

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】 第 3 部門第 3 区分
【発行日】 令和 6 年 5 月 14 日 (2024.5.14)

【国際公開番号】 WO2023/127507
【出願番号】 特願 2023-570827 (P2023-570827)

【国際特許分類】

C 0 9 K 11/06(2006.01)
C 0 7 F 5/02(2006.01)
C 0 8 L 101/00(2006.01)
C 0 8 K 5/55(2006.01)

10

【F I】

C 0 9 K 11/06
C 0 9 K 11/06 6 6 0
C 0 7 F 5/02 D C S P
C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 5/55

【手続補正書】

【提出日】 令和 6 年 2 月 27 日 (2024.2.27)

20

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許請求の範囲

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

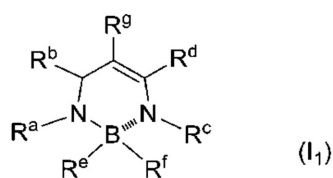
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

30

【化 1】



(式 (I₁) 中、

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

40

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

R^e 及び R^f は、ハロゲン原子又は酸素原子を表し；

R^g は、水素原子、又は電子求引性基を表す。

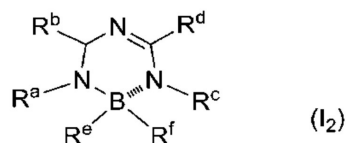
ただし、R^e 及び R^f が酸素原子の場合には、R^e、R^e と結合するホウ素原子、R^a、及び R^a が結合する窒素原子が共に環を形成してもよく、R^f、R^f と結合するホウ素原子、R^c、及び R^c が結合する窒素原子が共に環を形成してもよい。R^e が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R^e は置換基を有する酸素原子であり、R^f が酸

50

素原子であり、かつ環を形成していない場合には、 R^f は置換基を有する酸素原子である。）

下記一般式（ I_2 ）

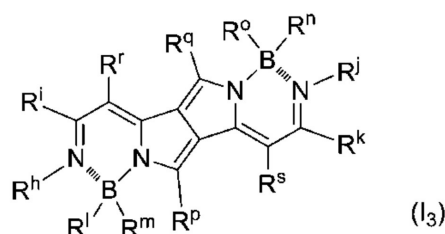
【化2】



（式（ I_2 ）中、 $R^a \sim R^f$ は、前記式（ I_1 ）と同じである。）で表される化合物、下記一般式（ I_3 ）

10

【化3】



20

（式（ I_3 ）中、 R^h 及び R^i は、 R^h が結合する窒素原子及び R^i が結合する炭素原子と共に、芳香族5員環、芳香族6員環、又は2～3個の5員環若しくは6員環が縮合してなる縮合芳香環を形成し；

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

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

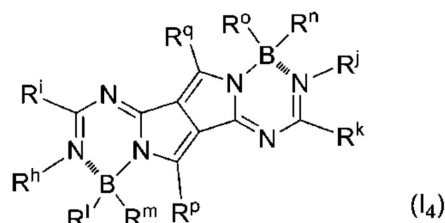
R^p 及び R^q は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、

30

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_4 ）

【化4】



40

（式（ I_4 ）中、 $R^h \sim R^q$ は、前記式（ I_3 ）と同じである。）で表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物であり、

前記粉末状色素組成物の反射スペクトルは、

520～560nmの範囲内にピークトップを有するピークがない、又は、

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

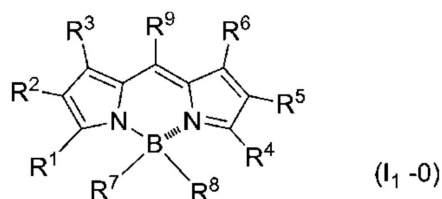
粉末状色素組成物。

50

【請求項 2】

下記一般式 (I₁-0)

【化 5】



10

(式 (I₁-0) 中、
R¹、R²、及び R³ は、

(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、又はヘテロアリール基を表す、

(p 2) R¹ 及び R² は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、R³ は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(p 3) R² 及び R³ は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、R¹ は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

20

R⁴、R⁵、及び R⁶ は、

(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、又はヘテロアリール基を表す、

(q 2) R⁴ 及び R⁵ は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、R⁶ は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、又は

(q 3) R⁵ 及び R⁶ は共に、芳香族 5 員環又は芳香族 6 員環を形成し、R⁴ は水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

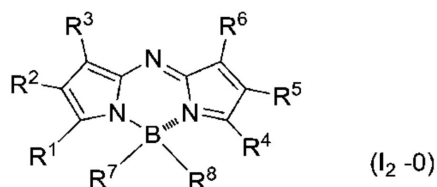
R⁷ 及び R⁸ は、ハロゲン原子又は酸素原子を表し；

30

R⁹ は、水素原子、又は電子求引性基を表す。

ただし、R⁷ 及び R⁸ が酸素原子の場合には、R⁷、R⁷ と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、R¹、及び R¹ と結合する炭素原子が共に環を形成してもよく、R⁸、R⁸ と結合するホウ素原子、ホウ素原子が結合する窒素原子、R⁴、及び R⁴ と結合する炭素原子が共に環を形成してもよい。R⁷ が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R⁷ は置換基を有する酸素原子であり、R⁸ が酸素原子であり、かつ環を形成していない場合には、R⁸ は置換基を有する酸素原子である。) で表される化合物、及び下記一般式 (I₂-0)

【化 6】



40

(式 (I₂-0) 中、R¹~R⁸ は、前記式 (I₁-0) と同じである。) で表される化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の化合物を含有する、請求項 1 に記載の粉末状色素組成物。

【請求項 3】

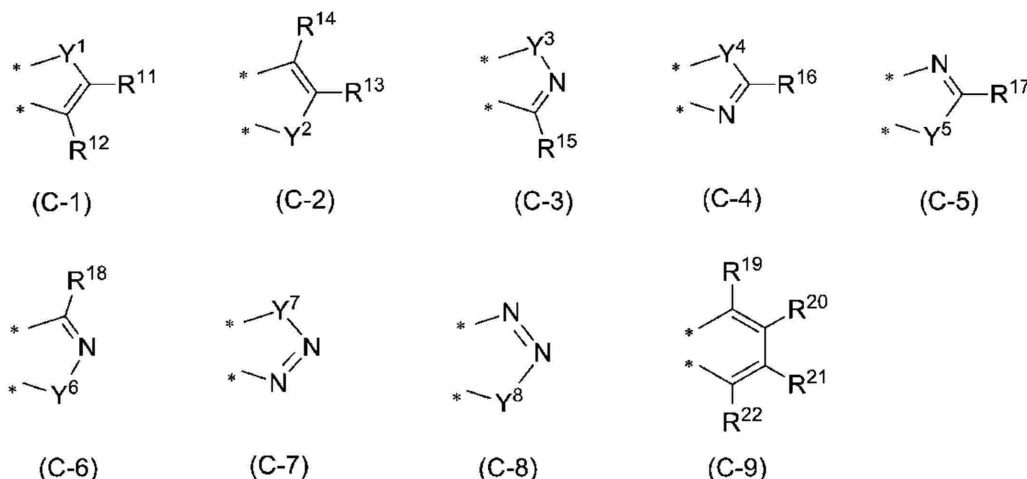
前記一般式 (I₁-0) 又は前記一般式 (I₂-0) において、R¹ 及び R² が環を形

50

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

前記環が、下記一般式 (C-1) ~ (C-9)

【化 7】

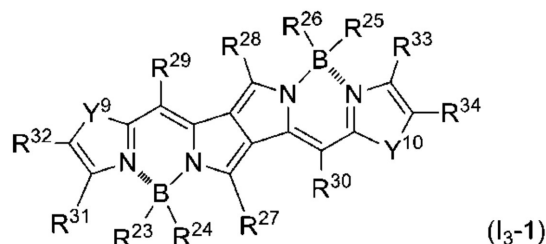


(式 (C-1) ~ (C-9) 中、 $Y^1 \sim Y^8$ は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表し、 $R^{11} \sim R^{22}$ は、互いに独立して水素原子、又は前記化合物の蛍光を阻害しない任意の基を表す。) のいずれかで表される、請求項 2 に記載の粉末状色素組成物。

【請求項 4】

下記一般式 (I₃-1) ~ (I₃-6)

【化 8】



(式 (I₃-1) 中、
 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；
 R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；
 R^{29} 及び R^{30} は、互いに独立して、水素原子、又は電子求引性基を表し；
 Y^9 及び Y^{10} は、互いに独立して硫黄原子、酸素原子、窒素原子、又はリン原子を表し；

R^{31} 及び R^{32} は、

(p 4) 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 5) 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；

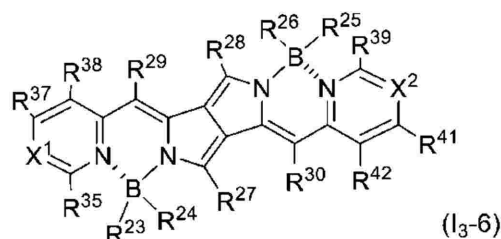
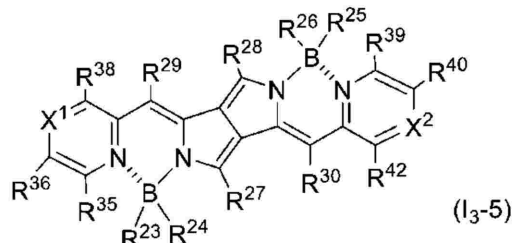
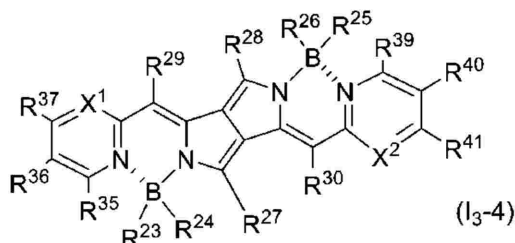
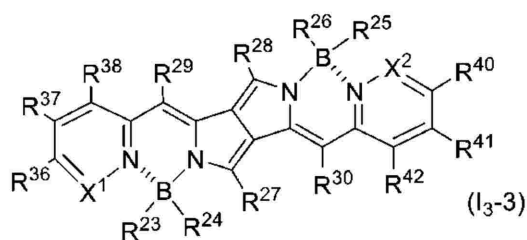
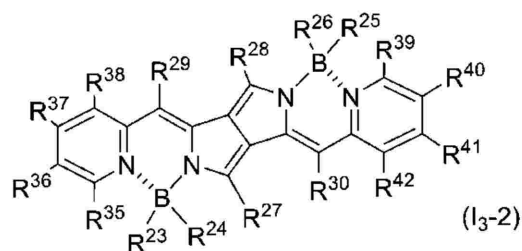
R^{33} 及び R^{34} は、

(q 4) 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 5) 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 9】



10

20

30

40

50

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

X¹ 及び X² は、互いに独立して窒素原子又はリン原子を表し；

R³⁵、R³⁶、R³⁷、及び R³⁸ は、

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

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

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

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

R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、及び R⁴² は、

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

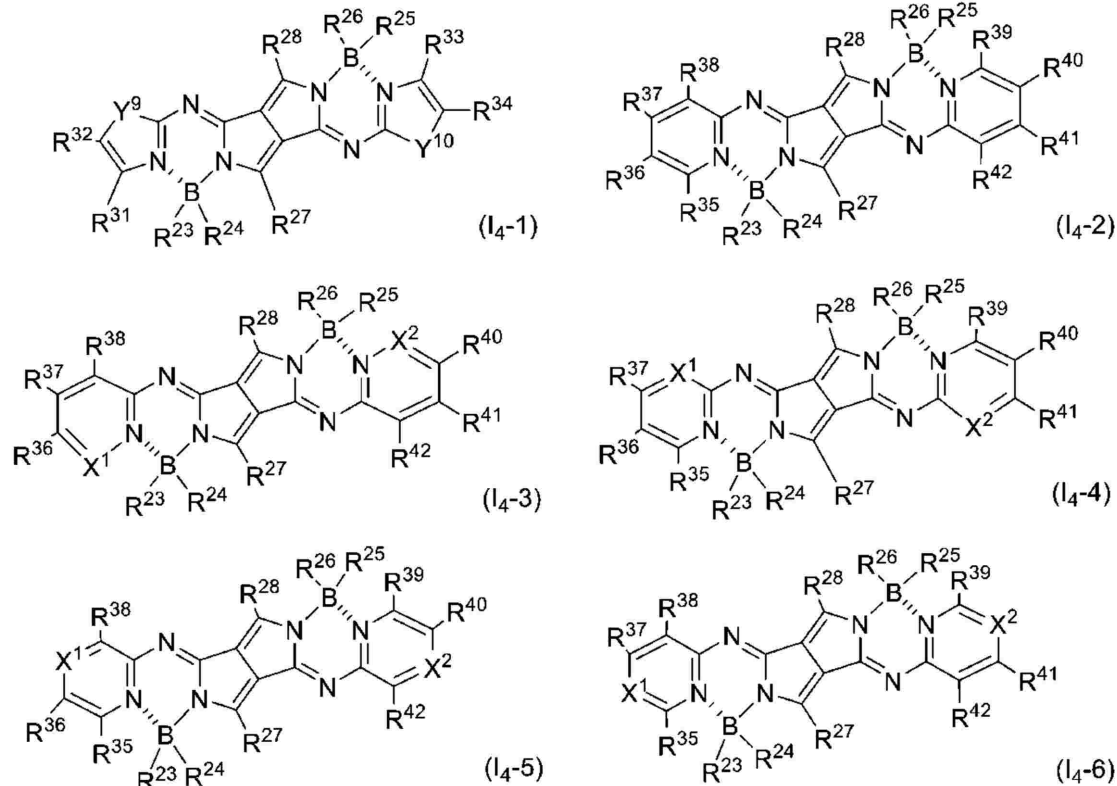
(q 7) R³⁹ 及び R⁴⁰ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R⁴¹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、

(q 8) R⁴⁰ 及び R⁴¹ は共に、置換基を有していてもよい芳香族 5 員環又は置換基を有していてもよい芳香族 6 員環を形成し、R³⁹ 及び R⁴² は互いに独立して、水素原子

、ハロゲン原子、 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

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

【化10】



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

【請求項5】

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

10

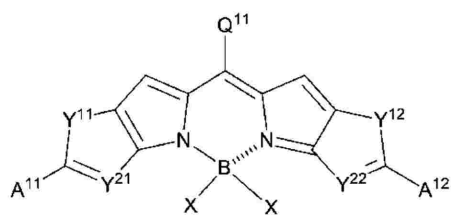
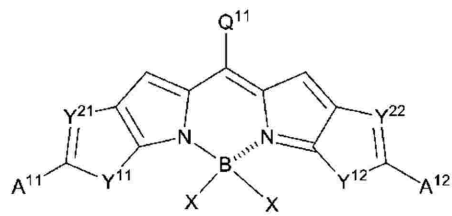
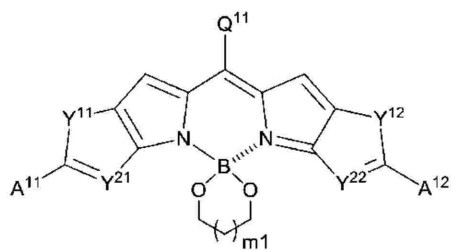
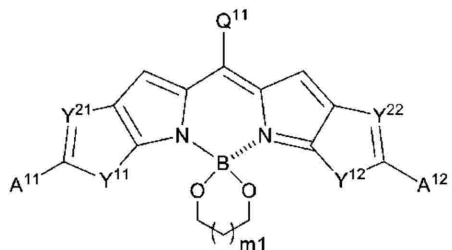
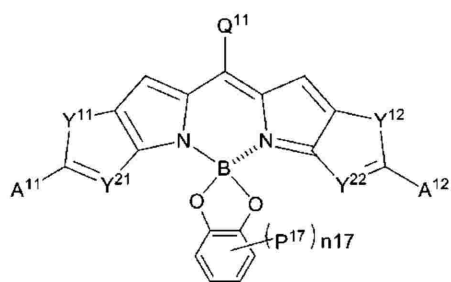
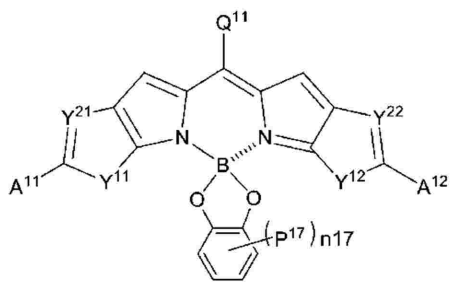
20

30

40

50

【化 1 1】

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

10

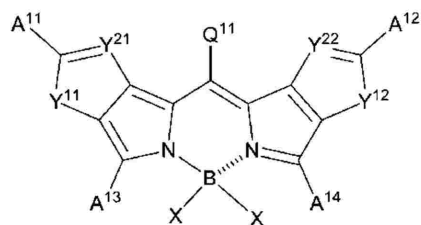
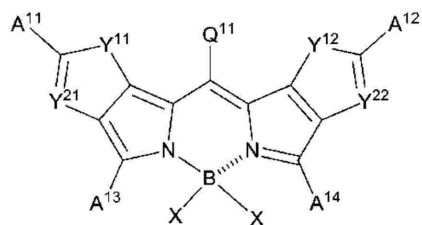
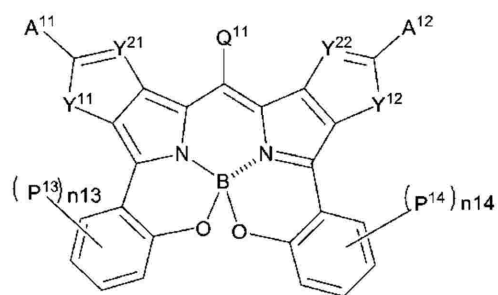
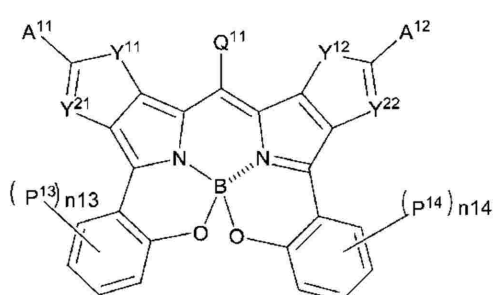
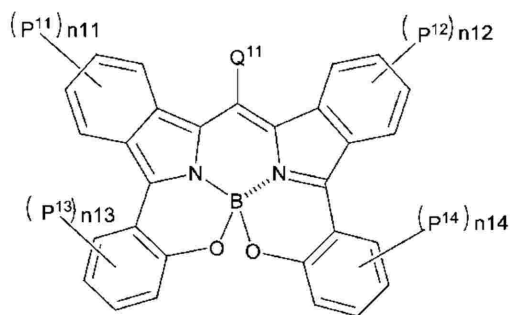
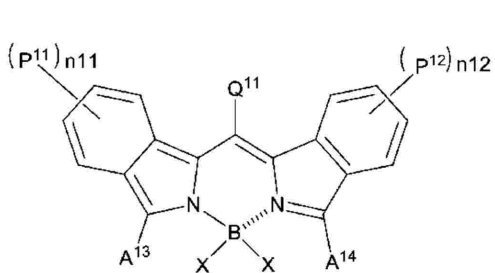
20

30

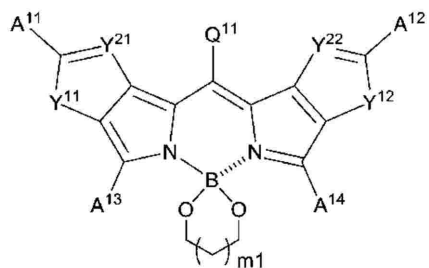
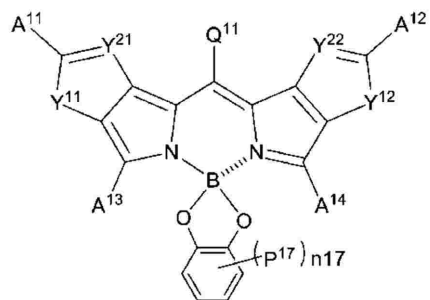
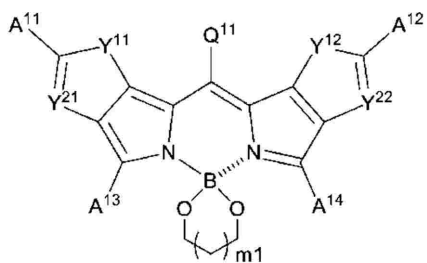
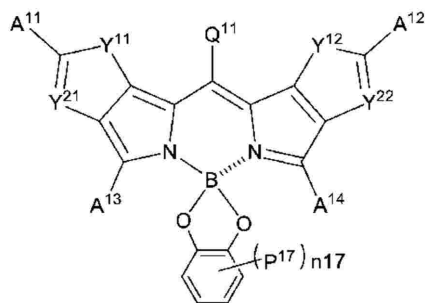
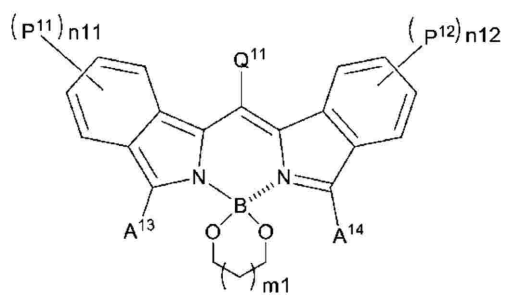
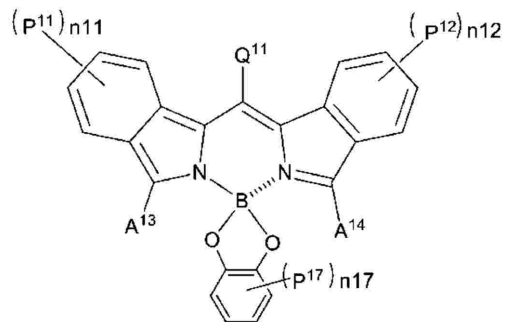
40

50

【化 1 2】

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

【化 1 3】

(I₁-2-7)(I₁-2-8)(I₁-2-9)(I₁-2-10)(I₁-2-11)(I₁-2-12)

10

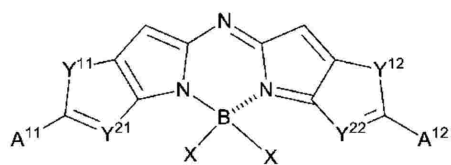
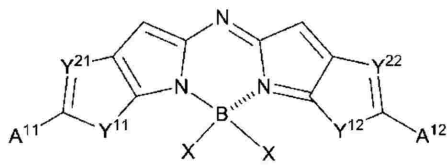
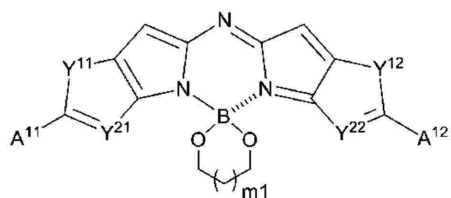
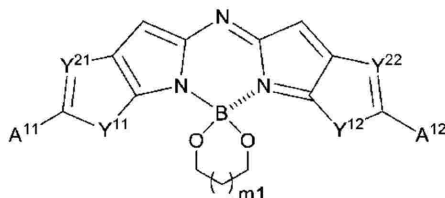
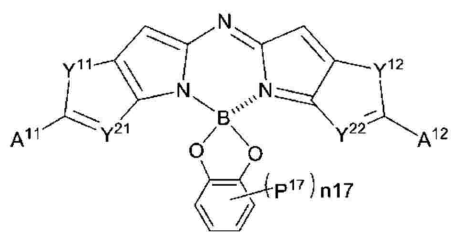
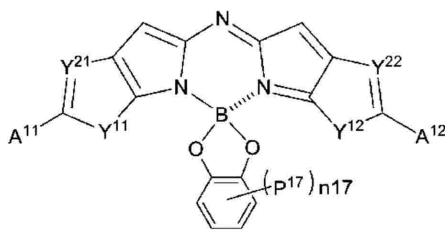
20

30

40

50

【化 1 4】

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

10

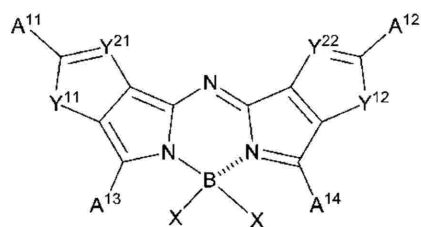
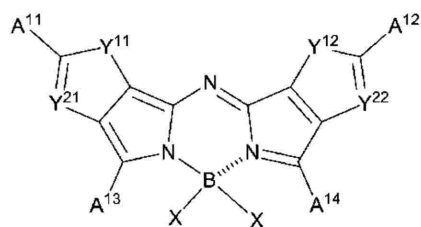
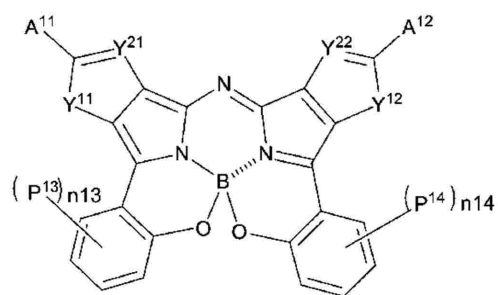
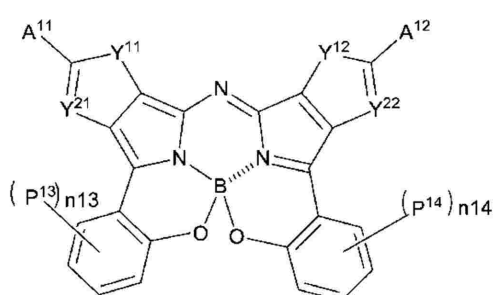
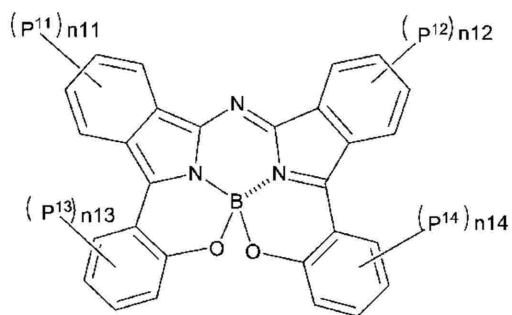
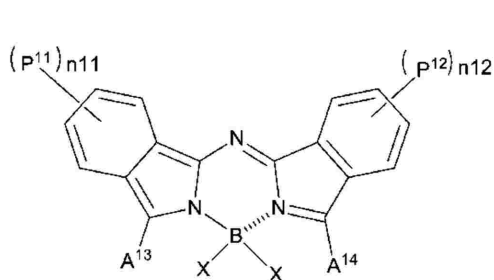
20

30

40

50

【化 1 5】

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

10

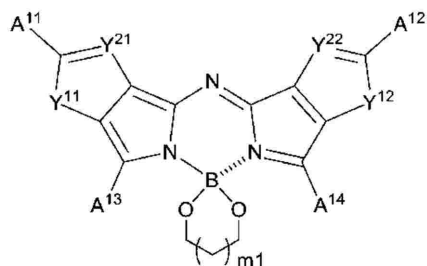
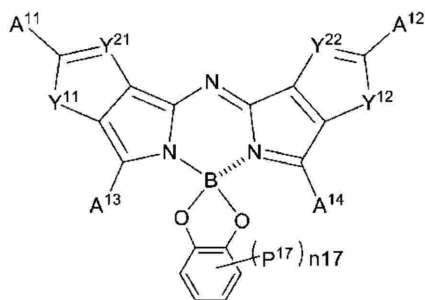
20

30

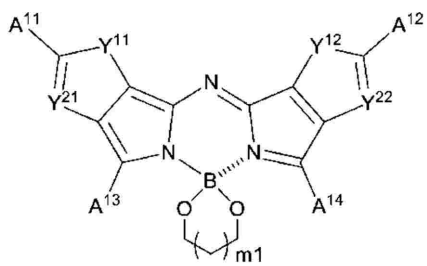
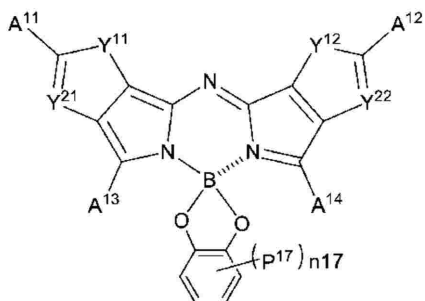
40

50

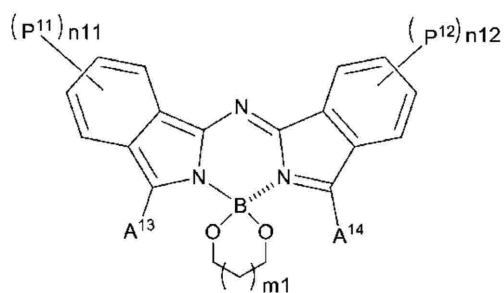
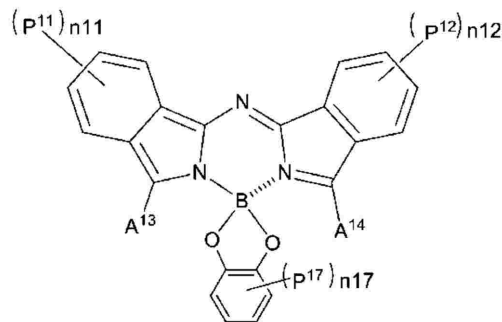
【化 1 6】

(I₂-2-7)(I₂-2-8)

10

(I₂-2-9)(I₂-2-10)

20

(I₂-2-11)(I₂-2-12)

30

[式中、Y¹¹及びY¹²は、互いに独立して、酸素原子又は硫黄原子を表し；

Y²¹及びY²²は、互いに独立して、炭素原子又は窒素原子を表し；

Q¹¹は、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、又はフェニル基を表し；

Xは、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアシルオキシ基を表し；

P¹¹～P¹⁴及びP¹⁷は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基を表し；

A¹¹～A¹⁴は、互いに独立して、ハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいフェニル基、又はハロゲン原子、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、及びジアルキルアミノ基からなる群より選択される1～3個の置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し；

40

n¹¹～n¹⁴及びn¹⁷は、互いに独立して、0～3の整数を表し；

m¹は0又は1を表す。]

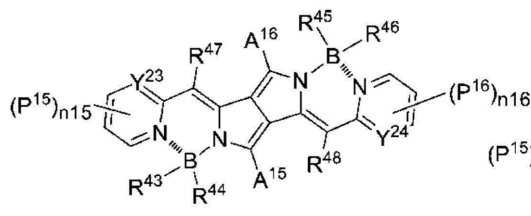
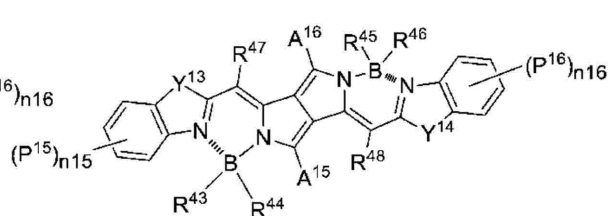
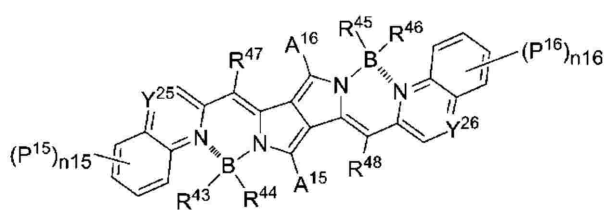
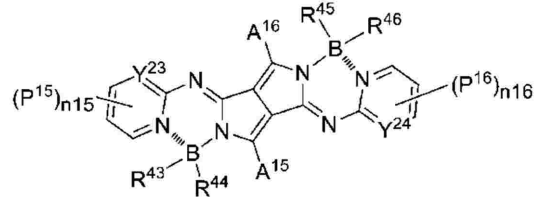
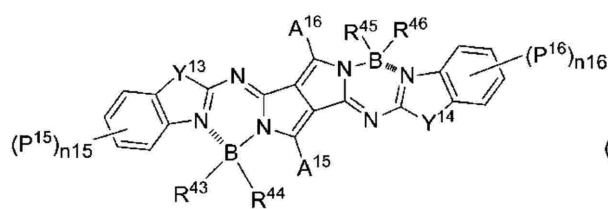
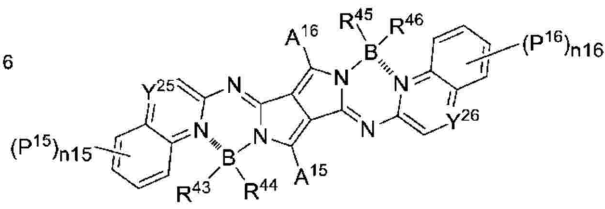
のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を含む、請求項1に記載の粉末状色素組成物。

【請求項 6】

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

50

【化 17】

(I₃-7)(I₃-8)(I₃-9)(I₄-7)(I₄-8)(I₄-9)

10

20

30

40

50

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

【請求項7】

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

【請求項8】

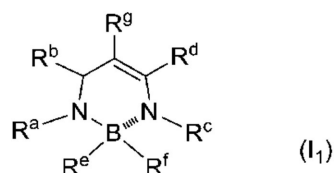
近赤外蛍光色素からなる粉末状色素組成物の製造方法であって、
 前記近赤外蛍光色素を、低極性溶媒に加熱溶解させた後、徐冷して再結晶化する結晶化工程と、
 前記結晶化工程で得られた結晶を粉末化して粉末状色素組成物を製造する粉末化工程と、
 を有し、

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

前記近赤外蛍光色素が、

下記一般式 (I₁)

【化18】



10

(式 (I₁) 中、

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

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

20

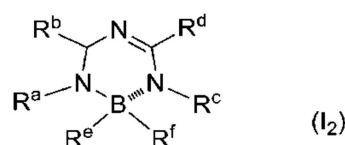
R^e 及び R^f は、ハロゲン原子又は酸素原子を表し；

R^g は、水素原子、又は電子求引性基を表す。

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

下記一般式 (I₂)

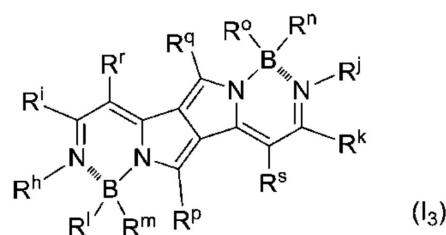
【化19】



30

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

【化20】



40

(式 (I₃) 中、

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

50

形成し；

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

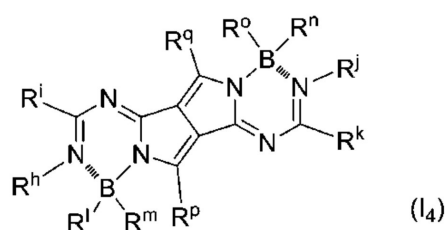
R^l 、 R^m 、 R^n 、及び R^o は、互いに独立して、ハロゲン原子、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し；

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

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

及び下記一般式 (I₄)

【化 2 1】



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

【請求項 9】

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

【請求項 10】

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

【請求項 11】

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

【請求項 12】

請求項 1 に記載の粉末状色素組成物及び樹脂を含有し、

極大蛍光波長が 650 nm 以上であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 13】

前記樹脂が熱可塑性樹脂である、請求項 12 に記載の樹脂組成物。

【請求項 14】

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

【請求項 15】

極大蛍光波長が 700 nm 以上である、請求項 12 又は 13 に記載の樹脂組成物。

【請求項 16】

医療用材料として用いられる、請求項 12 又は 13 に記載の樹脂組成物。

【請求項 17】

請求項 12 又は 13 に記載の樹脂組成物を加工して得られる成形体。

【請求項 18】

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

10

20

30

40

50