} 及び 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、又はヘテロアリール基を表す、

(q 5) R^{40} 及び R^{41} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{39} 及び R^{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、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q 6) R^{41} 及び R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{39} 及び R^{40} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。) のいずれかで表される化合物、及び下記一般式 (I₂-1) ~ (I₂-6)

[0021] [化5]

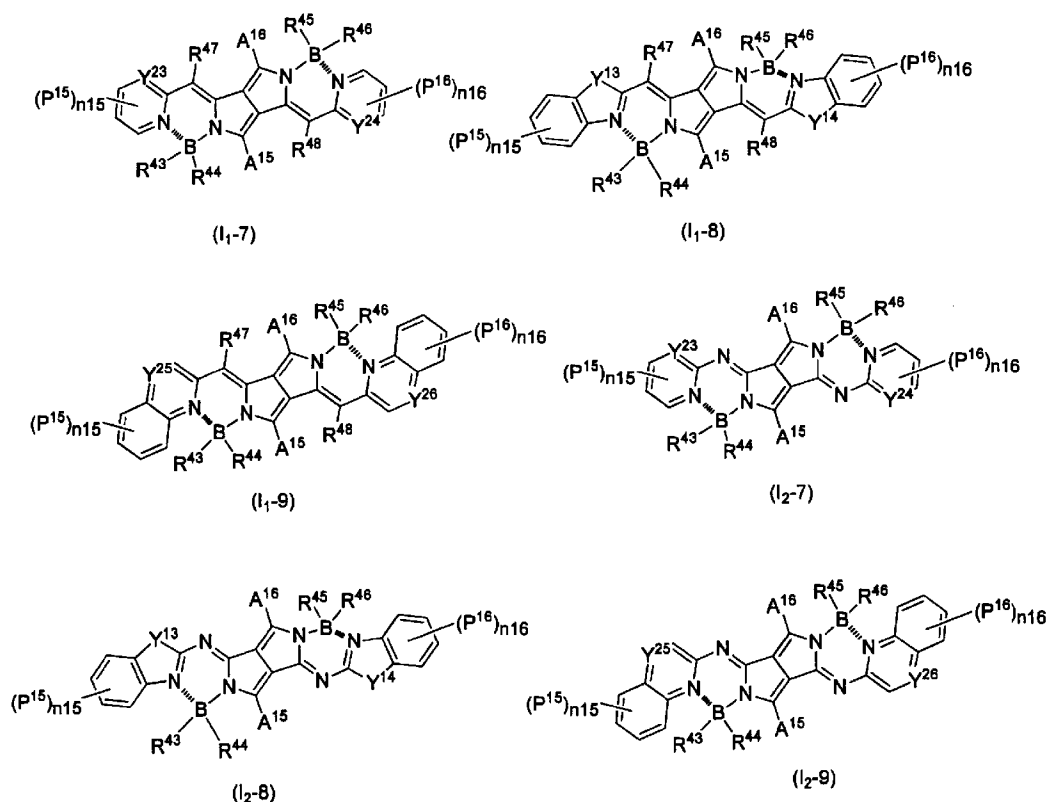


[0022] (式 (I₂-1) ~ (I₂-6) 中、R²³ ~ R²⁸は、前記式 (I₁-1) と同じである。式 (I₂-1) 中、R³¹ ~ R³⁴、Y⁹、及び Y¹⁰は、前記式 (I₁-1) と同じであり、式 (I₂-2) ~ (I₂-6) 中、R³⁵ ~ R⁴²は、前記式 (I₁-2) と同じであり、式 (I₂-3) ~ (I₂-6) 中、X¹、及び X²は、前記式 (I₁-3) と同じである。) のいずれかで表される化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の化合物を含有する、前記 [1] の樹脂組成物。

[3] 下記一般式 (I₁-7) ~ (I₁-9) 及び (I₂-7) ~ (I₂-9)

[0023]

[化6]



- [0024] [式中、Y²³及びY²⁴は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；
 Y¹³及びY¹⁴は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表し；
 Y²⁵及びY²⁶は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；
 R⁴⁷及びR⁴⁸は、互いに独立して、水素原子又は電子求引性基を表し；
 R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、及びR⁴⁶は、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を表し；
 P¹⁵及びP¹⁶は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表し；
 n₁₅及びn₁₆は、互いに独立して、0～3の整数を表し；
 A¹⁵及びA¹⁶は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよい

いフェニル基を表す。]

のいずれかで表される化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の化合物を含有する、前記 [1] の樹脂組成物。

[0025] [4] 前記樹脂が熱可塑性樹脂である、前記 [1] ～ [3] のいずれかの樹脂組成物。

[5] 前記近赤外蛍光色素と前記樹脂とが溶融混練されたものである、前記 [1] ～ [4] のいずれかの樹脂組成物。

[6] 極大蛍光波長が 700 nm 以上である、前記 [1] ～ [5] のいずれかの樹脂組成物。

[7] 医療用材料として用いられる、前記 [1] ～ [6] のいずれかの樹脂組成物。

[8] 前記 [1] ～ [7] のいずれかの樹脂組成物を加工して得られる成形体。

[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、前記 [8] の成形体。

[0026] 本発明においては、耐熱性と発光量子収率に優れ、かつ近赤外蛍光を発する DPP 系ホウ素錯体を用いる。このため、有機近赤外蛍光色素を樹脂成分と共重合反応させることなく、溶融混練することによって発光強度の強い近赤外蛍光樹脂組成物を得ることができ、さらに当該組成物を加工してなる成形体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]実施例 1 において、近赤外蛍光色素 A の色素含有フィルムの混練条件別の吸収スペクトルを示したグラフである。

[図2]実施例 2 において、近赤外蛍光色素 B の色素含有フィルムの混練条件別の吸収スペクトルを示したグラフである。

[図3]実施例 2 において、近赤外蛍光色素 B の色素含有フィルム（図中、「色素 B 含有」）と色素不含フィルム（図中、「色素不含」）を近赤外蛍光検出カメラで撮影した写真である。

[図4]実施例2において、近赤外蛍光色素Bの色素含有フィルム（図中、「色素B含有」）と色素不含フィルム（図中、「色素不含」）を、厚さ2mmの豚肉ごしに近赤外蛍光検出カメラで撮影した写真である。

[図5]比較例1において、アゾ-ホウ素錯体化合物の色素含有フィルムの混練条件別の吸収スペクトルを示したグラフである。

[図6]実施例9において、近赤外蛍光色素Aを0.03質量%含有したフィルム（図中、「色素B 0.03%」）と0.005質量%含有したフィルム（図中、「色素A 0.005%」）と色素不含フィルム（図中、「色素不含」）を近赤外蛍光検出カメラで撮影した写真である。

[図7]実施例9において、近赤外蛍光色素Aを0.03質量%含有したフィルム（図中、「色素A 0.03%」）と0.005質量%含有したフィルム（図中、「色素A 0.005%」）と色素不含フィルム（図中、「色素不含」）を、厚さ2mmの豚肉ごしに近赤外蛍光検出カメラで撮影した写真である。

発明を実施するための形態

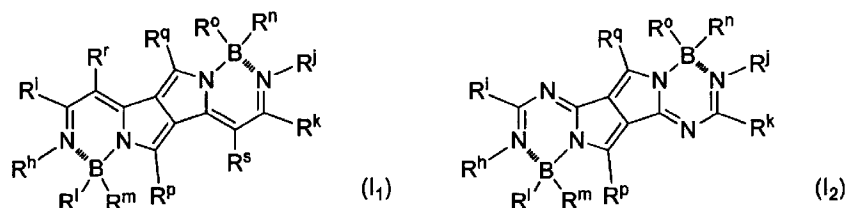
[0028] 本発明に係る樹脂組成物は、近赤外蛍光色素及び樹脂を含有しており、かつ極大蛍光波長が650nm以上であることを特徴とする。本発明に係る樹脂組成物は、近赤外蛍光を発し、かつ成形が容易な樹脂組成物であるため、生体内等で使用される医療用具の原料等の医療用材料として好適に用いられる。

[0029] <近赤外蛍光色素>

本発明に係る樹脂組成物が含有する近赤外蛍光色素は、具体的には、下記一般式（I₁）及び一般式（I₂）で表される化合物である。当該化合物を、以下、「本発明に係る近赤外蛍光色素」ということがある。

[0030]

[化7]



[0031] 一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 中、R^h 及び Rⁱ は、R^h が結合する窒素原子及び Rⁱ が結合する炭素原子と共に 1～3 個の環からなる芳香環を形成する。同様に、一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 中、R^j 及び R^k は、R^j が結合する窒素原子及び R^k が結合する炭素原子と共に 1～3 個の環からなる芳香環を形成する。R^h 及び Rⁱ が形成する芳香環、並びに R^j 及び R^k が形成する芳香環の各環は、5 員環又は 6 員環である。一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) で表される化合物は、R^h 及び Rⁱ が形成する芳香環と 2 個の窒素原子と結合するホウ素原子を含む環と 1 個の窒素原子を含む 5 員のヘテロ環とが縮合した 3 環と、R^j 及び R^k が形成する芳香環と 2 個の窒素原子と結合するホウ素原子を含む環と 1 個の窒素原子を含む 5 員のヘテロ環とが縮合した 3 環とが 5 員のヘテロ環同士において縮合した環構造、すなわち、すくなくとも 6 環が縮合した環構造を有する。このように、一般式 (I₁) 又は一般式 (I₂) 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。

[0032] R^h 及び Rⁱ が形成する芳香環、並びに R^j 及び R^k が形成する芳香環としては、芳香性を有するものであれば特に限定されるものではない。当該芳香環としては、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、イソインドール環、インドール環、インダゾール環、プリン環、ペリミジン環、チエノピロール環、フロピロール環、ピロロチアゾール環、ピロロオキサゾール環等が挙げられる。極大蛍光波長が近赤外領域まで長波長化することから、特に、一般式 (I₁) は、当該芳香環としては、縮環数が 2 又は 3 であることが好ましく、合成上の煩雑さなどの点から 2 であることがより好ましい。ただし、

当該芳香環の縮環数が1である場合にも、環上の置換基やホウ素上の置換基を工夫することで長波長化も可能である。また、特に、一般式(1₂)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。

[0033] R^h及びRⁱが形成する芳香環、並びにR^j及びR^kが形成する芳香環としては、置換基を有していないものであってもよく、1個又は複数個の置換基を有していてもよい。当該芳香環が有する置換基としては、「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」であればよい。

[0034] 本発明に係る樹脂組成物を医療用材料（医療用具の原材料）として用いる場合には、本発明に係る近赤外蛍光色素としては、必要な生物学的安全性試験において、変異原性、細胞毒性、感作性、皮膚刺激性などが無いものが好ましい。また、安全性の観点から、本発明に係る近赤外蛍光色素が、血液や組織液などの体液によって、本発明に係る樹脂組成物を加工して得られた成形体から溶出しないことが好ましい。このため、本発明に係る近赤外蛍光色素は、血液などの生体成分等への溶解性が低いことが好ましい。ただし、本発明に係る近赤外蛍光色素自体が水溶性であっても、本発明に係る樹脂組成物中の樹脂成分自体が体液等にほとんど溶出しない場合であり、かつ近赤外蛍光色素自体の含有量が微量である場合には、本発明に係る樹脂組成物の成形体は、生体内においても近赤外蛍光色素の溶出を避けて使用することが可能である。これらを考慮し、当該置換基としては、変異原性等を発現し難いものや、水溶性を低下させるものが選択されることが好ましい。

[0035] 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、アリール基及びヘテロアリール基等が挙げられる。R^h及びRⁱが形成する芳香環、並びにR^j及びR^kが形成する芳香環が有する置換基としては、生体に対する安全性の点からシアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミド基、アルキルスルフォニル基、フッ素、塩素、アリール基、又はヘテロアリール基であることが好ましく、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。ただし、これらの置換基以外の置換基であっても、さらに適当な置換基を導入することにより安全性を向上させることもできることから、これらの置換基に限定されるものではない。

[0036] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を挙げることができ、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0037] アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基としては、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状（脂肪族環基）であってもよい。これらの基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がさらに好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基（tert-ブチル基）、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、イソプロピニル基、1-ブチニル基、イソブチニル基等が挙げられる。

[0038] アルキルスルフォニル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミドカルボニル基、アルキルカルボニルアミド基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルシリル基、ジア

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

[0039] アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基である。

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

[0040] アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及びヘテロアリ

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

[0041] 蛍光色素の吸収波長及び蛍光波長は周辺的环境に依存する。それ故、樹脂中における蛍光色素の吸収波長は、溶液中と比較して短波長化する場合もあれば、長波長化する場合もある。本発明に係る近赤外蛍光色素自身の吸収波長が長波長化されている場合には、種々の樹脂中でも極大吸収波長が近赤外領域にあるようになるため好ましい。蛍光色素の極大吸収波長は、分子内の適切な位置に電子供与性基と電子求引性基を導入することにより、最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）間のバンドギャップを狭め、より長波長化することができる。

[0042] 例えば、一般式（I₁）で表される化合物のうち、R^h及びRⁱが形成する芳香環並びにR^j及びR^kが形成する芳香環に電子供与性基を導入すること、R^p及びR^qが芳香環の場合には当該芳香環に電子供与性基を導入すること、又はR^r及びR^sに電子求引性基を導入することにより、当該化合物の極大吸収波長及び極大蛍光波長をより長波長化することができる。これらの設計を組み合わせることにより、目的の波長に調整することが可能である。

[0043] このため、R^h及びRⁱが形成する芳香環、並びにR^j及びR^kが形成する芳香環が有する置換基としては、「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」のうち、当該芳香環に対して電子供与性基として機能する基が好ましい。当該芳香環に電子供与性基が導入されることにより、一般式（I₁）又は一般式（I₂）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1～20の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。なお、アルキル基部分の炭素数や分岐の有無は、色素の諸物性を鑑み、適宜選択すればよい。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。中でも、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*-ブチル基が好ましく、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基がより好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。

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。

[0044] 一般式(1₁)又は一般式(1₂)中、R^h及びRⁱが形成する芳香環と、R^j及びR^kが形成する芳香環とは、相違していてもよく、同種であってもよい。本発明に係る近赤外蛍光色素としては、合成が容易であることに加え、より発光量子収率が高い傾向にあることから、R^h及びRⁱが形成する芳香環とR^j及びR^kが形成する芳香環は、同種であることが好ましい。

[0045] 一般式(1₁)又は一般式(1₂)中、R^l、R^m、Rⁿ、及びR^oは、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。R^l、R^m、Rⁿ、又はR^oがハロゲン原子の場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、

フッ素原子又は塩素原子がより好ましく、ホウ素原子と強固な結合を有することからフッ素原子が特に好ましい。R¹、R^m、Rⁿ、及びR^oがフッ素原子の化合物は耐熱性が高いため、樹脂と高温で溶融混練する場合には有利である。

[0046] なお、本願発明及び本願明細書において、「C₁₋₂₀アルキル基」は炭素数1～20のアルキル基を意味し、「C₁₋₂₀アルコキシ基」は炭素数1～20のアルコキシ基を意味する。

[0047] R¹、R^m、Rⁿ、又はR^oがC₁₋₂₀アルキル基の場合、当該アルキル基としては、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状（脂肪族環基）であってもよい。当該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。

[0048] R¹、R^m、Rⁿ、又はR^oがC₁₋₂₀アルコキシ基の場合、当該アルコキシ基のアルキル基部分としては、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状（脂肪族環基）であってもよい。当該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。

[0049] R¹、R^m、Rⁿ、又はR^oがアリール基の場合、当該アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基等が挙げられる。

R¹、R^m、Rⁿ、又はR^oがヘテロアリール基の場合、当該ヘテロアリール基としては、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チエニル基、フラニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、チアジアゾール基等の5員環ヘテロアリール基；ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基等の6員環ヘテロアリール

基；インドリル基、イソインドリル基、インダゾリル基、キノリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基などの縮合ヘテロアリール基を挙げることができる。

[0050] R^l 、 R^m 、 R^n 、又は 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、及びヘテロアリール基は、無置換の基であってもよく、1以上の水素原子が置換基によって置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、アルデヒド基、スルホン酸基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0051] 一般式(1₁)又は一般式(1₂)で表される化合物としては、 R^l 、 R^m 、 R^n 、及び R^o がハロゲン原子、無置換のアリール基、又は置換基を有するアリール基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基がより好ましく、フッ素原子又は無置換のフェニル基が特に好ましい。

[0052] 一般式(1₁)又は一般式(1₂)中、 R^p 及び R^q は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 R^p 及び 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、及びヘテロアリール基としては、前記一般式(1₁)の R^l 、 R^m 、 R^n 、又は R^o と同様のものが挙げられる。

[0053] 一般式(1₁)又は一般式(1₂)で表される化合物としては、 R^p 及び R^q が水素原子又はアリール基であるものが好ましく、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基で

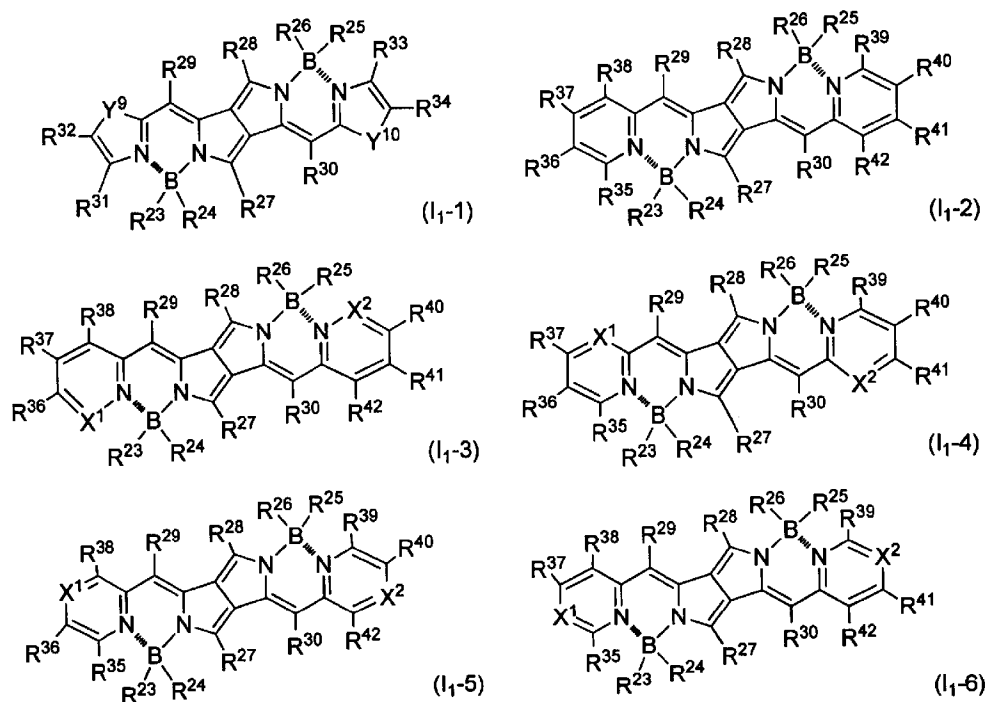
あるものが好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものがより好ましく、高い発光効率で、樹脂への相溶性にも優れる化合物が得られることから、直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものがさらに好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{4-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものが特に好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のオクチルオキシ基で置換されたフェニル基であるものが最も好ましい。

[0054] 一般式 (I₁) 中、R^r及びR^sは、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表す。当該電子求引性基としては、例えば、トリフルオロメチル基などのようなハロゲン化メチル基；ニトロ基；シアノ基；アリール基；ヘテロアリール基；アルキニル基；アルケニル基；カルボキシ基、アシル基、カルボニルオキシ基、アミド基、アルデヒド基などのカルボニル基を有する置換基；スルホキシド基；スルホニル基；アルコキシメチル基；アミノメチル基などが挙げられ、これらの電子求引性基を置換基として持つアリール基やヘテロアリール基なども使用することができる。これらの電子求引性基の中でも、極大蛍光波長の長波長化の点から、強い電子求引性基として機能し得るトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、スルホニル基等が好ましい。

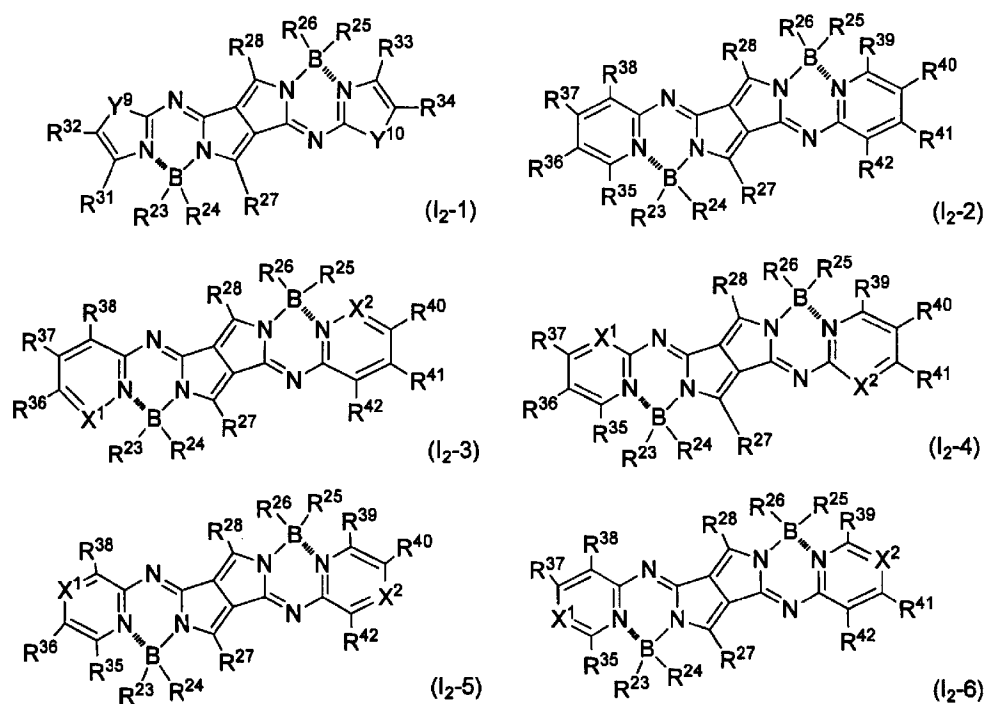
[0055] 本発明に係る近赤外蛍光色素としては、極大蛍光波長がより長波長であるため、下記一般式 (I₁-1) ~ (I₁-6) のいずれかで表される化合物、又は一般式 (I₂-1) ~ (I₂-6) のいずれかで表される化合物も好ましい。

[0056]

[化8]



[0057] [化9]

[0058] 一般式 (I₁-1) ~ (I₁-6) 及び一般式 (I₂-1) ~ (I₂-6) 中

、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、又は R^{26} が表すハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、前記一般式(11)の R^1 、 R^m 、 R^n 、又は R^o と同様のものが挙げられる。一般式(11-1)～(11-6)のいずれかで表される化合物又は一般式(12-1)～(12-6)のいずれかで表される化合物としては、化合物の熱安定性が高いことから、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} がハロゲン原子、無置換のアリール基、又は置換基を有するアリール基が好ましく、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基がより好ましく、高い発光効率と熱安定性を兼ね備える化合物が得られることから、フッ素原子又は無置換のフェニル基が特に好ましい。

[0059] 一般式(11-1)～(11-6)及び一般式(12-1)～(12-6)中、 R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 R^{27} 又は R^{28} が表すハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、前記一般式(11)の R^p 又は R^q と同様のものが挙げられる。一般式(11-1)～(11-6)のいずれかで表される化合物又は一般式(12-1)～(12-6)のいずれかで表される化合物としては、 R^{27} 及び R^{28} が水素原子又はアリール基であるものが好ましく、高い発光効率の化合物が得られることから、水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものが好ましく、水素原子、無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものがより好ましく、高い発光効率で、樹脂への相溶性にも優れる化

物が得られることから、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、直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であるものがさらに好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{4-10} 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く、直鎖状若しくは分岐鎖状のオクチルオキシ基で置換されたフェニル基であるものが最も好ましい。

[0060] 一般式(1-1)～(1-6)中、 R^{29} 及び R^{30} は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表す。 R^{29} 又は R^{30} が表す電子求引性基としては、前記一般式(1)の R^r 又は R^s と同様のものが挙げられる。一般式(1-1)～(1-6)のいずれかで表される化合物としては、蛍光波長が長波長化することや高い発光効率の化合物が得られることから、 R^{29} 及び R^{30} が、強い電子求引性基として機能し得るフルオロアルキル基、ニトロ基、シアノ基、アリール基であるものが好ましく、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又は置換基を有してもよいフェニル基であるものがより好ましく、高い発光効率で、樹脂への相溶性にも優れる化合物が得られることから、トリフルオロメチル基又はシアノ基であるものがより好ましい。

[0061] 一般式(1-1)及び一般式(1-2)中、 Y^9 及び Y^{10} は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表す。一般式(1-1)又は一般式(1-2)で表される化合物としては、高い発光効率の化合物が得られることから、 Y^9 及び Y^{10} が、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子であるものが好ましく、互いに独立して硫黄原子又は酸素原子であるものがより好ましく、高い発光効率と熱安定性を兼ね備える化合物が得られることから、共に硫黄原子である若しくは共に酸素原子であるものがさらに好ましい。

[0062] 一般式(1-3)～(1-6)及び一般式(1-2-3)～(1-2-6)中、 X^1 及び X^2 は、互いに独立して窒素原子又はリン原子を表す。一般式(1-3)～(1-6)又は一般式(1-2-3)～(1-2-6)で表される化合物としては、 X^1 及び X^2 が、高い発光効率の化合物が得られることから、共に

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

[0063] 一般式 (I₁-1) 及び一般式 (I₂-1) 中、R³¹ 及び R³² は、下記 (p1) 又は (p2) を充足する。

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

(p2) R³¹ 及び R³² は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。

[0064] 一般式 (I₁-1) 及び一般式 (I₂-1) 中、R³³ 及び R³⁴ は、下記 (q1) 又は (q2) を充足する。

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

(q2) R³³ 及び R³⁴ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。

[0065] 一般式 (I₁-2) ~ (I₁-6) 及び一般式 (I₂-2) ~ (I₂-6) 中、R³⁵、R³⁶、R³⁷、及び R³⁸ は、下記 (p3) ~ (p6) のいずれかを充足する。

(p3) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(p4) R³⁵ 及び R³⁶ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁷ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(p5) R³⁶ 及び R³⁷ は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、R³⁵ 及び R³⁸ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

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

[0066] 一般式 (I₁-2) ~ (I₁-6) 及び一般式 (I₂-2) ~ (I₂-6) 中、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} は、下記 (q 3) ~ (q 6) のいずれかを充足する。

(q 3) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

(q 4) R^{39} 及び R^{40} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{41} 及び 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、又はヘテロアリール基を表す。

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

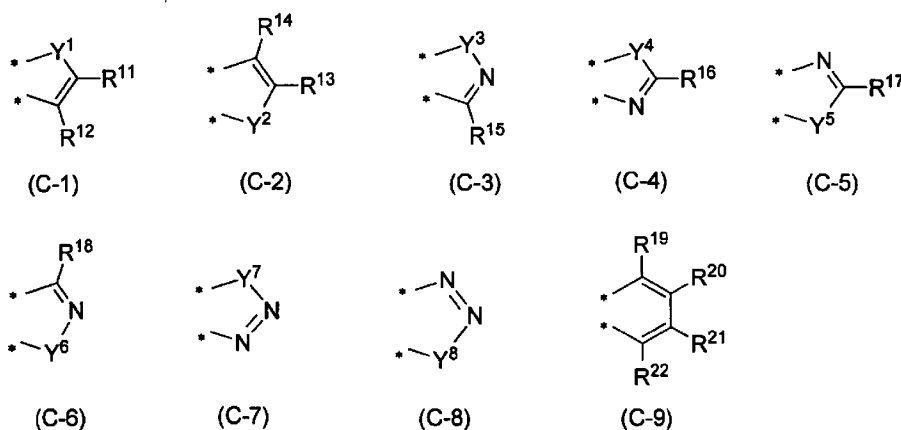
(q 6) R^{41} 及び R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、 R^{39} 及び R^{40} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[0067] 前記 (p 1)、(p 3) ~ (p 6) 及び (q 1)、(q 3) ~ (q 6) におけるハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、及びヘテロアリール基としては、それぞれ、 R^h と R^i 、 R^j と R^k 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。

[0068] 前記 (p 2)、(p 4) ~ (p 6)、(q 2)、(q 4) ~ (q 6) において、 R^{31} 及び R^{32} が共に形成する芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環、 R^{33} 及

び R^{34} が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、 R^{35} 及び R^{36} が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、 R^{36} 及び R^{37} が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、 R^{37} 及び R^{38} が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、 R^{39} 及び R^{40} が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、 R^{40} 及び R^{41} が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環、 R^{41} 及び R^{42} が共に形成する芳香族5員環又は芳香族6員環としては、下記一般式(C-1)～(C-9)のいずれかで表されるものが好ましく、下記一般式(C-9)で表されるものがより好ましい。下記一般式(C-1)～(C-9)中、アスタリスクが付されている箇所が、一般式(I₁-1)～(I₁-6)及び一般式(I₂-2)～(I₂-6)中のボロンジピロメテン骨格と結合する部分である。

[0069] [化10]



[0070] 前記一般式(C-1)～(C-8)中、 $Y^1 \sim Y^8$ は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表す。当該 $Y^1 \sim Y^8$ としては、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子であることが好ましく、互いに独立して硫黄原子又は酸素原子であることがより好ましい。

[0071] 前記一般式(C-1)～(C-9)中、 $R^{11} \sim R^{22}$ は、互いに独立して水素原子、又は前記化合物の蛍光を阻害しない任意の基を表す。「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」としては、 R^h と R^i 、 R^j と R^k 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。例

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1～20の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。なお、アルキル基部分の炭素数や分岐の有無は、色素の諸物性を鑑み、適宜選択すればよい。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。中でも、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*-ブチル基が好ましく、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基がより好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。

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。

[0072] 前記（I₁-1）で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり；Y⁹及びY¹⁰が共に硫

黄原子又は酸素原子であり； R^{31} 及び R^{32} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{31} 及び R^{32} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し； R^{33} 及び R^{34} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{33} 及び R^{34} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成する化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり； Y^9 及び Y^{10} が共に硫黄原子又は酸素原子であり； R^{31} 及び R^{32} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{31} 及び R^{32} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し； R^{33} 及び R^{34} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{33} 及び R^{34} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成する化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

[0073] 前記（1-2）で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり； R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{37} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{36} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及

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

が優れるため、より好ましい。

[0074] 前記 (I₁-3) で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁶、R³⁷、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁶及びR³⁷が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁷及び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、R³⁶が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R⁴⁰、R⁴¹、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R⁴⁰及びR⁴¹が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴²が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴¹及びR⁴²が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴⁰が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁶、R³⁷、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁶及びR³⁷が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁷及びR³⁸が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁶が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R⁴⁰、R⁴¹、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R⁴⁰及びR⁴¹が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を

形成し、 R^{42} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{40} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

[0075] 前記(1-4)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{37} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{36} 及び R^{37} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、及び R^{41} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} 及び R^{40} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{41} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{40} 及び R^{41} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{37} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{36} 及び R^{37} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^3

⁵が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴¹が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁹及びR⁴⁰が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R⁴¹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴⁰及びR⁴¹が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁹が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

[0076] 前記(1-5)で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁵及びR³⁶が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁹及びR⁴⁰が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴²が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁹及びR³⁰が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁵、R³⁶、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁵及びR³⁶が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R³⁹、R⁴⁰、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁹及びR⁴⁰が共に無置換の

フェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^4 が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

[0077] 前記(1-6)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、又はフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{29} 及び R^{30} が共にトリフルオロメチル基、ニトロ基、又はシアノ基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

[0078] 前記(1-1)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26}

⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；Y⁹及びY¹⁰が共に硫黄原子又は酸素原子であり；R³¹及びR³²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³¹及びR³²が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し；R³³及びR³⁴が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³³及びR³⁴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、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；Y⁹及びY¹⁰が共に硫黄原子又は酸素原子であり；R³¹及びR³²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³¹及びR³²が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し；R³³及びR³⁴が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³³及びR³⁴が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成する化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

[0079] 前記(1₂-2)で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R³⁵、R³⁶、R³⁷、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁵及びR³⁶が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁷及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁶及びR³⁷が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁵及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁷及び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、 R^{35} 及び R^{36} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} 及び R^{40} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{41} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} 及び R^{41} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{37} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{36} 及び R^{37} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{37} 及び R^{38} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} 及び R^{36} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} 及び R^{40} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{41} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{40} 及び R^{41} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{41} 及び R^{42} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} 及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アル

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

[0080] 前記 (1₂-3) で表される化合物としては、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₁₀アルキル基若しくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に水素原子、無置換のフェニル基、又はC₁₋₂₀アルキル基若しくはC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁶、R³⁷、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁶及びR³⁷が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁷及び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、R³⁶が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R⁴⁰、R⁴¹、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R⁴⁰及びR⁴¹が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴²が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴¹及びR⁴²が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、R⁴⁰が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である化合物が好ましく、R²³、R²⁴、R²⁵、及びR²⁶が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり；R²⁷及びR²⁸が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル基であり；X¹及びX²が共に窒素原子であり；R³⁶、R³⁷、及びR³⁸が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R³⁶及びR³⁷が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁸が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR³⁷及びR³⁸が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R³⁶が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基であり；R⁴⁰、R⁴¹、及びR⁴²が互いに独立して水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、R⁴⁰及びR⁴¹が共に無置換のフェニル基若しくはC₁₋₁₀アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、R⁴²が水素原子若しくはC₁₋₂₀アルキル基である、又はR⁴¹及びR⁴²が共に無置換の

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

[0081] 前記(12-4)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{37} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{36} 及び R^{37} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、及び R^{41} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} 及び R^{40} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{41} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{40} 及び R^{41} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{35} 及び R^{36} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{37} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{36} 及び R^{37} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{35} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、及び R^{41} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、 R^{39} 及び R^{40} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{41} が水

素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{40} 及び R^{41} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{39} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

[0082] 前記(12-5)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは C_{1-10} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に水素原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-20} アルキル基若しくは C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{35} 及び R^{36} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{38} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{39} 及び R^{40} が共に置換基を有していてもよいフェニル基を形成し、 R^{42} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物が好ましく、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子又は無置換のフェニル基であり； R^{27} 及び R^{28} が共に無置換のフェニル基、又は直鎖状若しくは分岐鎖状の C_{1-20} アルコキシ基で置換されたフェニル基であり； X^1 及び X^2 が共に窒素原子であり； R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{38} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{35} 及び R^{36} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{38} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基であり； R^{39} 、 R^{40} 、及び R^{42} が互いに独立して水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である、又は R^{39} 及び R^{40} が共に無置換のフェニル基若しくは C_{1-10} アルキル基で置換されたフェニル基を形成し、 R^{42} が水素原子若しくは C_{1-20} アルキル基である化合物は、発光効率が高く、樹脂に対する相溶性が優れるため、より好ましい。

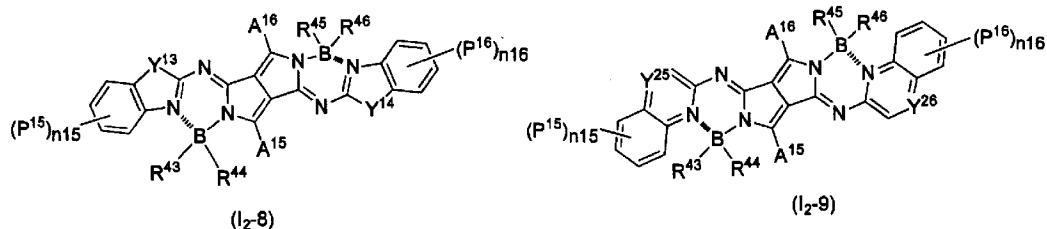
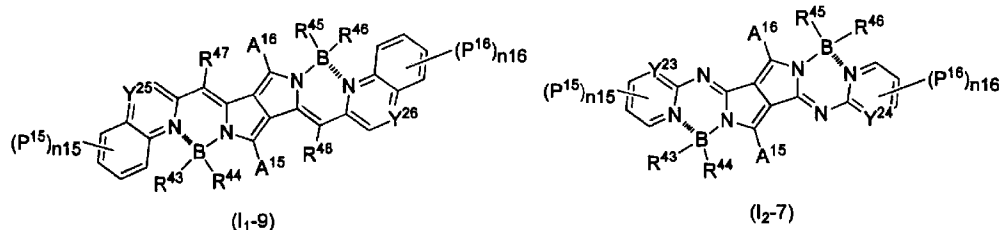
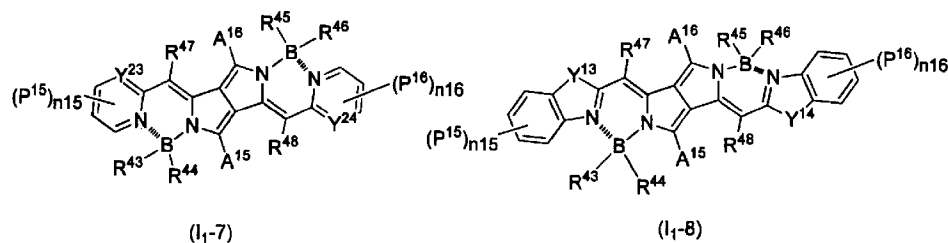
[0083] 前記(12-6)で表される化合物としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} が共にハロゲン原子、無置換のフェニル基、又は C_{1-10} アルキル基若しくは

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

[0084] 前記(1-1)～(1-6)のいずれかで表される化合物としては、下記一般式(1-7)～(1-9)のいずれかで表される化合物が好ましく、前記(1-2-1)～(1-2-6)のいずれかで表される化合物としては、下記一般式(1-2-7)～(1-2-9)のいずれかで表される化合物が好ましい。

[0085]

[化11]



[0086] 一般式 (I₁-7) 及び (I₂-7) 中、Y²³ 及び Y²⁴ は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表す。一般式 (I₁-7) 及び (I₂-7) 中、Y²³ 及び Y²⁴ は同種の原子であることが好ましい。

[0087] 一般式 (I₁-8) 及び (I₂-8) 中、Y¹³ 及び Y¹⁴ は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表す。一般式 (I₁-8) 及び (I₂-8) 中、Y¹³ 及び Y¹⁴ は同種の原子であることが好ましい。

[0088] 一般式 (I₁-9) 及び (I₂-9) 中、Y²⁵ 及び Y²⁶ は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表す。一般式 (I₁-9) 及び (I₂-9) 中、Y²⁵ 及び Y²⁶ は同種の原子であることが好ましい。

[0089] 一般式 (I₁-7) ~ (I₁-9) 中、R⁴⁷ 及び R⁴⁸ は、互いに独立して、水素原子又は電子求引性基を表し、蛍光強度が高くなることからトリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、又はフェニル基であることが好ましく、トリフルオロメチル基又はシアノ基であることが特に好まし

い。一般式 (I₁-7) ~ (I₁-9) 中、R⁴⁷ 及び R⁴⁸ は同種の官能基であることが好ましい。

[0090] 一般式 (I₁-7) ~ (I₁-9) 及び (I₂-7) ~ (I₂-9) 中、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、及び R⁴⁶ は、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアリール基を表す。当該アリール基としては、R^h と Rⁱ、R^j と R^k において「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」として例示されたものを用いることができる。また、当該アリール基が有していてもよい置換基としては、「化合物の蛍光を阻害しない任意の基」であればよく、例えば、C₁₋₆ アルキル基、C₁₋₆ アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基等があげられる。一般式 (I₁-7) ~ (I₁-9) 及び (I₂-7) ~ (I₂-9) 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 (I₁-7) ~ (I₁-9) 及び (I₂-7) ~ (I₂-9) のいずれかで表される化合物としては、R⁴³ ~ R⁴⁶ が、全て同種のハロゲン原子である、又は全て同種の置換基を有してもよいフェニル基であるものが好ましく、全てフッ素原子又は無置換のフェニル基であるものがより好ましく、全てフッ素原子であるものが特に好ましい。

[0091] 一般式 (I₁-7) ~ (I₁-9) 及び (I₂-7) ~ (I₂-9) 中、P¹⁵ ~ P¹⁶ は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表す。当該 P¹⁵ ~ P¹⁶ における C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、モノアルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^h 及び Rⁱ が形成する芳香環、並びに R^j 及び R^k が形成する芳香環が有する置換基で挙げられたものと同じものが挙げられる。P¹⁵ ~ P¹⁶ としては、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、（無置換の）フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることが好ましく、生体に対する安全性の点から C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、

ル基、チエニル基、又はフラニル基であることがより好ましく、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。ただし、これらの置換基以外の置換基であっても、さらに適当な置換基を導入することにより安全性を向上させることもできることから、これらの置換基に限定されるものではない。

[0092] 一般式 (I₁-7) ~ (I₁-9) 及び (I₂-7) ~ (I₂-9) 中、n₁₅ ~ n₁₆ は、互いに独立して、0 ~ 3 の整数を表す。一分子中に、P¹⁵ が複数個存在した場合（すなわち、n₁₅ が 2 又は 3 の場合）、複数の P¹⁵ はいずれも同種の官能基であってもよく、異種類の官能基であってもよい。P¹⁶ についても同様である。

[0093] 一般式 (I₁-7) ~ (I₁-9) 及び (I₂-7) ~ (I₂-9) 中、A¹⁵ ~ A¹⁶ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよいフェニル基を表す。当該フェニル基が有していてもよい置換基における C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルコキシ基、モノアルキルアミノ基、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^h 及び Rⁱ が形成する芳香環、並びに R^j 及び R^k が形成する芳香環が有する置換基で挙げられたものと同じものが挙げられる。A¹⁵ ~ A¹⁶ としては、無置換のフェニル基、1 又は 2 個の C₁₋₂₀ アルコキシ基を置換基として有するフェニル基が好ましく、無置換のフェニル基、又は 1 個の C₁₋₂₀ アルコキシ基を置換基として有するフェニル基がより好ましく、無置換のフェニル基、又は 1 個の C₁₋₁₀ アルコキシ基を置換基として有するフェニル基がさらに好ましい。また、一般式 (I₁-7) 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。

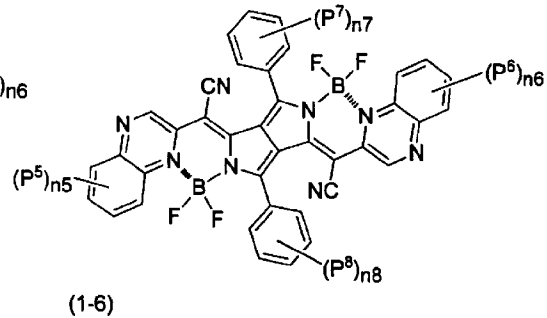
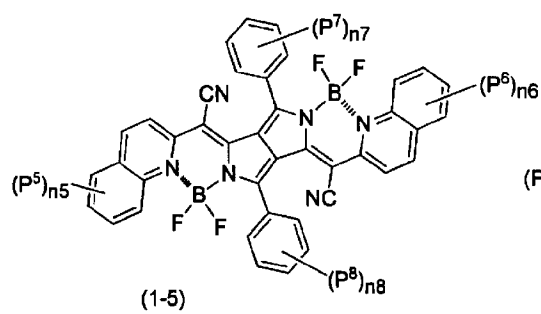
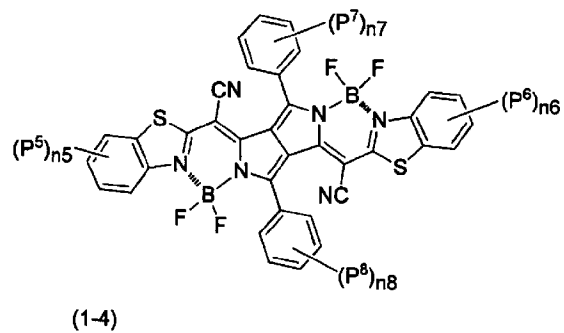
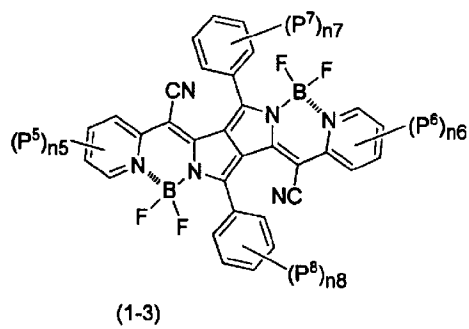
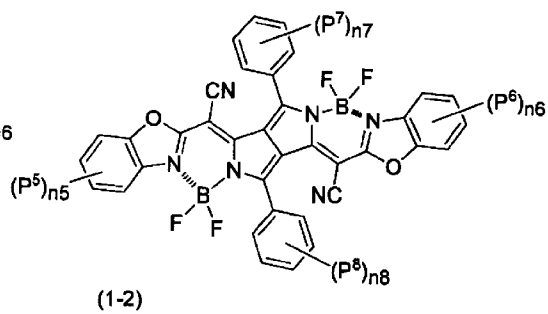
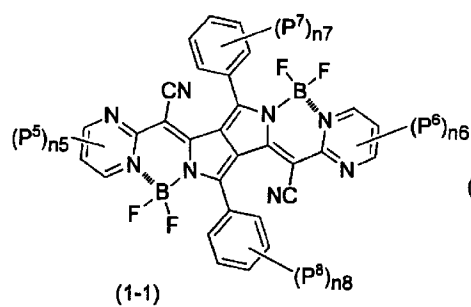
[0094] 前記 (I₁-1) ~ (I₁-6)、(I₂-1) ~ (I₂-6) のいずれかで表される化合物としては、下記一般式 (1-1) ~ (1-12)、(2-1) ~ (2-12) のいずれかで表される化合物が挙げられる。一般式 (1-7) ~ (1-12)、(2-7) ~ (2-12) 中、Ph は無置換のフェニ

ル基を意味する。前記 (1-1) ~ (1-6)、(2-1) ~ (2-6) のいずれかで表される化合物としては、特に、一般式 (1-4)、(1-5)、(1-7)、(1-8)、(2-4)、(2-5)、(2-7)、(2-8) で表される化合物が好ましく、一般式 (1-4)、(1-5)、(1-7)、(1-8) で表される化合物がより好ましい。

[0095] 一般式 (1-1) ~ (1-12)、(2-1) ~ (2-12) 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、又はジアルキルアミノ基としては、それぞれ、前記 R^h 及び R^i が形成する芳香環、並びに R^j 及び R^k が形成する芳香環が有する置換基で挙げられたものと同じものが挙げられる。 $P^5 \sim P^8$ としては、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、(無置換の) フェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-エトキシフェニル基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることが好ましく、生体に対する安全性の点から C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、フェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、チエニル基、又はフラニル基であることがより好ましく、 C_{1-20} アルキル基又は C_{1-20} アルコキシ基であることがさらに好ましく、 C_{1-10} アルキル基又は C_{1-10} アルコキシ基であることがよりさらに好ましく、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。ただし、これらの置換基以外の置換基であっても、さらに適当な置換基を導入することにより安全性を向上させることもできることから、これらの置換基に限定されるものではない。

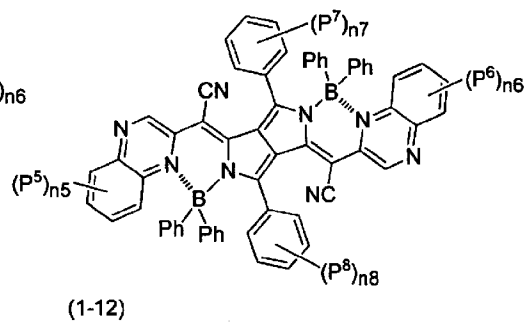
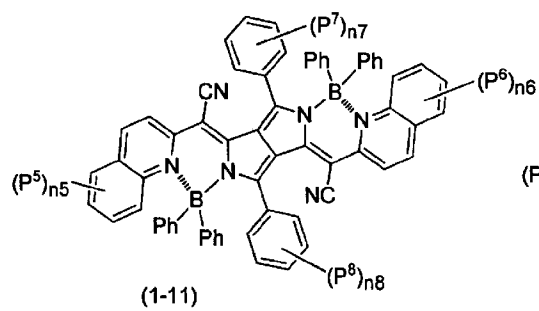
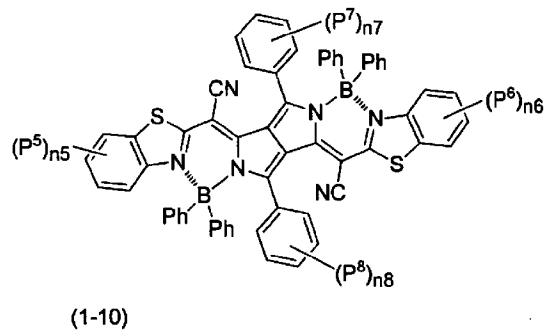
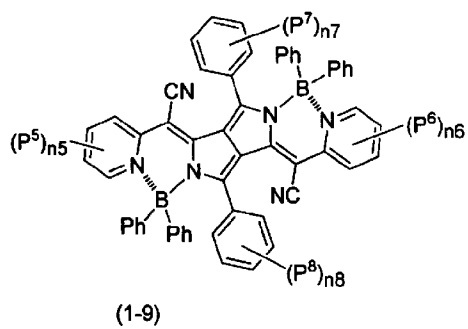
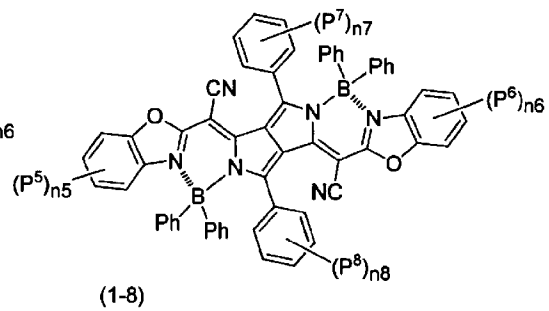
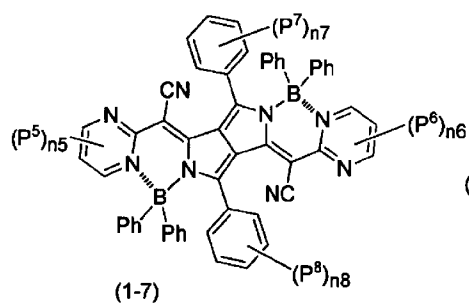
[0096] 一般式 (1-1) ~ (1-12)、(2-1) ~ (2-12) 中、 $n_5 \sim n_8$ は、互いに独立して、0 ~ 3 の整数を表す。一分子中に、 P^5 が複数個存在した場合 (すなわち、 n_5 が 2 又は 3 の場合)、複数の P^5 はいずれも同種の官能基であってもよく、異種類の官能基であってもよい。 $P^6 \sim P^8$ についても同様である。

[0097] [化12]



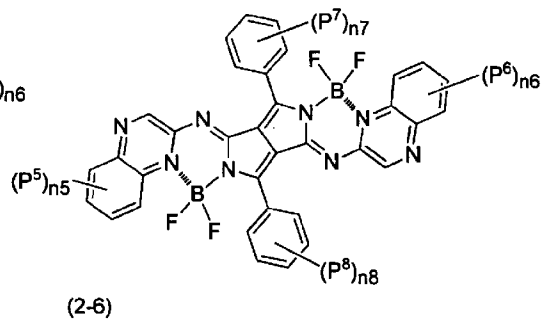
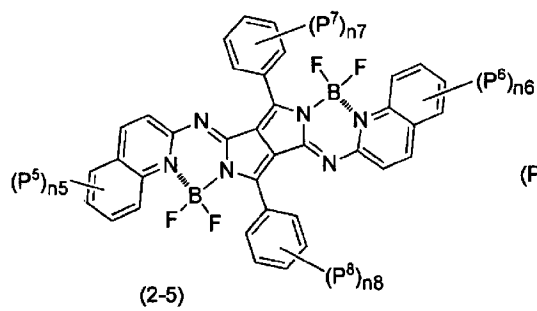
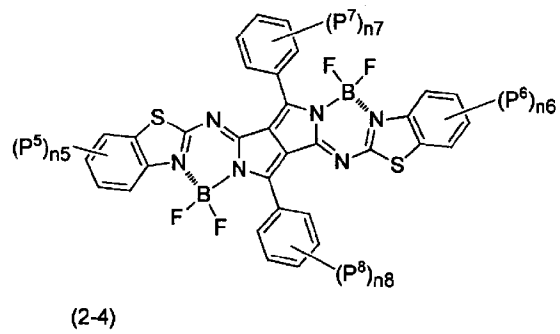
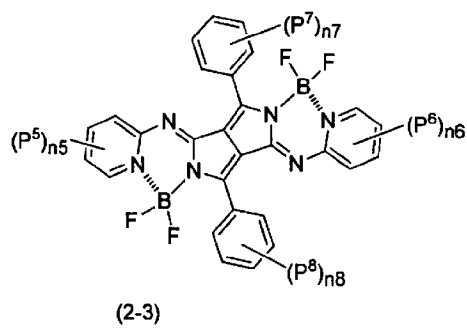
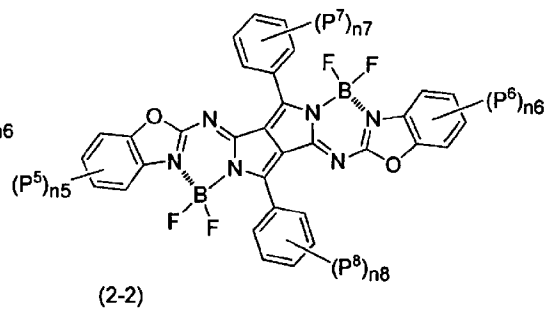
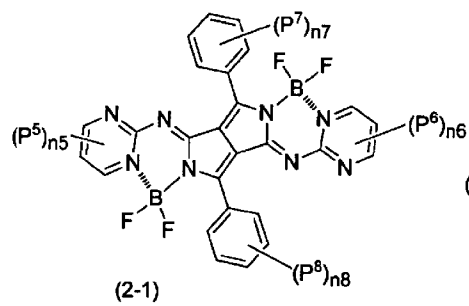
[0098]

[化13]



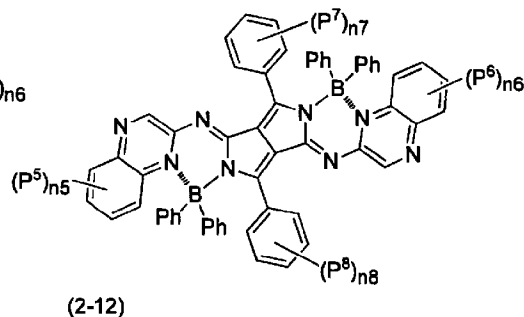
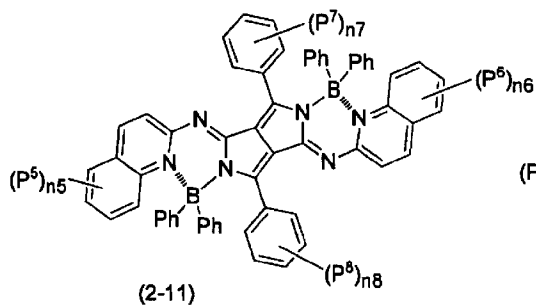
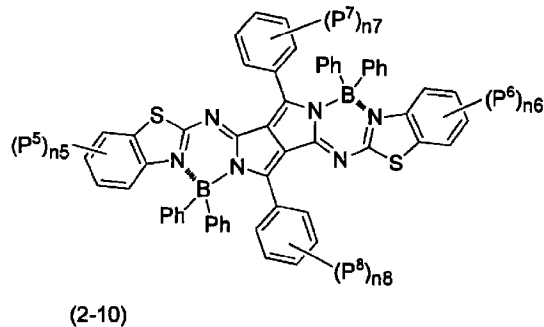
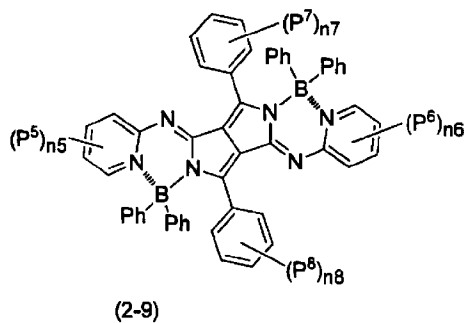
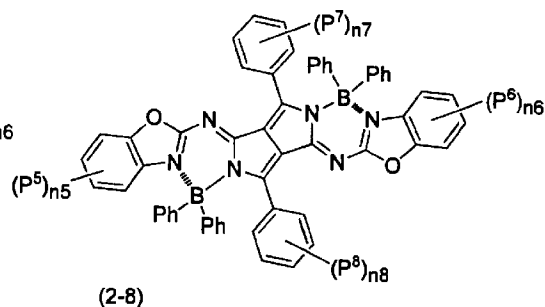
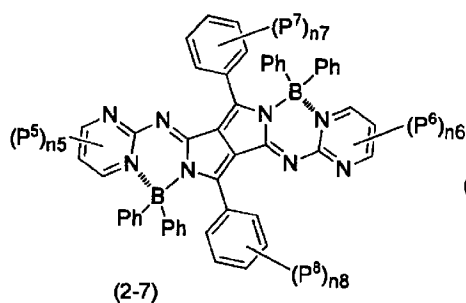
[0099]

[化14]



[0100]

[化15]



一般式 (1-1) ~ (1-12)、(2-1) ~ (2-12) で表される化合物としては、P⁵ ~ P⁸ が互いに独立して C₁₋₂₀ アルキル基又は C₁₋₂₀ アルコキシ基であり、n₅ ~ n₈ が互いに独立して 0 ~ 2 であるものが好ましく、P⁵ 及び P⁶ が互いに独立して C₁₋₂₀ アルキル基であり、n₅ 及び n₆ が互いに独立して 0 ~ 2 であり、P⁷ 及び P⁸ が互いに独立して C₁₋₂₀ アルコキシ基であり、n₇ 及び n₈ が互いに独立して 0 ~ 1 であるものがより好ましく、P⁵ 及び P⁶ が互いに独立して C₁₋₂₀ アルキル基であり、n₅ 及び n₆ が互いに独立して 1 ~ 2 であり、P⁷ 及び P⁸ が互いに独立して C₁₋₂₀ アルコキシ基であり、n₇ 及び n₈ が 1 であるものがさらに好ましい。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

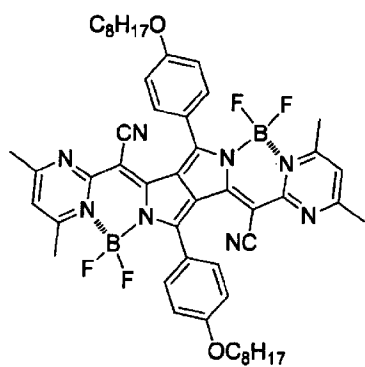
環基)であってもよい。当該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基が好ましく、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基がより好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。

当該アルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状のC₁₋₁₀アルコキシ基であるものが好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のC₄₋₁₀アルコキシ基であるものがより好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のオクチルオキシ基であるものが特に好ましい。

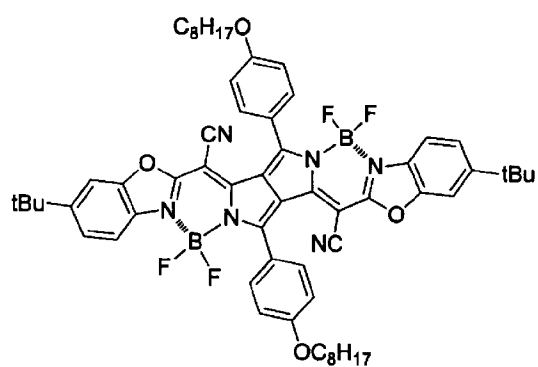
[0101] 一般式(1-1)～(1-12)で表される化合物としては、具体的には、下記の式(1-1-1)～(1-12-1)で表される化合物が挙げられる。「λ」は各化合物の吸収スペクトルのピーク波長であり、「E_m」は蛍光スペクトルのピーク波長である。

[0102]

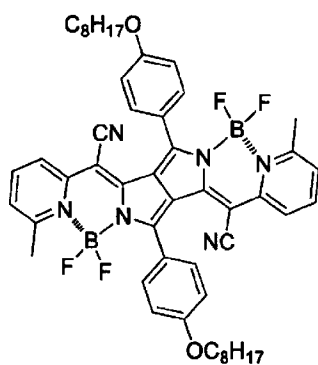
[化16]



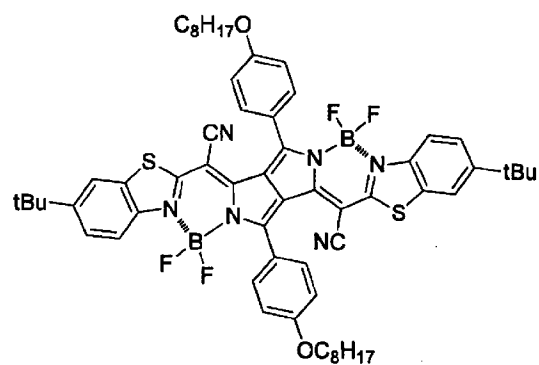
$\lambda = 684\text{nm}$ $E_m = 708\text{nm}$
(1-1-1)



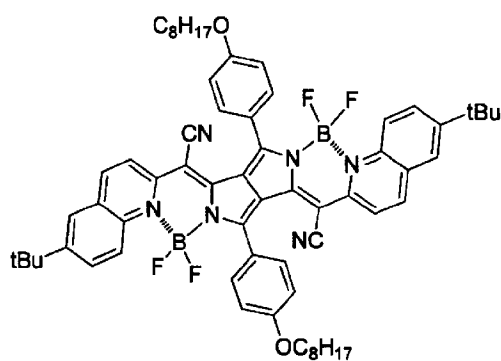
$\lambda = 690\text{nm}$ $E_m = 712\text{nm}$
(1-2-1)



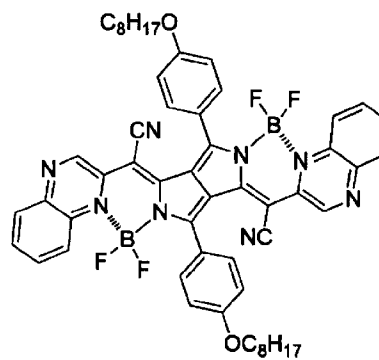
$\lambda = 707\text{nm}$ $E_m = 730\text{nm}$
(1-3-1)



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



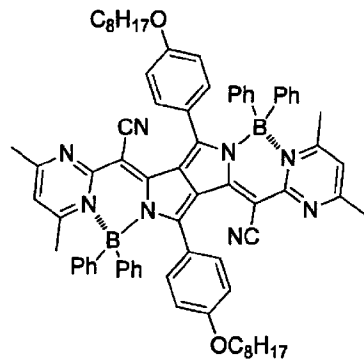
$\lambda = 754\text{nm}$ $E_m = 773\text{nm}$
(1-5-1)



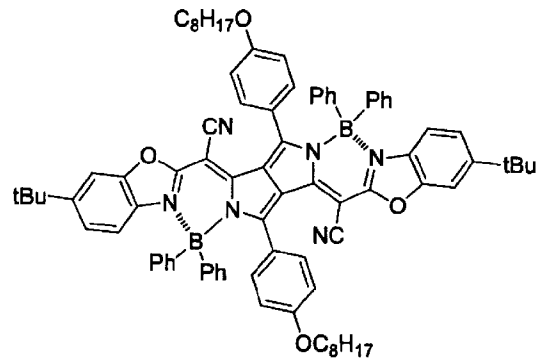
$\lambda = 789\text{nm}$ $E_m = 805\text{nm}$
(1-6-1)

[0103]

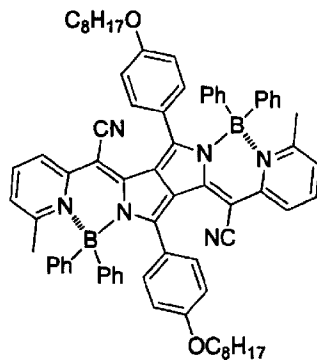
[化17]



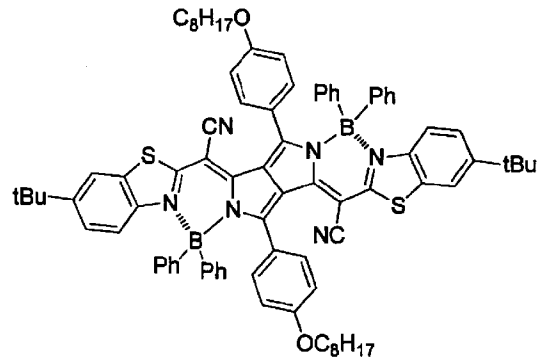
$\lambda = 737\text{nm}$ $E_m = 749\text{nm}$
(1-7-1)



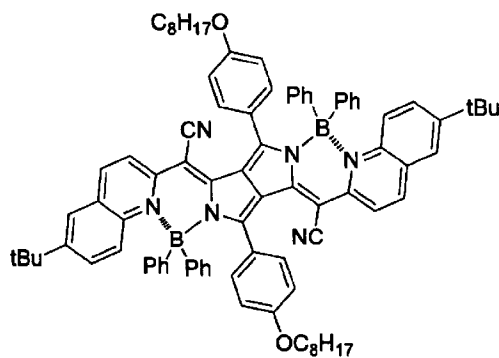
$\lambda = 747\text{nm}$ $E_m = 762\text{nm}$
(1-8-1)



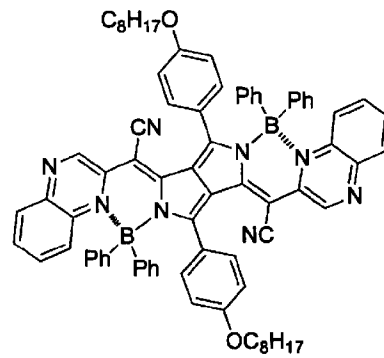
$\lambda = 763\text{nm}$ $E_m = 776\text{nm}$
(1-9-1)



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



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



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

[0104] <樹脂成分>

本発明に係る樹脂組成物が含有する樹脂成分は、特に限定されるものではなく、配合させる近赤外蛍光色素の種類、成形体を形成した際に要求される製品品質等を考慮して、公知の樹脂組成物やその改良物から適宜選択して用いることができる。例えば、当該樹脂成分は、熱可塑性樹脂であってもよく

、熱硬化性樹脂であってもよい。成形体に使用する場合には、熱硬化樹脂は溶融混練時に硬化する可能性があることから、本発明に係る樹脂組成物が含有する樹脂成分としては、熱可塑性樹脂であることが好ましい。本発明において用いられる樹脂成分としては、1種のみを用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。2種類以上を混合する場合には、相溶性の高い樹脂同士を組み合わせ用いることが好ましい。

[0105] 本発明において用いられる樹脂成分としては、例えば、ポリウレタン（PU）、熱可塑性ポリウレタン（TPU）等のウレタン系樹脂；ポリカーボネート（PC）；ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂等の塩化ビニル系樹脂；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル等のアクリル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロン（登録商標）等のポリアミド系樹脂；ポリスチレン（PS）、イミド変性ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂、イミド変性ABS樹脂、スチレン・アクリロニトリル共重合（SAN）樹脂、アクリロニトリル・エチレン-プロピレン-ジエン・スチレン（AES）樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリエチレン（PE）樹脂、ポリプロピレン（PP）樹脂、シクロオレフィン樹脂等のオレフィン系樹脂；ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース系樹脂；シリコーン系樹脂；フッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、イソシアヌレート系エポキシ樹脂、ヒダントイン系エポキシ樹脂等のエポキシ系樹脂；メラミン系樹脂やユリア樹脂等のアミノ系樹脂；フェノール系樹脂；不飽和ポリエステル系樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0106] 本発明に係る樹脂組成物が含有する樹脂成分としては、本発明に係る近赤外蛍光色素の分散性が高いことから、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、ウ

レタン系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド系樹脂又はアクリル系樹脂が好ましく、ウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び塩化ビニル系樹脂がより好ましい。特に、本発明に係る樹脂組成物を医療用材料として用いる場合には、血液などの体液への溶解性が低く、使用環境下において溶出し難い点や生体適合性を考慮すると、PTFE、テフロン（登録商標）、シリコーン、PU、TPU、PP、PE、PC、PET、PS、ポリアミド、PVCが好ましく、TPU、PU、PP、PE、PET、PSがより好ましく、PE、PPがさらに好ましく、PPが特に好ましい。

[0107] なお、本発明に係る樹脂組成物が熱可塑性樹脂組成物の場合、樹脂成分としては、樹脂成分全体として熱可塑性樹脂であればよく、少量の非熱可塑性樹脂を含有していてもよい。同様に、本発明に係る樹脂組成物が熱硬化性樹脂組成物の場合、樹脂成分としては、樹脂成分全体として熱硬化性樹脂であればよく、少量の非熱硬化性樹脂を含有していてもよい。

[0108] <樹脂組成物>

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

[0109] 樹脂組成物中の本発明に係る近赤外蛍光色素の含有量は、当該近赤外蛍光色素が樹脂に混合し得る濃度であれば特に限定されるものではないが、蛍光強度とその検出感度の観点からは0.0001質量%以上が好ましく、濃度消光や蛍光の再吸収による検出感度の観点からは1質量%以下が好ましく、0.0005～1質量%の範囲がより好ましく、0.001～0.5質量%の範囲がさらに好ましく、0.005～0.5質量%の範囲が特に好ましく、0.01～0.5質量%が最も好ましい。また、本発明に係る近赤外蛍光色素は、樹脂中においても高いモル吸光係数と高い量子収率を有しているた

め、樹脂中での色素濃度が比較的低くても、その発光をカメラ等で十分視認できる。色素濃度が低いことは、溶出する可能性が低くなること、樹脂組成物から加工された成形体からブリードアウトする可能性が低くなること、透明性が要求される成形体を加工できる等の点から望ましい。

[0110] 本発明に係る近赤外蛍光色素を樹脂成分に混合・分散する方法は、特に限定されるものではなく、公知のいずれの方法で行ってもよく、さらに添加剤を併用しても構わない。樹脂組成物に本発明に係る近赤外蛍光色素を添加して溶融混練させ、本発明に係る樹脂組成物を得ることができる。こうして樹脂中に本発明に係る近赤外蛍光色素が均一に分散された状態の樹脂組成物が得られる。

[0111] 樹脂と蛍光材料を溶融混練することによって蛍光材料を熱可塑性樹脂等に分散させる場合に、蛍光材料の分解点未満の温度で溶融混練を行った場合でも、樹脂や蛍光材料の種類及び混練条件によっては、分散不良を起こしてしまったり、蛍光材料が分解してしまうなどの原因によって蛍光を発しないことがある。そのため、蛍光材料が熱可塑性樹脂等に分散できるか否かは、蛍光材料の熱物性等から予測するのは困難である。

[0112] これに対して、本発明に係る近赤外蛍光色素は、溶融混練しても分解されにくい。このため、様々な樹脂成分に均一に混合・分散させることが可能であり、樹脂中においても高い量子収率で蛍光を発することが出来る。

[0113] また、樹脂中において高い量子収率で発光可能である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色素を分散させる場合、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、該色素が蛍光を効率よく発するためには、樹脂と相溶性が高く、均一に分散できることが望ましい。相溶性が高いかどうかの1つの指標としてS P値が挙げられる。色素のS P値と樹脂のS P値の差が小さければ、相溶性が高く均一に分散させることができる。一方、S P値等が異なる場合にも、他の物性パラメーターで説明することもできる。例えば、色素の溶解度、分配係数、比誘電率、分極率等の計算値、又は実測値から、

樹脂との相溶性を説明できる。

また、樹脂と蛍光色素の相溶性は、樹脂の結晶性によっても異なる場合がある。

[0114] その他にも、樹脂と蛍光色素との相溶性は、蛍光色素の分子自体が有する官能基によって制御できる。例えば、ポリプロピレンやポリエチレンのような脂溶（疎水）性のポリオレフィン系樹脂に分散させる場合は、蛍光色素分子が疎水性基を有していることが好ましい。例えば、脂環式アルキル基、長鎖アルキル基、ハロゲン化アルキル基、又は芳香環等の疎水性基を色素分子に導入することにより、樹脂との相溶性を向上させることができる。ただし、これらの官能基に限定されるわけではない。また、ポリウレタンやポリアミド等の極性の高い樹脂に分散させる場合は、蛍光色素分子がカルボキシ基、水酸基、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。

[0115] 樹脂との相溶性を高めるためには、色素分子の凝集を抑える必要がある。蛍光色素の場合、共役系の伸張や平面性の確保から分子に芳香環や複素環の導入が行なわれる。しかし、これらの環の導入により、平面性が高くスタッキングを起こしやすく、凝集しやすい傾向にある。本発明に係る近赤外蛍光色素は、ホウ素原子を中心とした広い共役平面からなる色素骨格を有しているため、凝集しやすいが、電子供与性基や電子求引性置換基を導入して分極させることや嵩高い官能基を導入することにより色素の凝集が抑えられており、様々な樹脂への相溶性が実現できていると推測される。

[0116] 相溶性の指標となる分配係数やS P値は、市販ソフトから計算で得られる「ハンセンの溶解性パラメーター」から、水／オクタノール分配係数やヒルデブランドのS P値として見積もることができる。

[0117] 本発明に係る近赤外蛍光色素は、P P等の樹脂成分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、混練された樹脂組成物や当該樹脂組成物から加工された成形体は、高い発光量子収率で安定して近赤外蛍光を発す

ることができる。本発明に係る近赤外蛍光色素が、他の多くの有機近赤外蛍光色素と異なり、樹脂組成物と溶融混練した場合でも分解せず、高い発光特性を示す理由は明らかではないが、本発明に係る近赤外蛍光色素は、広い共役平面からなる堅牢な色素骨格を有していることから π 電子が高度に非局在化し、分子全体が安定化されていることが考えられる。また、分子中で電子アクセプター部分として考えられるピロロピロール部分が2箇所のホウ素原子を介して、高度に芳香族化して安定になっているとも考えられる。さらに、ピロロピロール部分に芳香環などの置換基が導入されている場合は、その立体障害によって、ホウ素-窒素結合部分が立体的に保護されていることが推測される。一方、分子中の適切な位置に適切な置換基を導入してやれば、さまざまな樹脂への相溶性が優れ、均一に分散することが可能になる。このような点から、本発明に係る近赤外蛍光色素は、樹脂に溶融混練した場合でも高い発光特性を示すことが可能になったと推測される。なお、DPP系ホウ素錯体が、溶融混練のように負荷の高い処理によっても蛍光特性が損なわれないことは、本発明者らが初めて見出した知見である。

[0118] 励起光によるノイズカットのためのフィルターが備えられている一般的な発光検出器を用いる場合、本発明に係る樹脂組成物の極大吸収波長と極大蛍光波長の差（ストークスシフト）が小さいと、蛍光がフィルターによりカットされるため、高感度で検出することが難しい。そのため、本発明に係る樹脂組成物は、極大吸収波長と極大蛍光波長の差が5 nm以上のものが好ましく、10 nm以上のものがより好ましく、10 nm以上のものがさらに好ましい。ストークスシフトが大きいほど、励起光によるノイズカットのためのフィルターが備えられている一般的な検出器を用いた場合でも、当該成形体から発される蛍光をより高感度で検出することが可能である。

[0119] ただし、ストークスシフトが小さい場合でも、以下のような条件では、本発明に係る樹脂組成物からの近赤外蛍光を高感度に検出可能である。例えば、極大吸収波長よりも短波長光で励起することができれば、ノイズカットをしても蛍光を検出することが可能である。また、蛍光スペクトルがブロード

の場合には、ノイズカットしても十分に蛍光を検出することが可能である。一方で、蛍光色素の中には蛍光ピークを複数有しているものもある。その場合は、ストークスシフトが小さくても、より長波長側に蛍光ピーク（第2のピーク）があれば、ノイズカットによるフィルターが備えられている検出器を用いた場合でも高感度で検出することが可能である。本発明に係る樹脂組成物が複数の蛍光を有している場合における長波長側の蛍光ピーク波長は、極大吸収波長との差が30nm以上であればよく、50nm以上であれば好ましい。なお、励起光源やカットフィルターなどを適切に選択すれば、上述した条件に限定されるものではない。

[0120] 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、680nm以上であることが特に好ましい。更に、インプラントなどの医療用具として使用する場合には、700nm以上が好ましい。

[0121] 本発明に係る樹脂組成物及び当該組成物から得られる成形体は、極大蛍光波長が650nm以上のものである。被照射物の色彩が変わらず、かつ、検出感度を考慮すると、極大蛍光波長が650nm以上であれば実用的には問題がないが、700nm以上であることが好ましく、720nm以上であることがより好ましい。蛍光ピークを複数有する場合には、極大蛍光ピークの波長が720nm以下であっても、740nm以上に十分な検出感度を有する蛍光ピークがあればよい。その場合、長波長側の蛍光ピーク（第2のピーク）の強度が極大蛍光波長の強度に対して、5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。

[0122] 本発明に係る樹脂組成物及び当該組成物から得られる成形体としては、650nm～1500nmの範囲に強い吸収があり、この範囲で強い蛍光を発することが好ましい。650nm以上の光は、ヘモグロビンによる影響を受

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

[0123] 本発明に係る樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、前記樹脂成分と近赤外蛍光色素以外の他の成分を含有していてもよい。当該他の成分としては、紫外線吸収剤、熱安定剤、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。

[0124] <成形体>

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

[0125] 成形体の製造において、本発明に係る樹脂組成物のみから形成してもよく、本発明に係る樹脂組成物とその他の樹脂組成物を原料として用いてもよい。例えば、成形体の全部を本発明に係る樹脂組成物により成形してもよく、成形体の一部分のみを本発明に係る樹脂組成物により成形してもよい。本発明に係る樹脂組成物は、成形体の表面部分を構成する原料として用いられることが好ましい。例えば、カテーテルを成形する場合、カテーテルの先端部のみを本発明に係る樹脂組成物により成形し、残りの部分を近赤外蛍光色素を含有していない樹脂組成物により成形することにより、先端部のみが近赤外蛍光を発するカテーテルが製造できる。また、本発明に係る樹脂組成物と近赤外蛍光色素を含有していない樹脂組成物とを交互に積層して成形することにより、ストライプ状に近赤外蛍光を発する成形体が製造できる。その他

、成形体の視認性を高めるための表面コーティングを行ってもよい。

[0126] 蛍光検出は、市販されている蛍光検出装置等を使用し、常法により実施することができる。蛍光検出に用いる励起光としては、任意の光源を使用でき、波長幅が長い近赤外線ランプの他、波長幅が狭いレーザー、LEDなどを使用することができる。

[0127] 本発明に係る近赤外蛍光色素を含有する樹脂組成物から得られた成形体は、近赤外領域の光を照射しても色彩が変わらず、従来よりも高感度に検出可能な近赤外蛍光を発するため、当該成形体は、特に、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。

[0128] 本発明に係る近赤外蛍光色素を含有する樹脂組成物から得られた成形体を蛍光検出する場合には、近赤外領域の励起光を照射することが好ましいが、被照射物の色彩が多少赤みを帯びても構わない場合には、必ずしも近赤外線領域の励起光を使用する必要はない。例えば、励起光を照射して体内の医療用具を蛍光検出しようとした場合、皮膚などの生体に対する透過性の高い波長領域で励起光を使用することが必要となるが、この場合には、生体透過性の高い650nm以上の励起光を使用すればよい。

[0129] 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。

実施例

[0130] 以下、実施例及び比較例等を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0131] [製造例1] 近赤外蛍光色素Aの合成

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

[0132] 2L容四口フラスコに4-ヒドロキシベンゾニトリル(25.3g、21

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

[0133] 次に、アルゴン気流下、500 mL容四口フラスコにtert-ブチルオキシカリウム(25.18 g、224.4 mmol)、tert-アミルアルコール160 mLを入れた。そこへ、先に合成した化合物(a-1)(14.8 g、64 mmol)をtert-アミルアルコール7 mLと混合した溶液を加えた。加熱還流下、コハク酸ジイソプロピルエステル(6.5 g、32 mmol)をtert-アミルアルコール10 mLに混合した溶液を約3時間かけて滴下し、滴下終了後、6時間加熱還流した。室温に戻した後、粘性の高い反応液を酢酸:メタノール:水=1:1:1の溶液に入れ、加熱還流を数分行くと赤い固体が析出した。固体をろ別し、加熱したメタノール、及び水で洗浄することによって3,6-(4-オク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(a-2)の赤色固体を得た(収量:5.6 g、収率:32%)。

[0134] また、200 mL容三口フラスコに4-tert-ブチルアニリン(10 g、67 mmol)、酢酸70 mL、チオシアン酸ナトリウム(13 g、160 mmol)を入れた。

系内を15℃以下に保ちながら、臭素(4.5 mL、87 mmol)を約20分間かけて滴下し、その後3.5時間15℃以下で攪拌した。反応液を28%アンモニア水150 mLに入れ、しばらく攪拌し、析出した固体をろ別後、この固体をジエチルエーテルで抽出し、有機層を水で洗浄した。ジエチルエーテルを減圧濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶

離液：ジクロロメタン／酢酸エチル）で精製し、2-アミノ-6-tert-ブチルベンゾチアゾール（a-3）を淡黄色固体として得た（収量：10.32 g、収率：69%）。

[0135] 次に、水冷下、1 L容4つ口フラスコに水酸化カリウム（75.4 g、1340 mmol）、エチレングリコール（175 mL）を入れた。系内をアルゴン雰囲気下にし、化合物（a-3）（7.8 g、37.8 mmol）を入れ、系内の酸素を除去するために、アルゴンでバブリングを行った後、110℃で18時間反応させた。反応液を40℃以下に水冷し、予めアルゴンバブリングをした2 mol/L塩酸を系内に滴下して、中和を行った（pH 7付近）。析出した白色固体をろ別し、水洗後、減圧乾燥した。白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル）で精製し、4-tert-ブチル-2-メルカプトアニリン（a-4）の白色固体を得た（収量：2.39 g、収率：35%）。

[0136] 更に、100 mL容三口フラスコに酢酸（872 mg、14.5 mmol）、アセトニトリル30 mLを入れ、系内をアルゴン雰囲気下にした。アルゴン雰囲気下、マロノニトリル（2.4 g、36.3 mmol）、化合物（a-4）（2.39 g、13.2 mmol）を加え、2時間加熱還流した。アセトニトリルを減圧除去し、残渣を酢酸エチルに溶解し、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで処理した。硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル）で精製し、2-(6-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-イル)アセトニトリル（a-5）の単黄色固体を得た（収量：1.98 g、収率：65%）。

[0137] 続いて、アルゴン気流下200 mL容三口フラスコに化合物（a-2）（1.91 g、3.5 mmol）、化合物（a-5）（1.77 g、7.68 mmol）、トルエン68 mLを加え、加熱還流した。加熱還流下、オキシ塩化リン（2.56 mL、27.4 mmol）をシリンジで滴下し、更に2時間加熱還流した。反応終了後、氷冷しながら、ジクロロメタン40 mL及び

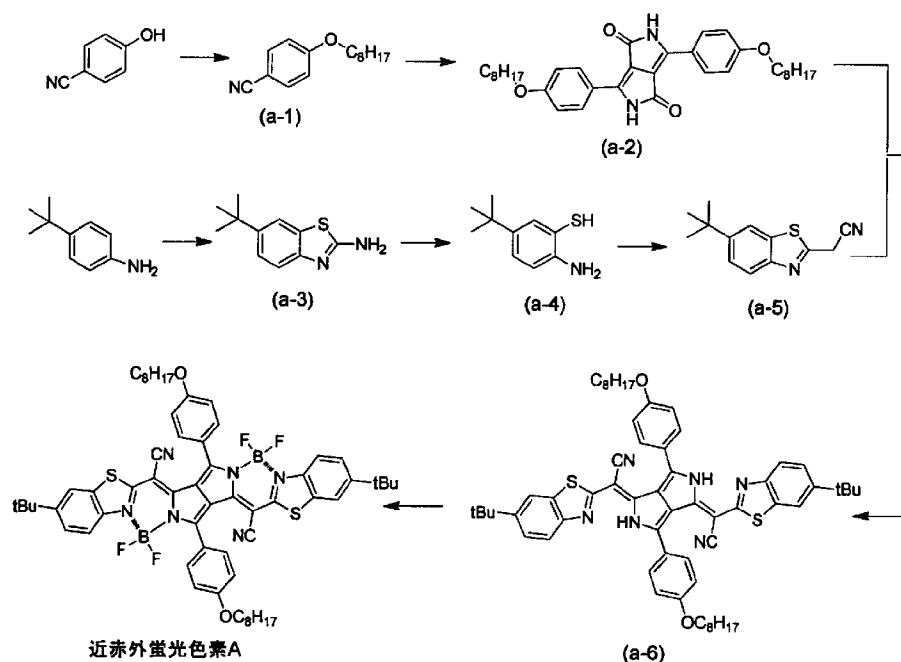
飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 40 mL を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで処理し、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル）で不純物をおおまかに除去した。溶媒を留去して得られた残渣を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／ジクロロメタン）で精製し、前駆体（a-6）の緑色固体を得た（収量：1.56 g、収率：46%）。

[0138] 最後に、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに前駆体（a-6）（1.52 g、1.57 mmol）、トルエン 45 mL、トリエチルアミン（4.35 mL、31.4 mmol）、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（7.88 mL、62.7 mmol）を加え、1 時間加熱還流した。反応液を氷冷し、析出した固体をろ別し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、50%メタノール水溶液及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥させた。得られた残渣をトルエンに溶解し、メタノールを加えて、沈殿させることで近赤外蛍光色素 A の濃緑色固体を得た（収量：1.25 g、収率：75%）。

[0139] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.90 ppm (d, 2H)、7.72–7.69 (m, 6H)、7.51 (dd, 2H)、7.08 (d, 2H)、4.07 (t, 4H)、1.84 (m, 4H)、1.52 (s, 18H)、1.35–1.32 (m, 24H)、0.92 (t, 6H)。

[0140]

[化18]



[0141] [製造例2] 近赤外蛍光色素Bの合成

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

[0142] 300mL容三口フラスコに、4-tert-ブチルアニリン（29.8g、0.2mol）、6mol/L塩酸（100mL）を加え、還流しながらクロトンアルデヒド（15.4g、0.22mol）を滴下し、さらに2時間還流した。還流を停止し、該300mL容三口フラスコ内の反応液に対して、熱いうちに塩化亜鉛（27.2g、0.2mol）を加えて、室温で一晩攪拌した。上澄み液を除き、黄色いシロップ状の残渣にイソプロパノールを加えて2時間還流した。得られた混合物を70℃に冷却し、石油エーテル（200mL）を加え、析出した結晶を濾集し、ジエチルエーテルで洗浄後、乾燥させることにより、亜鉛錯体を得た。この亜鉛錯体を水／アンモニア（120mL／60mL）の混合液に加え、ジエチルエーテルジエチルエ

ーテル（80 mL）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（b-1）の黄色液体を得た（収量16.2 g、収率41%）。

[0143] 次に、200 mL容三口フラスコに、化合物（b-1）（16.0 g、80 mmol）、クロロホルム（50 mL）を入れて攪拌し、トリクロロイソシアヌル酸（6.52 g、28 mmol）を分割しながら加えた。得られた混合物を1時間還流後、析出した固体を濾過、クロロホルムで洗浄し、得られた有機層を1 mol/Lの硫酸で3回抽出した。回収された水層を合わせて、炭酸ナトリウム水溶液で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（b-2）の単黄色結晶を得た（収量4.8 g、収率25.7%）。

[0144] さらに、100 mL容三口フラスコに、化合物（b-2）（4.7 g、20 mmol）、シアン化ナトリウム（1.47 g、30 mmol）、少量のヨウ化ナトリウム、DMF（50 mL）を入れ、60℃で2時間反応した。反応液を冷却後、水（200 mL）／酢酸エチル（300 mL）で抽出し、得られた酢酸エチル層をさらに水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、石油エーテルで再結晶し、2-（6-tert-ブチルキノリン-2-イル）アセトニトリル（b-3）の黄色結晶を得た（収量1.9 g、収率42.4%）。

[0145] 続いて、アルゴン気流下、200 mL容三口フラスコに、製造例1で得られた化合物（a-2）（2.18 g、4.0 mmol）、化合物（b-3）（1.9 g、8.5 mmol）、脱水トルエン（68 mL）を加え、加熱還流した。加熱還流下、オキシ塩化リン（2.62 mL、28 mmol）をシリンジで滴下し、さらに2時間加熱還流した。反応終了後、氷冷しながら、ジクロロメタン（40 mL）及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（40 mL）を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで処理し、硫酸マグネシウムを濾別後、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカ

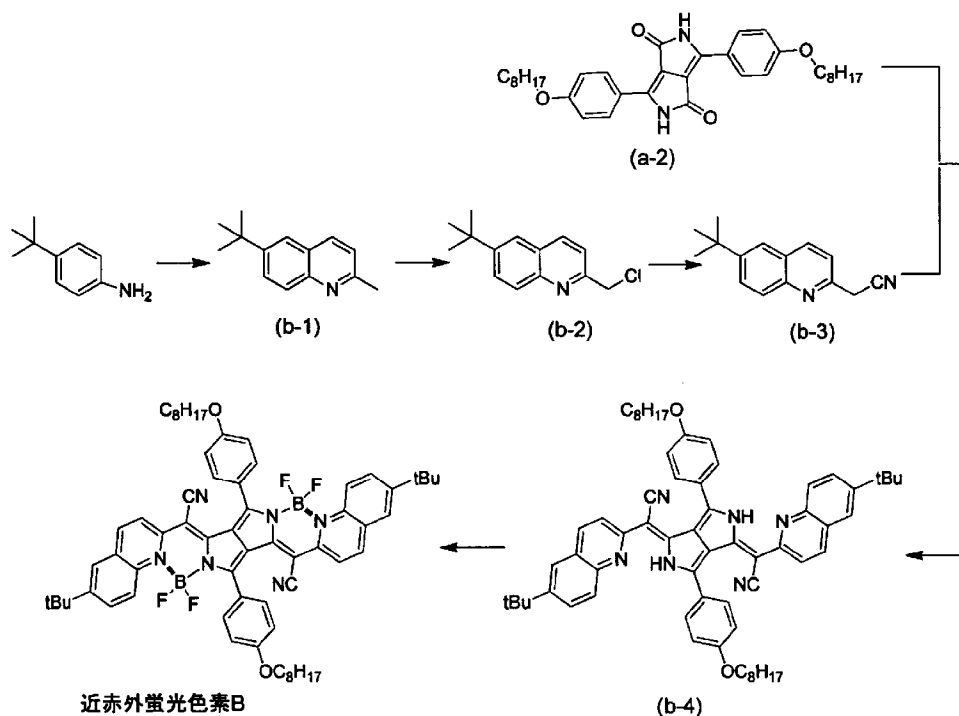
ラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル）にかけて不純物をおおまかに除去した。溶媒を留去して得られた残渣を再度シリカゲルラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／ジクロロメタン）で精製し、前駆体（b-4）の緑色固体を得た（収量：1.84 g、収率：48%）。

[0146] 最後に、アルゴン気流下、200 mL容三口フラスコに、前駆体（b-4）（1.72 g、1.8 mmol）、トルエン（45 mL）、トリエチルアミン（4.35 mL、31.4 mmol）、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（7.88 mL、62.7 mmol）を加え、1時間加熱還流した。反応液を氷冷し、析出した固体を濾別後、当該固体を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、50%メタノール水溶液及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥させた。得られた残渣をトルエンに溶解し、メタノールを加えて、沈殿させることにより、近赤外蛍光色素Bの緑色固体を得た（収量：1.10 g、収率：58%）。

[0147] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 8.42 (m, 2H)、8.14 (d, 2H)、7.74 (dd, 2H)、7.72 (d, 4H)、7.66 (m, 4H)、7.06 (m, 4H)、4.08 (t, 4H)、1.85 (m, 4H)、1.53 (m, 4H)、1.45–1.2 (m, 16H)、1.36 (s, 18H)、0.91 (t, 6H) ppm。

[0148]

[化19]



[0149] [製造例3] 近赤外蛍光色素Cの合成

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

[0150] アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに、水素化ナトリウム（60%分散体、流動パラフィン）（4.0 g、100 mmol）、脱水DMF（40 mL）を加え、0℃に冷却した。同温で攪拌しながらシアノ酢酸tert-ブチルエステル（11.9 g、85 mmol）をゆっくりと加え、室温で1時間攪拌した。次いで、2-クロロ-4,6-ジメチルピリミジン（10 g、70 mmol）を加えて、90℃で36時間反応した。反応液を5%塩化ナトリウム水溶液（200 mL）が入った三角フラスコに注ぎ、酢酸で中和した。析出した黄色沈殿物を濾集し、水で洗浄後、乾燥させることにより、シアノー（4,6-ジメチル-ピリミジン-2-イル）酢酸tert-

ブチルエステル (c-1) を得た (収量 9.8 g、収率 56.9%)。

[0151] 次に、300 mL 容三口フラスコに、化合物 (c-1) (9.8 g、40 mmol)、ジクロロメタン (60 mL)、トリフルオロ酢酸 (30 mL) を加え、室温で終夜反応した。反応液を飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、ジクロロメタン層を分離後、水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (石油エーテル/酢酸エチル = 1/5) で精製し、(4,6-ジメチル-ピリミジン-2-イル) アセトニトリル (c-2) の白色結晶を得た (収量 0.85 g、収率 14.5%)。

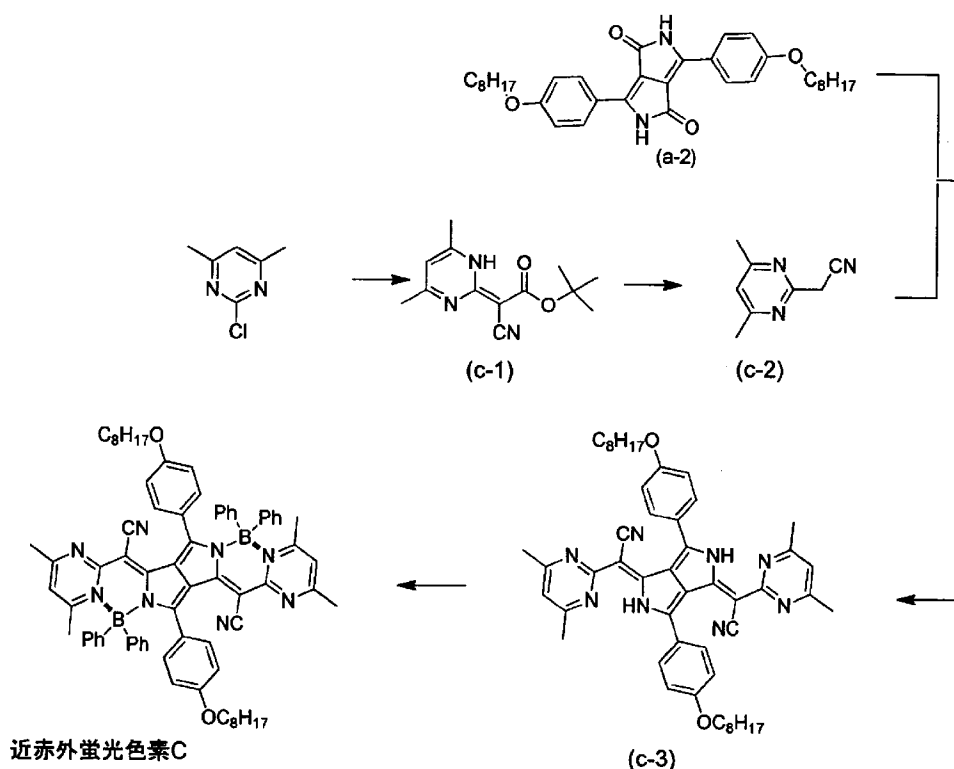
[0152] 続いて、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに、製造例 1 で得られた化合物 (a-2) (1.36 g、2.5 mmol)、化合物 (c-2) (0.81 g、5.5 mmol)、脱水トルエン (50 mL) を加え、加熱還流した。加熱還流下、塩化ホスホリル (2.34 mL、25 mmol) をシリンジで滴下し、さらに 2 時間加熱還流した。反応終了後、氷冷しながら、ジクロロメタン (40 mL) 及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで処理し、硫酸マグネシウムを濾別後、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル) にかけて不純物をおおまかに除去した。溶媒を留去して得られた残渣を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/酢酸エチル = 50/1) で精製し、前駆体 (c-3) の緑色固体を得た (収量: 0.54 g、収率: 27%)。

[0153] 最後に、アルゴン気流下、100 mL 容二口フラスコに、前駆体 (c-3) (522 mg、0.65 mmol)、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (258 mg、2.0 mmol)、ジクロロメタン (20 mL) を入れ、還流しながらクロロジフェニルボラン (600 mg、3.0 mmol) を加え、終夜反応した。反応液を水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をメタノールで洗浄後、カラムクロマトグラフィー

(溶離液：ジクロロメタン／酢酸エチル＝１００／１)で精製し、近赤外蛍光色素Cの緑色固体を得た（収量：０．２４ｇ、収率：３２．６％）。

[0154] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 7.11 (m, 20H)、6.43 (m, 4H)、6.25 (s, 2H)、6.02 (m, 4H)、3.92 (t, 4H)、2.27 (s, 6H)、1.78 (m, 10H)、1.5–1.2 (m, 20H)、0.85 (t, 6H) ppm。

[0155] [化20]



[0156] [製造例4] 近赤外蛍光色素Dの合成

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

[0157] 1-ブロモオクタン（48g、249mmol）に代えて、1-ブロモ-2-エチルヘキサン（48g、249mmol）を使用した以外は製造例1と同様の操作を行い、3,6-（4-（2-エチルヘキシル）オキシフェニ

ル) ピロロ[3, 4-c]ピロール-1, 4 (2H, 5H)-ジオン (d-2) の赤色固体を得た (収量: 4.6 g)。

[0158] 次に、100 mL 容二口フラスコに、2-アミノ-4-tert-ブチルフェノール (5.24 g、31.7 mmol)、2-シアノーアセチミディック酸エチルエステル塩酸塩 (4.45 g、33.3 mmol)、ジクロロメタン (30 mL) を加え、終夜還流した。反応液をジクロロメタン (100 mL) で希釈し、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で2回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去して (5-tert-ブチル-ベンゾオキサゾール-2-イル)-アセトニトリル (d-3) の黄色液体を得た (収量 6.3 g、収率 88%)。

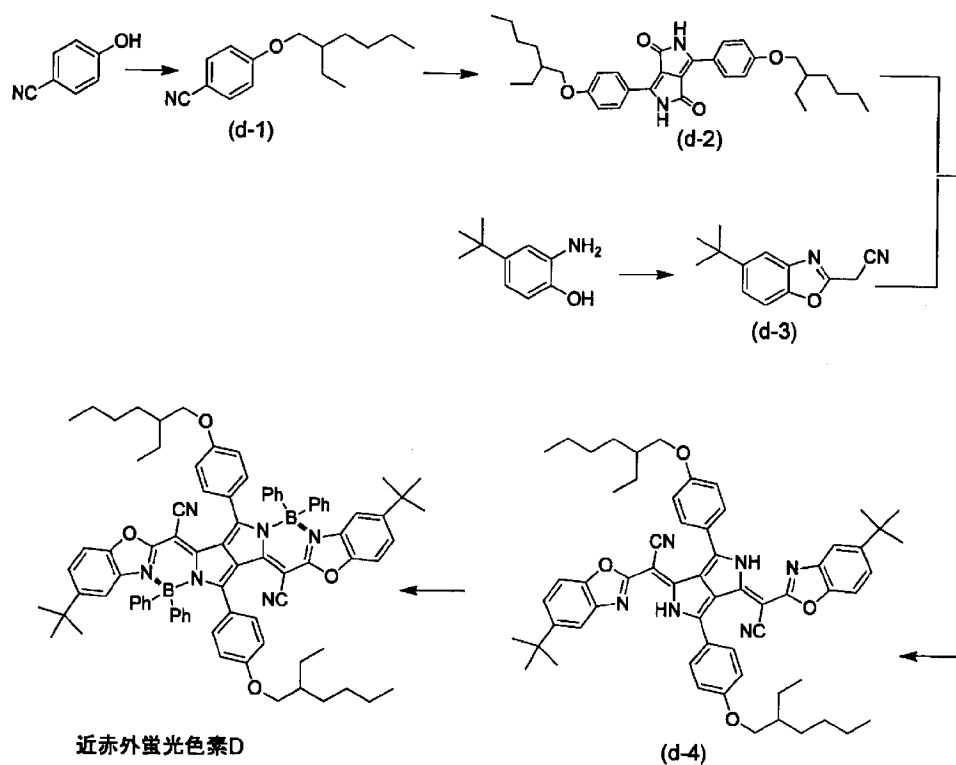
[0159] 続いて、アルゴン気流下、200 mL 容三口フラスコに、化合物 (d-2) (1.64 g、3.0 mmol)、化合物 (d-3) (1.41 g、6.6 mmol)、脱水トルエン (50 mL) を加え、加熱還流した。加熱還流下、塩化ホスホリル (2.34 mL、25 mmol) をシリンジで滴下し、さらに2時間加熱還流した。反応終了後、氷冷しながら、ジクロロメタン (40 mL) 及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで処理し、硫酸マグネシウムを濾別後、溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル) にかけて不純物をおおまかに除去した。溶媒を留去して得られた残渣を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン) で精製し、前駆体 (d-4) の青緑色固体を得た (収量: 0.98 g、収率: 35%)。

[0160] 最後に、アルゴン気流下、100 mL 容二口フラスコに、前駆体 (d-4) (973 mg、1.0 mmol)、N, N-ジイソプロピルエチルアミン (387 mg、3.0 mmol)、ジクロロメタン (30 mL) を入れ、還流しながらクロロジフェニルボラン (900 mg、4.5 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）で精製し、近赤外蛍光色素Dの緑色固体を得た（
収量：0.42 g、収率：35%）。

[0161] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.11$ (m, 24 H)、
6.62 (m, 4 H)、6.32 (m, 6 H)、3.8–3.9 (m, 4 H)
)、2.27 (s, 6 H)、1.8 (m, 2 H)、1.6–1.3 (m, 16 H)、
1.38 (s, 18 H)、0.9–1.0 (m, 12 H) ppm。

[0162] [化21]



[0163] [比較製造例] アゾーハウ素錯体化合物の合成

(1) ヒドラゾン化合物の製造

合成装置用ナスフラスコに、オルトキノン誘導体 (200 mg, 5.33×10^{-4} mol) と 2-ヒドラジノ安息香酸塩酸塩 (402 mg, 2.13×10^{-3} mol) を加えた後、さらにメタノール：水：ジメチルスルホキシド = 3 : 4 : 4 の混合溶媒 (55 mL) を加え、50℃で加熱撹拌した。反応を開始すると、反応溶液に結晶が析出した。反応開始から13時間後、反応溶液の加熱をやめ、撹拌しながら室温で放冷した。析出した結晶を濾別

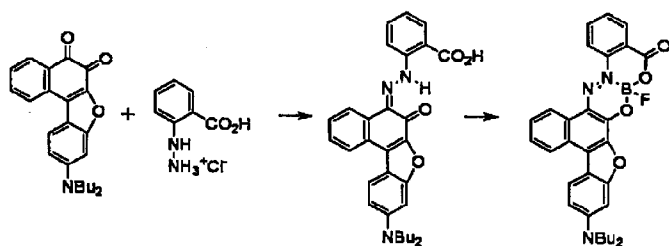
し、メタノール：水＝４：１の混合溶媒で洗浄し、赤茶色粉末状結晶を得た（収量：９６ｍｇ，収率：３５．３％）。この化合物は溶解性が低いため、これ以上精製せず、ホウ素錯体化を行った。

[0164] (2) アゾーホウ素錯体化合物の製造

上記(1)で得られた赤茶色粉末状結晶（２００ｍｇ， 3.92×10^{-4} mol）を３００ｍＬナスフラスコに入れ、ジクロロメタン（７０ｍＬ）を加えた。さらにトリエチルアミン（１３７ｍｇ， 1.37×10^{-3} mol）を加えてヒドラゾン化合物を完全に溶解させてから、三フッ化ホウ素エーテル錯塩（３３４ｍｇ， 2.35×10^{-3} mol）を滴下し、室温で攪拌して反応を行った。反応開始から３日間後、ＴＬＣで反応の進行が確認できなくなったため、水を加えて反応を停止した。ジクロロメタン層を分離し水洗した後、減圧濃縮した。得られた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＝１０／１）で精製し、緑色粉末結晶である目的化合物を得た（収量：６２．２ｍｇ，収率：２９．４％）。

[0165] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ＝１．０３（６Ｈ，ｔ， J ＝７．４６），１．４０－１．４９（ｉｖＨ，ｍ），１．６６－１．７４（ｉｖＨ，ｍ），３．４７（ｉｖＨ，ｔ），６．７８（１Ｈ，ｄ， J ＝２．２０），６．９０（１Ｈ，ｄｄ， J ＝２．２０， J ＝９．１６），７．４８（１Ｈ，ｔ， J ＝７．４４），７．６６－７．７８（ｉｉｉＨ，ｍ），８．１３（１Ｈ，ｄ， J ＝９．１６），８．３０－８．３３（２Ｈ，ｍ），８．３９（１Ｈ，ｄ， J ＝７．７０），８．７５（１Ｈ，ｄ， J ＝７．７０）

[0166] [化22]



[0167] [実施例１]近赤外蛍光色素Ａの特性評価

TPUペレット（製品名：T e c o f l e x E G - 6 0 D - B 4 0、L u b r i z o l社製）（100g）と、製造例1で合成した近赤外蛍光色素A（5mg）を混合し、ペレット表面に色素を付着させた。次いで、当該ペレットをラボプラストミルに投入し、以下（i）～（iv）の4つの条件にて溶解混練（kneading）した。

（i）190℃・10分

（ii）220℃・3分

（iii）220℃・6分

（iv）220℃・10分

その後、混練された色素含有樹脂を取り出し、フィルム化した。フィルム化は、以下のようにして行った。まず、熔融混練された色素含有樹脂を200℃に熱した鉄板で挟みながら5分間加熱し、当該鉄板を冷却しながら、5～10MPaでプレスした。

[0168] 得られたフィルムの吸収スペクトルをSHIMADZU社製の紫外可視近赤外分光光度計「UV3600」で測定し、発光スペクトルを日本分光（株）製の分光蛍光光度計「FP-8600」で測定したところ（励起波長740nm）で測定し、蛍光量子収率を浜松ホトニクス社製の絶対PL量子収率測定装置「Quantaurs-QY C11347」で測定した。

[0169] （i）～（iv）どの混練条件においても、吸収スペクトルのピーク波長はほぼ変わらなかった（図1参照）。また、吸収スペクトルのピーク波長が739nmであり、蛍光スペクトルのピーク波長が758nm、833nmであり、蛍光量子収率は37%であった。さらに、当該フィルムの近赤外蛍光検出カメラでの視認性を評価したところ、視認性は非常に良かった。

なお、近赤外蛍光検出カメラには、励起光源として中心波長740nmのLEDリング照明器を備え、800nmより長波長の光を透過する光学フィルタを挿入した一般的なCMOSカメラを使用した。

[0170] [実施例2] 近赤外蛍光色素Bの特性評価結果

実施例1において、近赤外蛍光色素Aに代えて、製造例2で合成した近赤

外蛍光色素Bを使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、色素含有樹脂を得て、得られた色素含有樹脂をフィルム化した。得られた色素含有フィルムの吸収スペクトル、蛍光スペクトル、及び蛍光量子収率を実施例1と同様にして測定した。

[0171] (i) ~ (iv) どの混練条件においても、吸収スペクトルのピーク波長はほぼ変わらなかった(図2参照)。また、吸収スペクトルのピーク波長が764nmであり、蛍光スペクトルのピーク波長が776nm、865nmであり、蛍光量子収率は38%であった。

また、近赤外蛍光色素Bの含有フィルムと色素不含フィルムを並べ、実施例1に記載の近赤外蛍光検出カメラで撮影した写真を図3に、さらに、これらのフィルム上に厚さ2mmの豚肉を置いてカメラで撮影した写真を図4に示した。結果より明らかなように、本発明に係る樹脂組成物からなるフィルムは、近赤外蛍光カメラでの視認性が優れ(図3)、厚さ2mmの豚肉ごしでもはっきりと観察することができた(図4)。

[0172] [比較例1] アゾーホウ素錯体化合物の特性評価結果

PPペレット(製品名:B221WA、プライムポリマー社製)(50g)と、比較製造例1で合成したアゾーホウ素錯体化合物(16.5mg)を混合し、ペレット表面に色素を付着させた。次いで、当該ペレットをラボプラスチックミルに投入し、下記(v) ~ (viii)の4つの条件にて溶解混練(kneading)した。その後、混練された色素含有樹脂を取り出し、実施例1と同様な工程にてフィルム化した。

(v) 180℃・10分

(vi) 230℃・3分

(vii) 230℃・6分

(viii) 230℃・10分

得られた色素含有フィルムの吸収スペクトルを実施例1と同様にして測定した。

[0173] 230℃で溶解混練した際に、650nm付近の吸光度が経時的に減少し

ていることから、分解していると考えられる（図5参照）。

[0174] 実施例1, 2および比較例1の結果から、本発明に係る構造の色素は優れた熱安定性を有し、溶解混練に適していることが明らかになった。

[0175] [実施例3] 近赤外蛍光色素Cの特性評価結果

実施例1において、近赤外蛍光色素Aに代えて、製造例3で合成した近赤外蛍光色素Cを使用し、さらに溶解混練の条件を190℃10分間で行った以外は実施例1と同様の操作を行い、色素含有樹脂を得、得られた色素含有樹脂をフィルム化した。得られた色素含有フィルムの吸収スペクトル、蛍光スペクトル、及び蛍光量子収率を実施例1と同様にして測定したところ、吸収スペクトルのピーク波長が756nmであり、蛍光スペクトルのピーク波長が778、870nmであり、蛍光量子収率は35%であった。さらに、当該フィルムの近赤外蛍光検出カメラでの視認性を評価したところ、視認できた。

[0176] [実施例4] 近赤外蛍光色素Dの特性評価結果

実施例1において、近赤外蛍光色素Aに代えて、製造例4で合成した近赤外蛍光色素Dを使用し、さらに溶解混練の条件を190℃10分間で行った以外は実施例1と同様の操作を行い、色素含有樹脂を得、得られた色素含有樹脂をフィルム化した。得られた色素含有フィルムの吸収スペクトル、蛍光スペクトル、及び蛍光量子収率を実施例1と同様にして測定したところ、吸収スペクトルのピーク波長が744nmであり、蛍光スペクトルのピーク波長が787、865nmであり、蛍光量子収率は36%であった。さらに、当該フィルムの近赤外蛍光検出カメラでの視認性を評価したところ、視認できた。

[0177] [実施例5]

近赤外蛍光色素Aを含有する樹脂フィルムからの近赤外蛍光色素Aの溶出性について調べた。

近赤外蛍光色素Aを100mg使用し、さらに溶解混練の条件を190℃10分間で行った以外は実施例1と同様の操作を行い、近赤外蛍光色素Aの

色素濃度が0.1質量%である膜厚約300 μ mの色素含有TPUフィルムを製造した。

得られた色素含有TPUフィルムについて、溶出試験を行った。フィルムの溶出操作は、ISO10993-10 Annex Eに従って、以下の通り行った。まず、色素含有TPUフィルム5gを2×2cm以下の大きさに裁断し、100mLのメタノールと共に300mL容の三角フラスコに添加し、25℃の室温で8時間振とうした。次いで、一旦メタノールをろ過し、同じフィルム細片を使用して更に2回、同量のメタノールで抽出した。合計3回の操作で得たメタノール抽出液をエバポレーターで濃縮し、残渣をジクロロメタン5mLに溶解して試験液とした。

得られた試験液の吸収スペクトルと発光スペクトルを測定したところ、試験液から近赤外蛍光色素Aに由来する吸収及び蛍光は認められず、TPUフィルムから近赤外蛍光色素Aが溶出しないことが明らかとなった。この結果からも、本発明に係る樹脂組成物を用いて成形した医療用インプラントは、安全性の高いものになり得ることが明らかである。

[0178] [実施例6]

近赤外蛍光色素Aに代えて、製造例2で合成した近赤外蛍光色素Bを使用した以外は実施例5と同様の操作を行い、得られた色素含有フィルムからの色素の溶出性を試験した。

この結果、試験液から近赤外蛍光色素Bに由来する吸収及び蛍光は認められず、TPUフィルムから近赤外蛍光色素Bが溶出しないことが明らかとなった。この結果からも、本発明に係る樹脂組成物を用いて成形した医療用インプラントは、安全性の高いものになり得ることが明らかである。

[0179] [実施例7]

近赤外蛍光色素Aに代えて、製造例3で合成した近赤外蛍光色素Cを使用した以外は実施例5と同様の操作を行い、得られた色素含有フィルムからの色素の溶出性を試験した。

この結果、試験液から近赤外蛍光色素Cに由来する吸収及び蛍光は認められ

ず、TPUフィルムから近赤外蛍光色素Cが溶出しないことが明らかとなった。この結果からも、本発明に係る樹脂組成物を用いて成形した医療用インプラントは、安全性の高いものになり得ることが明らかである。

[0180] [実施例8]

近赤外蛍光色素Aに代えて、製造例4で合成した近赤外蛍光色素Dを使用した以外は実施例5と同様の操作を行い、得られた色素含有フィルムからの色素の溶出性を試験した。

この結果、試験液から近赤外蛍光色素Dに由来する吸収及び蛍光は認められず、TPUフィルムから近赤外蛍光色素Dが溶出しないことが明らかとなった。この結果からも、本発明に係る樹脂組成物を用いて成形した医療用インプラントは、安全性の高いものになり得ることが明らかである。

[0181] [実施例9] 近赤外蛍光色素Aのカメラ視認性結果

近赤外蛍光色素A（30mg）を使用し、さらに溶解混練の条件を190℃10分間で行った以外は実施例1と同様の操作を行い、濃度が0.03質量%の近赤外蛍光色素Aを含有するフィルムを得た（色素A0.03%フィルム）。この色素A0.03%フィルムと、実施例1で得た濃度が0.005質量%の近赤外蛍光色素Aを含有するフィルム（色素A0.005%フィルム）、更に色素不含有のフィルム（色素不含フィルム）を並べ、実施例1に記載の近赤外蛍光検出カメラで撮影した写真を図6に、また、これらのフィルム上に厚さ2mmの豚肉を置いてカメラで撮影した写真を図7に示した。結果より明らかなように、本発明に係る樹脂組成物からなるフィルムは、近赤外蛍光カメラでの視認性が優れ（図6）、厚さ2mmの豚肉ごしでもはっきりと観察することができた（図7）。

[0182] [実施例10] 近赤外蛍光色素Aを含有するポリスチレンフィルムの評価

TPUペレットに代えてポリスチレン（ディックスチレン（商標）LP-6000、DIC社製）を使用し、さらに溶解混練の条件を230℃10分間で行った以外は実施例1と同様にして色素濃度0.005質量%のポリスチレンフィルムを作成し、実施例1と同様の評価を行い、結果を表1ならば

に表 2 に示した。

[0183] [実施例 1 1] 近赤外蛍光色素 A を含有する PET フィルムの評価

T P U ペレットに代えて PET (バイロン (商標) S I - 1 7 3 C、東洋紡社製) を使用し、さらに溶解混練の条件を 2 1 0 ° C 1 0 分間で行った以外は実施例 1 と同様にして色素濃度 0. 0 0 5 質量%の PET フィルムを作成し、実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 1 ならびに表 2 に示した。

[0184] [実施例 1 2] 近赤外蛍光色素 A を含有するポリエチレンフィルムの評価

T P U ペレットに代えてポリエチレン (U B E ポリエチレン (商標) F 5 2 2 N、宇部興産社製) を使用し、溶解混練の条件を 1 3 0 ° C 1 0 分間で行った以外は実施例 1 と同様にして色素濃度 0. 0 0 5 質量%のポリエチレンフィルムを作成し、実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 1 ならびに表 2 に示した。

[0185] [実施例 1 3] 近赤外蛍光色素 A を含有する PP フィルムの評価

T P U ペレットに代えて PP ペレット (製品名: P C 6 3 0 A、サンアロマー社製) を使用し、溶解混練の条件を 1 9 0 ° C 1 0 分間で行った以外は実施例 1 と同様にして色素濃度 0. 0 0 5 質量%の PP フィルムを作成し、実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 1 ならびに表 2 に示した。

[0186] [実施例 1 4] 近赤外蛍光色素 B を含有する PP フィルムの評価

近赤外蛍光色素 A に代えて近赤外蛍光色素 B を、T P U ペレットに代えて PP ペレット (製品名: P C 6 3 0 A、サンアロマー社製) を使用し、さらに溶解混練の条件を 1 9 0 ° C 1 0 分間で行った以外は実施例 1 と同様にして色素濃度 0. 0 0 5 質量%の PP フィルムを作成し、実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 1 ならびに表 2 に示した。

[0187] [比較例 2]

近赤外蛍光色素 A に代えて、下記式で表される近赤外蛍光色素 I R - 1 4 0 (シグマアルドリッチジャパン (株) 社製) を使用し、溶解混練の条件を 1 9 0 ° C 1 0 分間で行った以外は実施例 1 と同様の操作を行い、色素含有樹脂を得、得られた色素含有樹脂をフィルム化し、得られた色素含有フィルム

からの色素の溶出性を試験した。この結果、得られた試験液は、IR-140に由来するピーク波長が812nmの吸収スペクトルと、発光ピーク波長が846nmの蛍光スペクトルを示した。以上の結果から、IR-140がフィルム中から溶出していることは明らかであり、当該色素は安全性の観点から医療用インプラントには応用困難であった。

[0188] 実施例1～4, 10～14の結果を表1に示す。表1の「カメラ視認性」の欄中、「◎」は視認性が非常に良い、「○」は視認性が良い、「△」は視認できる、「×」は視認性が悪い、をそれぞれ意味する。表1より、本発明の樹脂組成物から得られたフィルムは、何れも700nm以上に発光を有し、高い量子収率で、近赤外カメラによる視認性に優れることが明らかである。

[0189]

[表1]

	色素	樹脂	吸収ピーク	蛍光ピーク	量子収率	カメラ視認性
実施例1	A	TPU	739nm	758nm 833nm	37%	◎
実施例2	B	TPU	764nm	776nm 865nm	38%	◎
実施例3	C	TPU	756nm	778nm 870nm	35%	◎
実施例4	D	TPU	744nm	787nm 865nm	36%	◎
実施例10	A	PS	738nm	756nm 834nm	36%	◎
実施例11	A	PET	738nm	753nm 833nm	34%	◎
実施例12	A	PE	737nm	754nm 834nm	39%	◎
実施例13	A	PP	736nm	751nm 825nm	46%	◎
実施例14	B	PP	767nm	774nm 870nm	35%	◎

[0190] 実施例5～8, 10～14、比較例2の溶出試験の結果を表2に示す。表2より、本発明の樹脂組成物から得られたフィルムは、その溶出液から近赤外蛍光色素に起因する発光が観察できなかったことから、近赤外蛍光色素の溶出が無く、医療用途に使用できる安全なものであることが明らかである。これに対し、比較例2の樹脂組成物から得られたフィルムは、その溶出液から近赤外蛍光色素に起因する発光が観察され、色素が溶出することが明らかになった。

[0191]

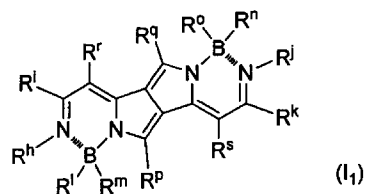
[表2]

	色素	色素の溶出有無
実施例5	A	なし
実施例6	B	なし
実施例7	C	なし
実施例8	D	なし
実施例10	A	なし
実施例11	A	なし
実施例12	A	なし
実施例13	A	なし
実施例14	B	なし
比較例2	IR-140	あり

請求の範囲

[請求項1] 近赤外蛍光色素及び樹脂を含有する樹脂組成物であり、
前記近赤外蛍光色素が、
下記一般式（I₁）

[化1]



（式（I₁）中、

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

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

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

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

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

及び下記一般式（I₂）

[化2]

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^i \quad \text{N} \quad \text{R}^q \quad \text{R}^o \quad \text{R}^n \\
 \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R}^h \text{---} \text{N} \quad \text{B} \quad \text{N} \quad \text{B} \quad \text{N} \quad \text{R}^j \\
 \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R}^l \quad \text{R}^m \quad \text{R}^p \quad \text{R}^k
 \end{array} \quad (12)$$

R^{31} 及び R^{32} は、

(p1) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

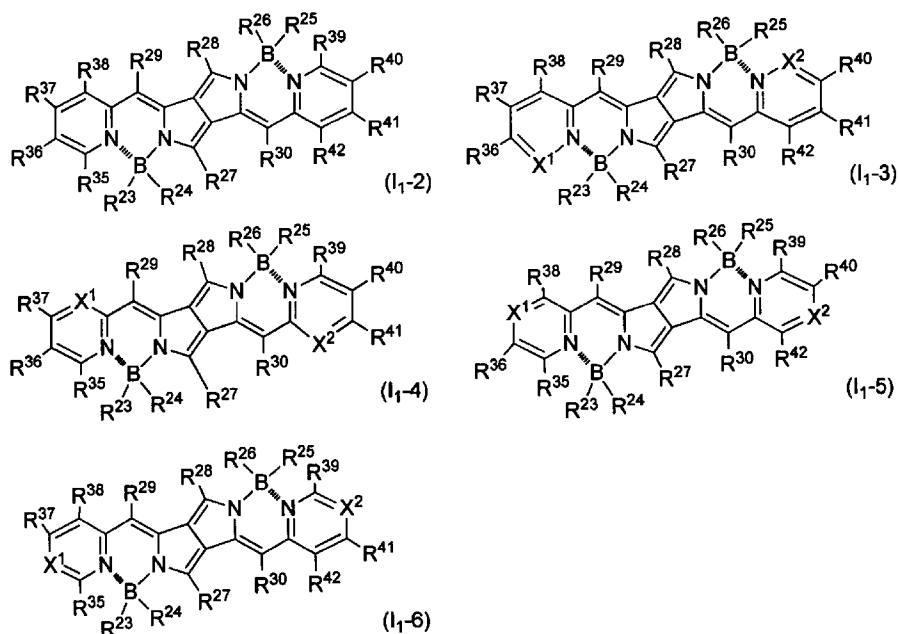
(p2) R^{31} 及び R^{32} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する；

R^{33} 及び R^{34} は、

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

(q2) R^{33} 及び R^{34} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成する。)

[化4]



(式 (I1-2) ~ (I1-6) 中、 $R^{23} \sim R^{30}$ は、前記式 (I1-1) と同じであり；

X^1 及び X^2 は、互いに独立して窒素原子又はリン原子を表し；

R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} は、

(p 3) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(p 4) R^{35} 及び R^{36} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{37} 及び 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、又はヘテロアリール基を表す、

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

(p 6) R^{37} 及び R^{38} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{35} 及び 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、又はヘテロアリール基を表し；

R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} は、

(q 3) 互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

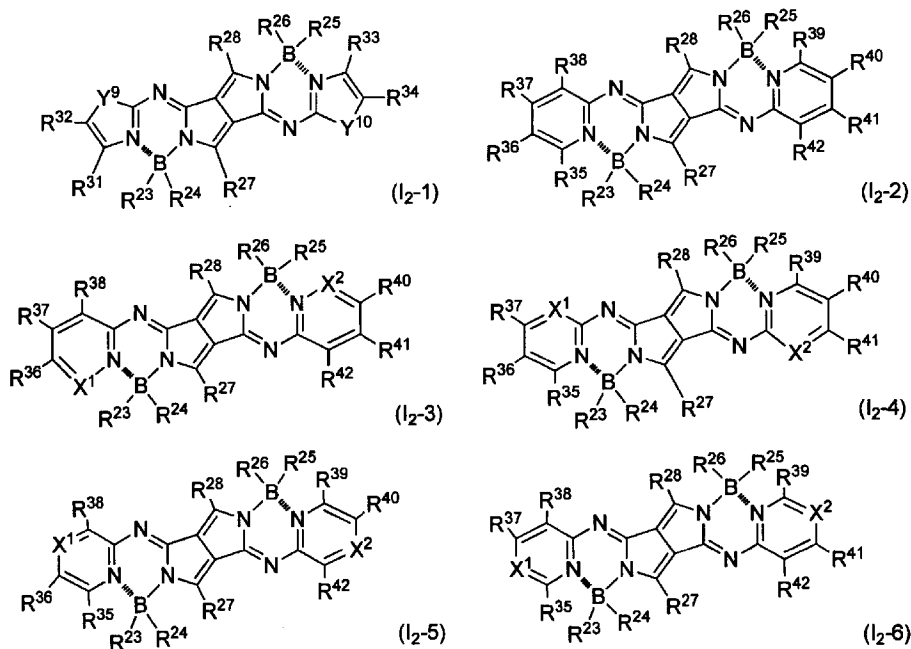
(q 4) R^{39} 及び R^{40} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{41} 及び R^{42} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q 5) R^{40} 及び R^{41} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5

員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{39} 及び R^{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、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q6) R^{41} 及び R^{42} は共に、置換基を有していてもよい芳香族5員環又は置換基を有していてもよい芳香族6員環を形成し、 R^{39} 及び R^{40} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。)のいずれかで表される化合物、及び下記一般式(12-1)～(12-6)

[化5]

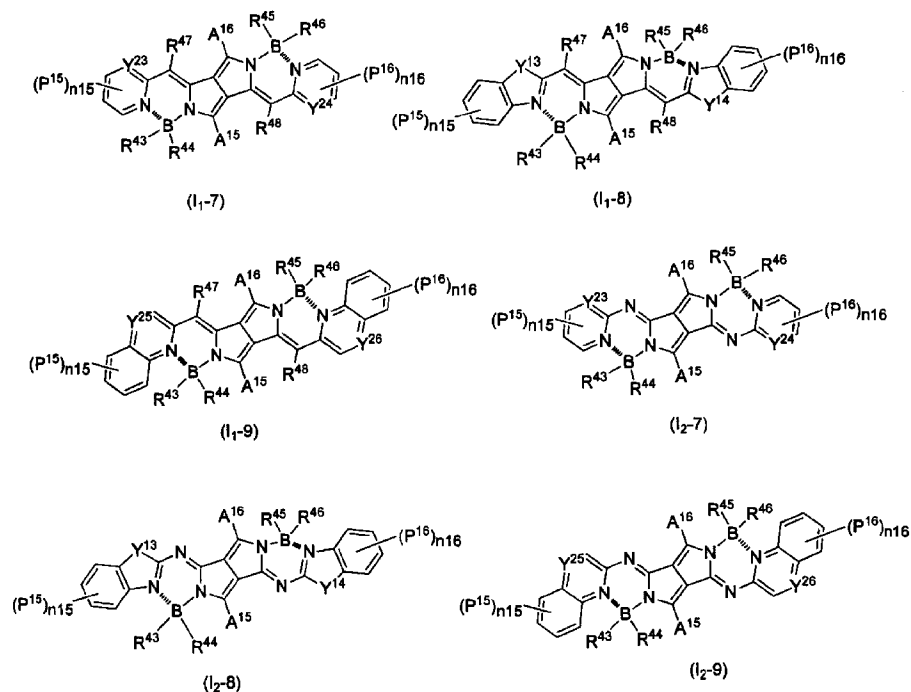


(式(12-1)～(12-6)中、 $R^{23} \sim R^{28}$ は、前記式(11-1)と同じである。式(12-1)中、 $R^{31} \sim R^{34}$ 、 Y^9 、及び Y^{10} は、前記式(11-1)と同じであり、式(12-2)～(12-6)中、 $R^{35} \sim R^{42}$ は、前記式(11-2)と同じであり、式(12-3)～(12-6)中、 X^1 、及び X^2 は、前記式(11-3)と同じであ

る。)のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 下記一般式(1₁-7)～(1₁-9)及び(1₂-7)～(1₂-9)

[化6]



[式中、Y²³及びY²⁴は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；

Y¹³及びY¹⁴は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表し；

Y²⁵及びY²⁶は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；

R⁴⁷及びR⁴⁸は、互いに独立して、水素原子又は電子求引性基を表し；

R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、及びR⁴⁶は、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を表し；

P¹⁵及びP¹⁶は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表し；

n_{15} 及び n_{16} は、互いに独立して、0～3の整数を表し；

A_{15} 及び 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、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいフェニル基を表す。]

のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記樹脂が熱可塑性樹脂である、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記近赤外蛍光色素と前記樹脂とが熔融混練されたものである、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

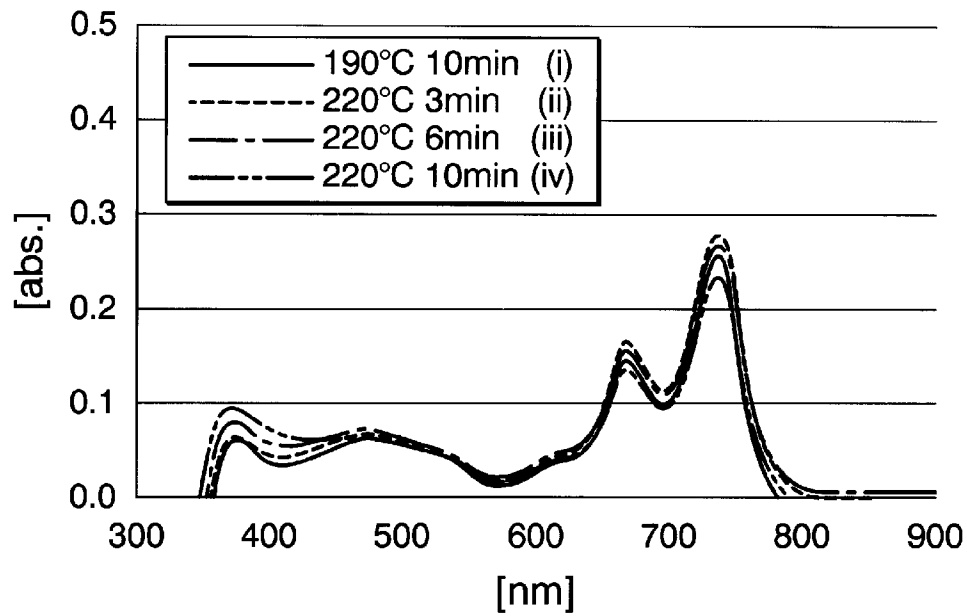
[請求項6] 極大蛍光波長が700nm以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 医療用材料として用いられる、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

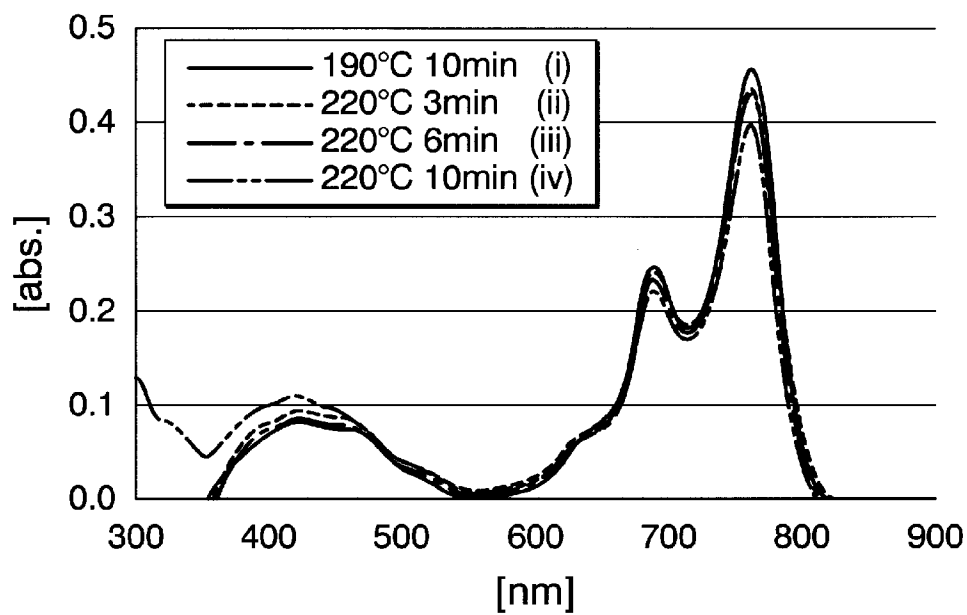
[請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物を加工して得られる成形体。

[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。

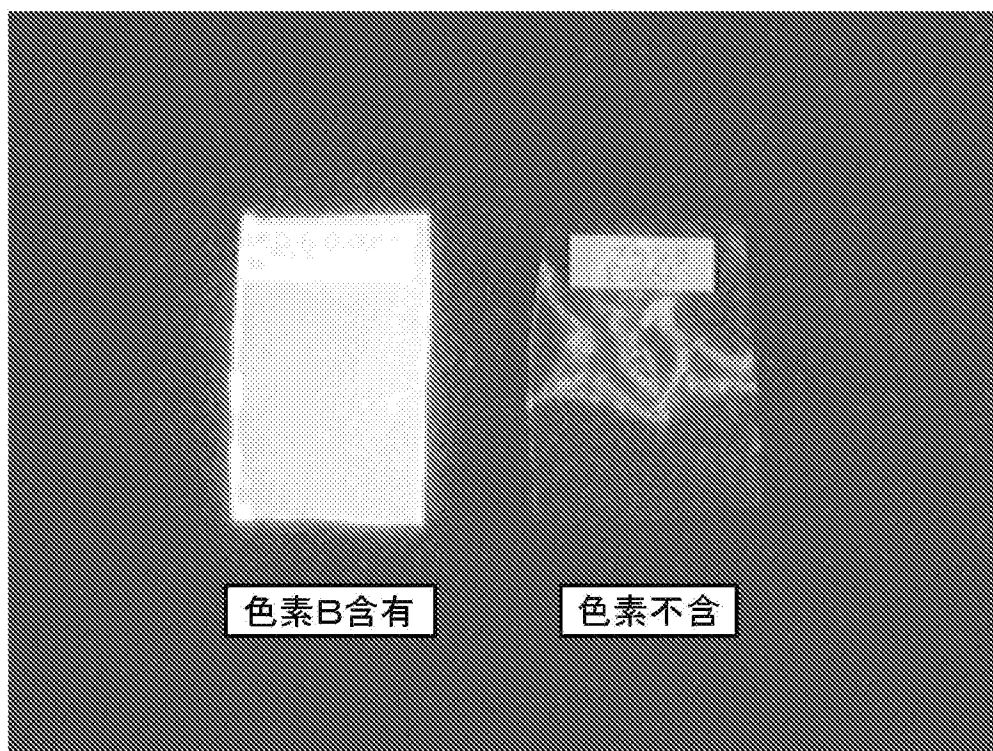
[図1]



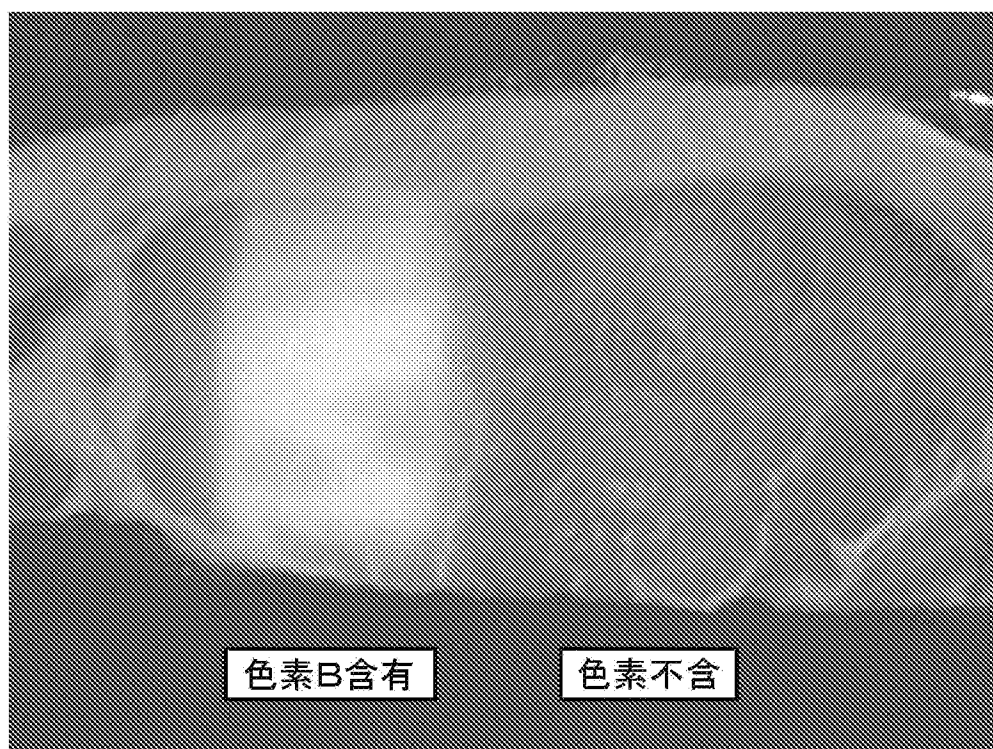
[図2]



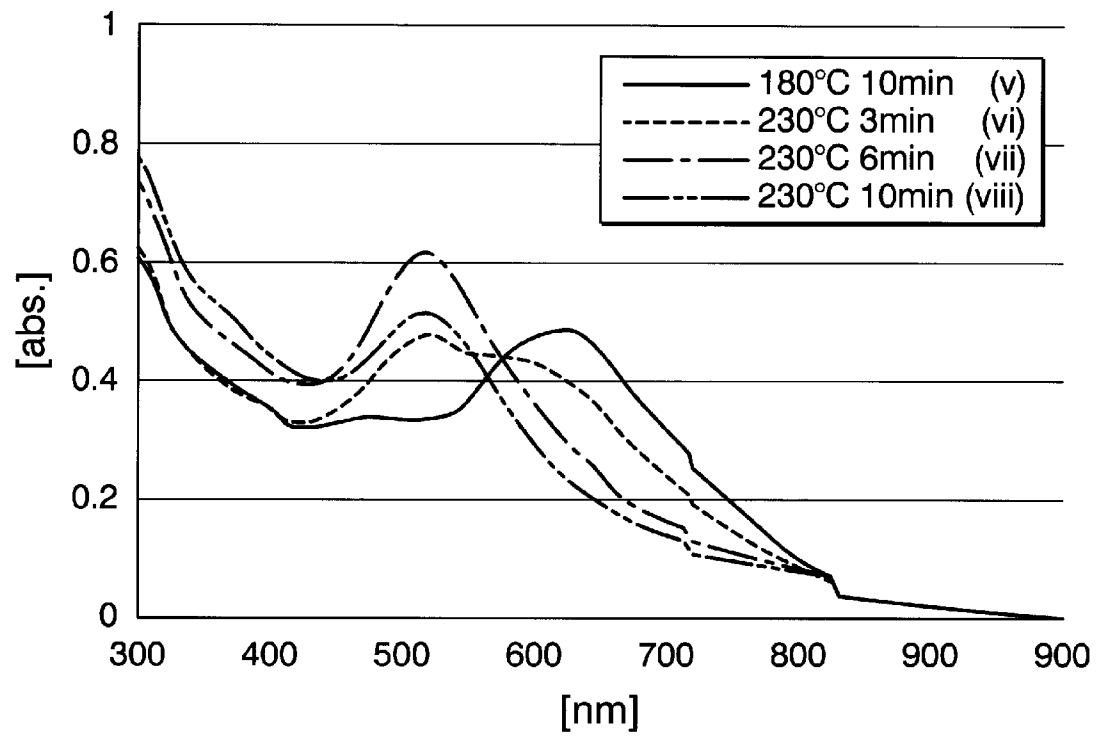
[図3]



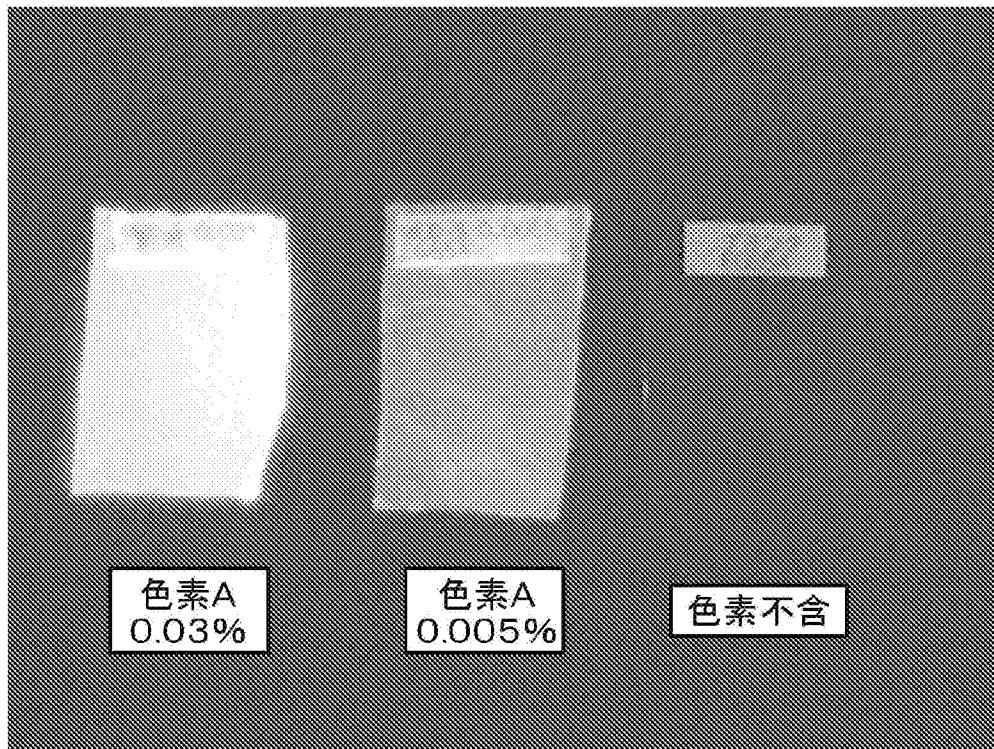
[図4]



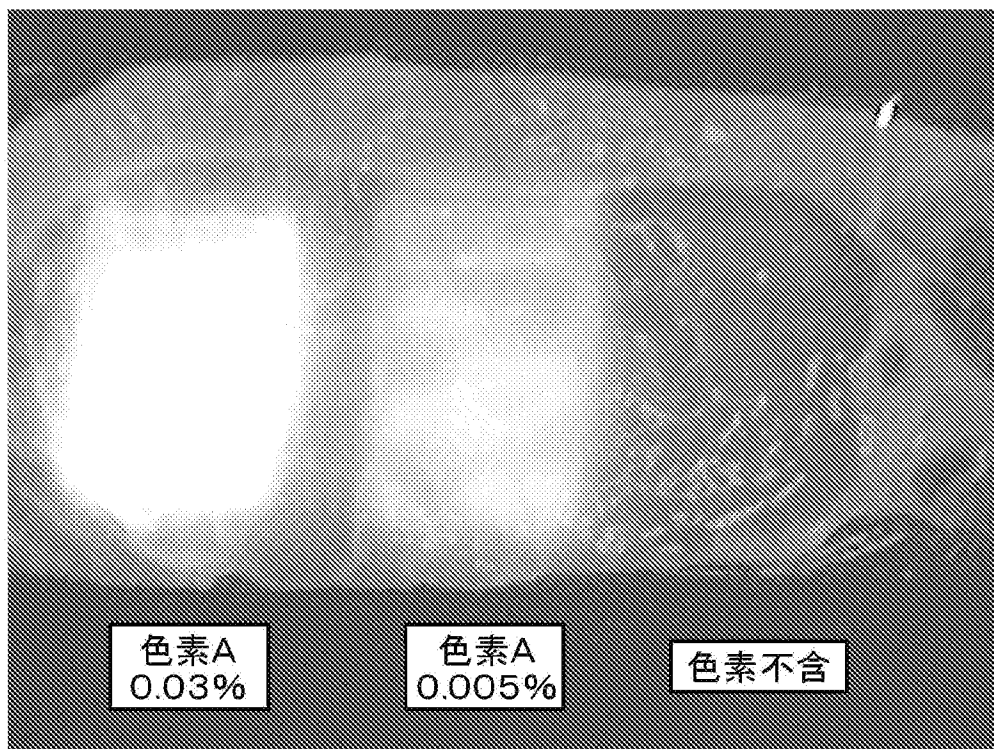
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01) i, C08K5/55(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00, C08K5/55

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/123056 A1 (Fujifilm Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; paragraphs [0049] to [0059], [0066] to [0080]; examples; paragraph [0128] & US 2011/0012075 A1 claims; paragraphs [0072] to [0102]; examples; paragraph [0186] & JP 2009-263614 A & EP 2272849 A1 & CN 101983200 A & KR 10-2011-0008062 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 October 2015 (28.10.15)

Date of mailing of the international search report
12 January 2016 (12.01.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079321

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-090313 A (Fujifilm Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims; paragraphs [0046] to [0056], [0067] to [0075]; examples & US 2011/0195235 A1 claims; paragraphs [0094] to [0163]; examples & WO 2010/041769 A1 & EP 2356190 A1 & EP 2913375 A1	1-6, 8
X	JP 2010-106248 A (Fujifilm Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims; paragraphs [0049] to [0062], [0102] to [0117]; examples (Family: none)	1-6, 8
X	JP 2010-018688 A (Fujifilm Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims; paragraphs [0044] to [0050], [0074] to [0089]; examples (Family: none)	1-6, 8
X	JP 2010-111750 A (Fujifilm Corp.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims; paragraphs [0042] to [0052], [0082] to [0098]; examples (Family: none)	1-6, 8
Y	WO 2012/073774 A1 (National University Corporation Kochi University), 07 June 2012 (07.06.2012), claims; examples & JP 2012-115535 A & US 2013/0253312 A1 claims; examples	1-9
Y	FISCHER, Georg M. et al., Near-Infrared Dyes and Fluorophores Based on Diketopyrrolopyrroles, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46(20), p.3750-3753	1-9
Y	Mikhail Y. Berezin et al., Long Fluorescence Lifetime Molecular Probes Based on Near Infrared Pyrrolopyrrole Cyanine Fluorophores for In Vivo Imaging, Biophysical Journal, 2009, 97(9), p.L22-L24	1-9
Y	Georg M. Fischer et al., Pyrrolopyrrole Cyanine Dyes: A New Class of Near-Infrared Dyes and Fluorophores, Chem. Eur. J., 2009, 15(19), p.4857-4864	1-9
A	JP 2015-025105 A (DIC Corp.), 05 February 2015 (05.02.2015), (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079321

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2015/022977 A1 (DIC Corp.), 19 February 2015 (19.02.2015), claims; examples (Family: none)	1-9
P,X	WO 2015/056779 A1 (DIC Corp.), 23 April 2015 (23.04.2015), claims; examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2015-036409 A (DIC Corp.), 23 February 2015 (23.02.2015), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08K5/55(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L101/00, C08K5/55			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	WO 2009/123056 A1（富士フイルム株式会社）2009.10.08, 特許請求の範囲、[0049]-[0059]、[0066]-[0080]、実施例、[0128] & US 2011/0012075 A1, claims、[0072]-[0102]、examples、[0186] & JP 2009-263614 A & EP 2272849 A1 & CN 101983200 A & KR 10-2011-0008062 A	1 - 9	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 28.10.2015		国際調査報告の発送日 12.01.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 安田 周史 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3445

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-090313 A (富士フイルム株式会社) 2010. 04. 22, 特許請求の範囲、[0046]-[0056]、[0067]-[0075]、実施例 & US 2011/0195235 A1, claims、[0094]-[0163]、examples & WO 2010/041769 A1 & EP 2356190 A1 & EP 2913375 A1	1 - 6 , 8
X	JP 2010-106248 A (富士フイルム株式会社) 2010. 05. 13, 特許請求の範囲、[0049]-[0062]、[0102]-[0117]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6 , 8
X	JP 2010-018688 A (富士フイルム株式会社) 2010. 01. 28, 特許請求の範囲、[0044]-[0050]、[0074]-[0089]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6 , 8
X	JP 2010-111750 A (富士フイルム株式会社) 2010. 05. 20, 特許請求の範囲、[0042]-[0052]、[0082]-[0098]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6 , 8
Y	WO 2012/073774 A1 (国立大学法人高知大学) 2012. 06. 07, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2012-115535 A & US 2013/0253312 A1, claim、examples	1 - 9
Y	FISCHER, Georg M. et al., Near-Infrared Dyes and Fluorophores Based on Diketopyrrolopyrroles, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46(20), p. 3750-3753	1 - 9
Y	Mikhail Y. Berezin et al., Long Fluorescence Lifetime Molecular Probes Based on Near Infrared Pyrrolopyrrole Cyanine Fluorophores for In Vivo Imaging, Biophysical Journal, 2009, 97(9), p. L22-L24	1 - 9
Y	Georg M. Fischer et al., Pyrrolopyrrole Cyanine Dyes: A New Class of Near-Infrared Dyes and Fluorophores, Chem. Eur. J., 2009, 15(19), p. 4857-4864	1 - 9
A	JP 2015-025105 A (D I C株式会社) 2015. 02. 05, (ファミリーなし)	1 - 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	W0 2015/022977 A1 (D I C株式会社) 2015. 02. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 9
P, X	W0 2015/056779 A1 (D I C株式会社) 2015. 04. 23, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 9
P, A	JP 2015-036409 A (D I C株式会社) 2015. 02. 23, (ファミリーなし)	1 - 9