



(10) 申请公布号 CN 118871508 A

(43) 申请公布日 2024.10.29

(21) 申请号 202380026629.0

(22) 申请日 2023.03.16

(30) 优先权数据

2022-045216 2022.03.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010218 2023.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182121 JA 2023.09.28

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 竹泽丰 樱井直人 丰村恭一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C08J 3/22 (2006.01)

A61L 29/14 (2006.01)

A61L 31/04 (2006.01)

A61L 31/12 (2006.01)

C08K 5/55 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

权利要求书6页 说明书49页 附图1页

(54) 发明名称

母料、使用其的树脂组合物及成形体的制造方法

(57) 摘要

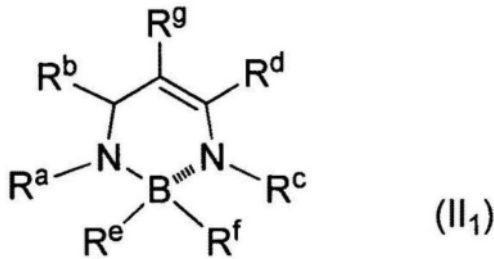
本发明提供发出近红外荧光且发光效率高、进而制造比较容易的树脂组合物、及由该树脂组合物得到的成形体的制造方法,进而提供可制造该树脂组合物的母料及其制造方法。更详细而言,提供树脂组合物及成形体的制造方法,所述制造方法包括将母料进而与稀释用树脂(D)配混的工序,所述母料包含:近红外荧光材料(A)、除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)及与前述热塑性树脂(B)不同的树脂(C),前述树脂(C)形成连续相,在前述连续相中形成有包含前述近红外荧光材料(A)及前述热塑性树脂(B)的分散相。

1. 一种母料,其包含:近红外荧光材料(A)、除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)及与所述热塑性树脂(B)不同的树脂(C),

所述树脂(C)形成连续相,在所述连续相中形成有包含所述近红外荧光材料(A)及所述热塑性树脂(B)的分散相。

2. 根据权利要求1所述的母料,其中,所述近红外荧光材料(A)为选自由下述通式(II₁)所示的化合物、下述通式(II₂)所示的化合物、下述通式(II₃)所示的化合物以及下述通式(II₄)所示的化合物组成的组中的至少1种化合物,

所述母料的极大荧光波长为650nm以上,



式(II₁)中,

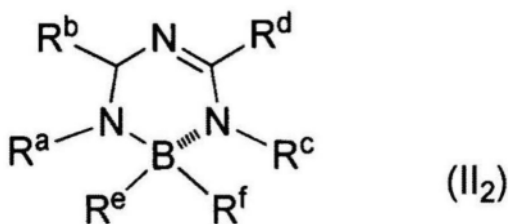
R^a及R^b与R^a所键合的氮原子及R^b所键合的碳原子一起形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者形成2~3个五元环或六元环进行稠合而成的稠合芳香环;

R^c及R^d与R^c所键合的氮原子及R^d所键合的碳原子一起形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者形成2~3个五元环或六元环进行稠合而成的稠合芳香环;

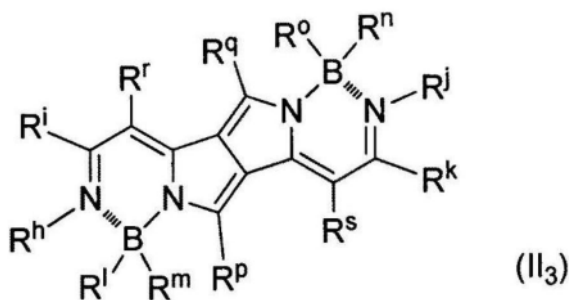
R^e及R^f彼此独立地表示卤素原子或氧原子;

R^e表示氢原子或吸电子基团,

其中,R^e及R^f为氧原子的情况下,R^e、与R^e键合的硼原子、R^a、及R^a所键合的氮原子一起任选形成环,R^f、与R^f键合的硼原子、R^c、及R^c所键合的氮原子一起任选形成环,R^e为氧原子并且不形成环的情况下,R^e为具有取代基的氧原子,R^f为氧原子并且不形成环的情况下,R^f为具有取代基的氧原子,



式(II₂)中,R^a~R^f与所述式(II₁)相同,



式(II₃)中,

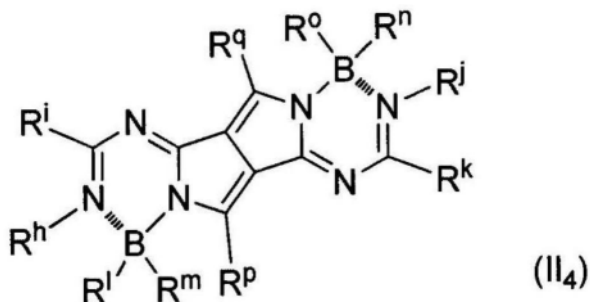
R^h 及 R^i 与 R^h 所键合的氮原子及 R^i 所键合的碳原子一起形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者形成2~3个五元环或六元环进行稠合而成的稠合芳香环；

R^j 及 R^k 与 R^j 所键合的氮原子及 R^k 所键合的碳原子一起形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者形成2~3个五元环或六元环进行稠合而成的稠合芳香环；

R^l 、 R^m 、 R^n 及 R^o 彼此独立地表示卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基；

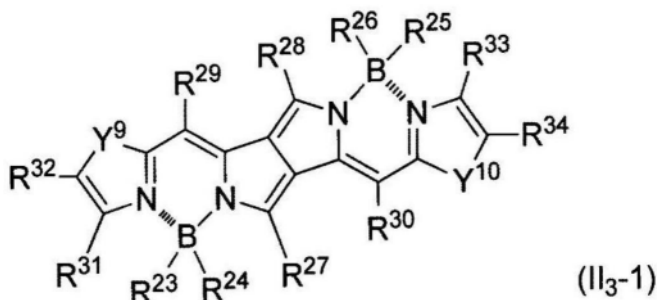
R^p 及 R^q 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基；

R^r 及 R^s 彼此独立地表示氢原子或吸电子基团，



式(II₄)中, $R^h \sim R^q$ 与所述式(II₃)相同。

3. 根据权利要求2所述的母料,其中,所述近红外荧光材料(A)含有选自由下述通式(II₃-1)~(II₃-6)中任意者所示的化合物、以及下述通式(II₄-1)~(II₄-6)中任意者所示的化合物组成的组中的至少1种化合物,



式(II₃-1)中,

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及 R^{26} 彼此独立地表示卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基；

R^{27} 及 R^{28} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基；

R^{29} 及 R^{30} 彼此独立地表示氢原子或吸电子基团；

Y^9 及 Y^{10} 彼此独立地表示硫原子、氧原子、氮原子或磷原子；

对于 R^{31} 及 R^{32} ,

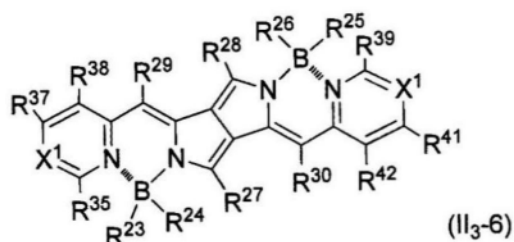
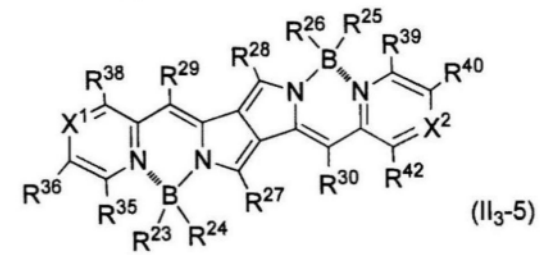
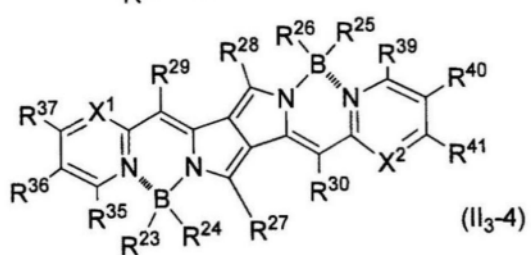
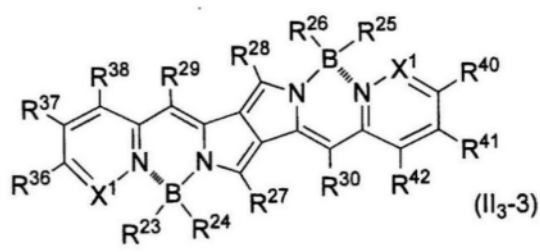
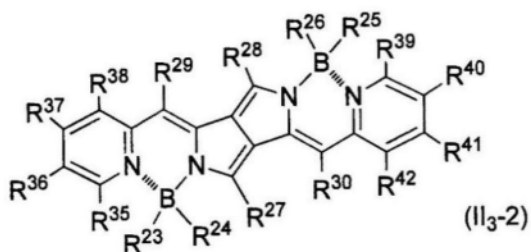
(p4)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基,或者

(p5) R^{31} 及 R^{32} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环；

对于 R^{33} 及 R^{34} ,

(q4)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基,或者

(q5) R^{33} 及 R^{34} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,



式(II₃-2)~(II₃-6)中,R²³~R³⁰与所述式(II₃-1)相同;

X¹及X²彼此独立地表示氮原子或磷原子;

对于R³⁵、R³⁶、R³⁷及R³⁸,

(p6)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基,

(p7)R³⁵及R³⁶一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁷及R³⁸彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基,

(p8)R³⁶及R³⁷一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁵及R³⁸彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基,或者

(p9)R³⁷及R³⁸一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁵及R³⁶彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基;

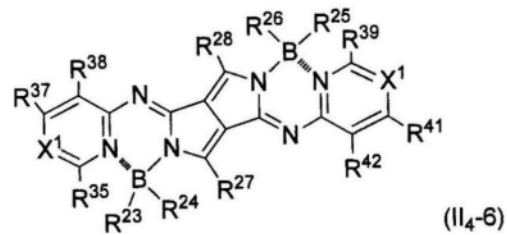
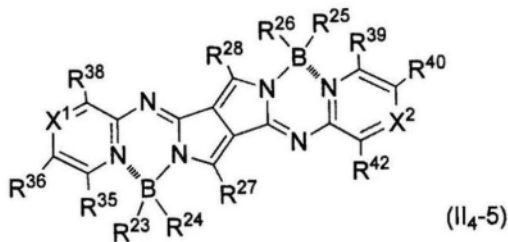
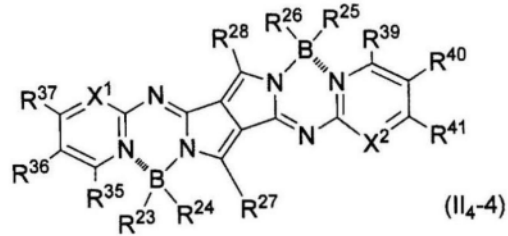
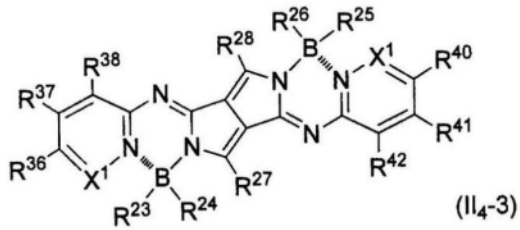
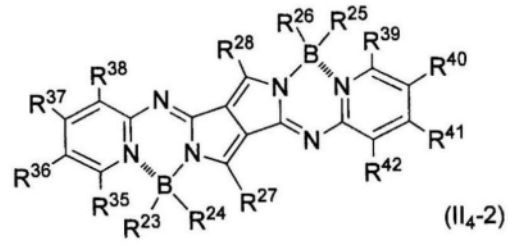
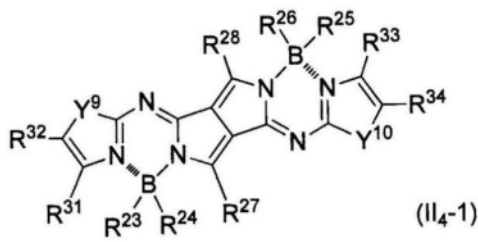
对于R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹及R⁴²,

(q6)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基,

(q7)R³⁹及R⁴⁰一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R⁴¹及R⁴²彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基,

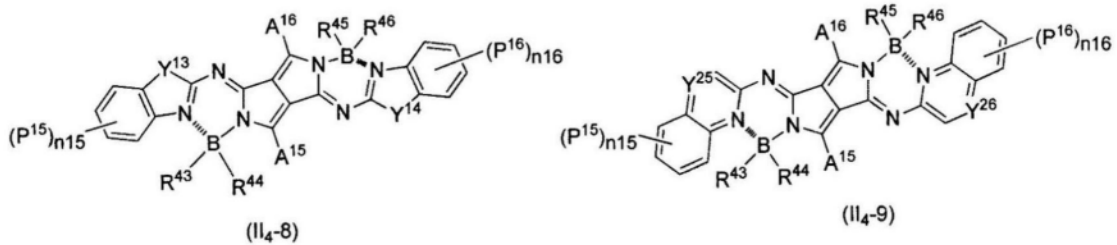
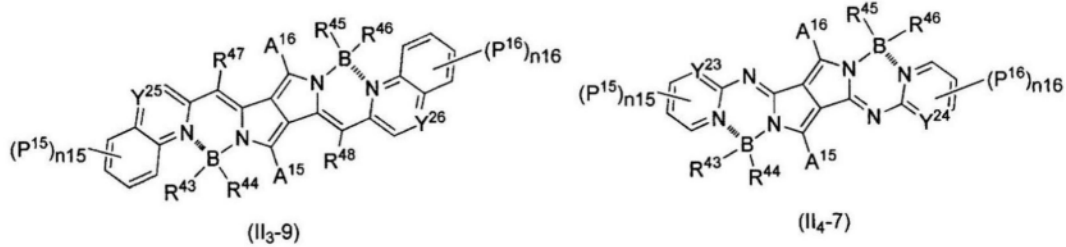
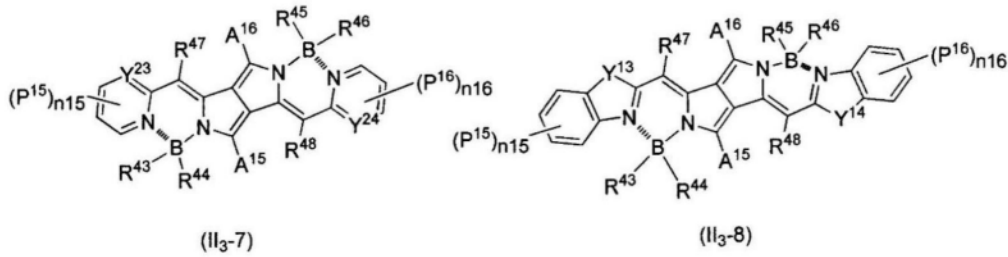
(q8)R⁴⁰及R⁴¹一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁹及R⁴²彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基,或者

(q9)R⁴¹及R⁴²一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁹及R⁴⁰彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基,



式(II₄-1)~(II₄-6)中,R²³~R²⁸与前述式(II₃-1)相同,式(II₄-1)中,R³¹~R³⁴、Y⁹及Y¹⁰与前述式(II₃-1)相同,式(II₄-2)~(II₄-6)中,R³⁵~R⁴²与前述式(II₃-2)相同,式(II₄-3)~(II₄-6)中,X¹及X²与前述式(II₃-3)相同。

4. 根据权利要求3所述的母料,其中,所述近红外荧光材料(A)含有选自由下述通式(II₃-7)~(II₃-9)及(II₄-7)~(II₄-9)中任意者所示的化合物组成的组中的至少1种化合物,



式中, Y^{23} 及 Y^{24} 彼此独立地表示碳原子或氮原子;

Y^{13} 及 Y^{14} 彼此独立地表示氧原子或硫原子;

Y^{25} 及 Y^{26} 彼此独立地表示碳原子或氮原子;

R^{47} 及 R^{48} 彼此独立地表示氢原子或吸电子基团;

R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 及 R^{46} 彼此独立地表示卤素原子或任选具有取代基的芳基;

P^{15} 及 P^{16} 彼此独立地表示卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基;

n_{15} 及 n_{16} 彼此独立地表示 0 ~ 3 的整数;

A^{15} 及 A^{16} 彼此独立地表示氢原子、任选具有选自自由卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、氨基、单烷基氨基及二烷基氨基组成的组中的 1 ~ 3 个取代基的苯基。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的母料, 其中, 相对于所述近红外荧光材料 (A) 和所述除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂 (B) 的合计 100 质量%, 所述近红外荧光材料 (A) 的含有率为 0.001 质量% 以上且 0.5 质量% 以下。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的母料, 其中, 所述除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂 (B) 包含选自由热塑性聚氨酯 (TPU) 树脂、聚碳酸酯 (PC) 树脂、氯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚苯乙烯树脂、烯炔树脂及聚缩醛 (POM) 树脂组成的组中的至少 1 种。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的母料, 其中, 所述树脂 (C) 包含选自由聚酰胺树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂及热固化性树脂组成的组中的至少 1 种。

8. 根据权利要求 7 所述的母料, 其中, 所述树脂 (C) 包含聚酰胺树脂。

9. 根据权利要求 7 所述的母料, 其中, 所述树脂 (C) 包含热固化性树脂。

10. 根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的母料, 其中, 相对于所述近红外荧光材料 (A)、所

述热塑性树脂(B)和所述树脂(C)的合计100质量%,所述近红外荧光材料(A)和所述热塑性树脂(B)的合计含有率为20质量%以上~80质量%以下的范围。

11.一种母料的制造方法,其具有下述工序:对近红外荧光材料(A)及除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)进行熔融混炼而得到混炼物的工序;对所述工序中得到的混炼物进行粉末化,得到粉末状的包含近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)的颗粒的工序;将所述工序中得到的该颗粒与树脂(C)进行混合和/或混炼的工序,

所述树脂(C)形成连续相,在所述连续相中形成有包含所述近红外荧光材料(A)及所述热塑性树脂(B)的分散相。

12.一种树脂组合物的制造方法,其具有:向权利要求1~10中任一项所述的母料中添加稀释用树脂(D),进行混合或混炼的工序,

所述树脂组合物包含:近红外荧光材料(A)、除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)、与所述热塑性树脂(B)不同的树脂(C)及与所述热塑性树脂(B)不同的树脂(D),

所述树脂(C)及(D)形成连续相,在所述连续相中形成有包含所述近红外荧光材料(A)及所述热塑性树脂(B)的分散相。

13.根据权利要求12所述的树脂组合物的制造方法,其中,所述树脂(D)包含选自聚酰胺树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、热固化性树脂及交联聚乙烯树脂组成的组中的至少1种。

14.根据权利要求12或13所述的树脂组合物的制造方法,其中,相对于所述近红外荧光材料(A)、所述热塑性树脂(B)、所述树脂(C)和所述树脂(D)的合计100质量%,所述树脂(D)的含有率为20质量%以上~80质量%以下的范围。

15.根据权利要求12~14中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,所述树脂组合物被用作医疗用材料。

16.根据权利要求12~15中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,所述树脂组合物的至少一部分被用作在患者的体内使用的医疗用具用材料。

17.一种成形体的制造方法,其包括对通过权利要求12~16中任一项所述的制造方法得到的树脂组合物进行熔融成形的工序。

母料、使用其的树脂组合物及成形体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及母料、使用母料的树脂组合物的制造方法、及由该树脂组合物得到的成形体的制造方法。更详细而言,涉及发出近红外荧光且发光效率高、进而制造比较容易的树脂组合物、及由该树脂组合物得到的成形体的制造方法、以及可制造该树脂组合物的母料及其制造方法。

背景技术

[0002] 近红外荧光色素被用于以各种各样的制品的识别、防伪造为中心的工业制品,近年来也被用于生物体成像用探针、检测试剂等医疗用途。作为近红外波长区域的特征,已知有通过人的肉眼无法目视到、对生物体的影响少、皮肤等生物体透过性高等。通过使医疗用具自身含有近红外荧光色素,从而可以利用这样的特征。例如,公开了以下系统:其通过使分流管等医疗用具含有近红外荧光色素,从而通过从生物体外照射近红外光来确认埋入于生物体内的医疗用具的位置(例如,参照专利文献1)。

[0003] 为了使埋入于皮下等的医疗用植入体可视化,需要皮肤透过性高的近红外光下的激发,进而需要由该医疗用植入体发出的荧光也为皮肤透过性高的近红外区域。即,通常,为了确保视觉辨识度,需要医疗用植入体中含有的近红外荧光色素自身不仅在近红外区域强烈吸收光,而且发出强的荧光。因此,对于作为医疗用植入体的原料的树脂组合物中所含的近红外荧光色素,优选在树脂中极大吸收波长处于近红外区域。

[0004] 近红外荧光色素有无机荧光色素和有机荧光色素。通常,无机近红外荧光色素有通过使用各种金属从而容易将发光波长调整为期望的范围内的优点,但需要稀少且昂贵的稀土类等稀土、粒径整齐的纳米颗粒。另一方面,有机近红外荧光色素虽然有能够比较简便地合成、容易调整波长等特征,但能够使其稳定地混入到树脂的物质几乎是未知的。

[0005] 如果能够使近红外荧光色素混合·分散于树脂,则能够以该树脂为原料,制造发出近红外荧光的各种各样的成形体。作为使近红外荧光色素分散的树脂,例如,专利文献2中公开了:使在酞菁色素、萘酞菁色素、或方酸菁(Squaraine)色素中导入有聚酯反应性基团的含反应性基团近红外荧光色素在PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)中共聚而得的近红外荧光树脂。

[0006] 另一方面,作为发光量子收率高的有机荧光色素,已知有 π 共轭化合物的硼络合物,例如,已知具有二取代硼原子与二吡咯亚甲基(或其衍生物)形成了复合体的硼烷二吡咯亚甲基骨架的BODIPY色素类(例如,参照非专利文献1)。另外,作为发出近红外荧光的BODIPY色素类,专利文献3中公开了BODIPY骨架中具有杂环的BODIPY色素。进而,非专利文献2中公开了将二酮吡咯并吡咯(DPP)衍生物进行硼络合物化而得到的、分子内具有2个硼络合物单元的DPP系硼络合物的近红外荧光色素。这些BODIPY色素类、DPP系硼络合物类主要作为对核酸、蛋白质等生物体分子、肿瘤组织等进行标记的生物标志物使用,关于含有BODIPY色素类、DPP系硼络合物类的树脂,基本没有报告。作为含有BODIPY色素类的树脂组合物,专利文献4中公开了使借助亚烷基导入有有机硅氧烷基的含硅氧烷BODIPY色素在有

机硅树脂中共聚,由此得到发出可见光区域的荧光的树脂。另外,专利文献5中公开了:为了提高可见光发光的BODIPY色素的相容性而与溶剂一起混合到聚合物中的发出可见光区域的荧光的组合物。此外,专利文献6中公开了含有具备至少1个吸电子基团的BODIPY色素类和树脂、且可见光区域的光的吸收性高的光学滤波器,专利文献7中公开了含有BODIPY色素类和树脂、且将短波长光转换为长波长光的颜色转换材料。

[0007] 此外,专利文献8中,举出了DPP系硼络合物作为在红外线区域具有吸收、并且在可见光区域不具有吸收的化合物,专利文献9中,公开了包含该化合物和疏水性聚合物的红外线吸收用组合物。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2012-115535号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2003-176289号公报

[0012] 专利文献3:日本特许第5177427号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2013-060399号公报

[0014] 专利文献5:美国专利申请公开第2013/0249137号说明书

[0015] 专利文献6:美国专利申请公开第2013/0252000号说明书

[0016] 专利文献7:日本特开2011-241160号公报

[0017] 专利文献8:日本特许第5380019号公报

[0018] 专利文献9:日本特开2010-090313号公报

[0019] 非专利文献

[0020] 非专利文献1:Tomimori、其他6名、Tetrahedron、2011年、第67卷、第3187~3193页

[0021] 非专利文献2:Fischer、其他他3名、Angewandte Chemie International Edition、2007年、第46卷、第3750~3753页

发明内容

[0022] 发明要解决的问题

[0023] 专利文献3中虽然公开了发出近红外荧光的BODIPY色素类,但没有记载是否能够在树脂中含有它们。

[0024] 另一方面,酞菁色素等由于色素骨架自身的发光量子收率低,因此包含这些色素的专利文献2中记载的含反应性基团近红外荧光材料存在无法得到充分的发光强度的问题。

[0025] 另外,专利文献4中记载的含硅氧烷BODIPY色素与固化前的有机硅单体溶液的相容性良好,通过固化可得到均匀地分散有色素的有机硅树脂,但存在与其他树脂、树脂溶液的相容性低的问题。另外,专利文献5中记载的树脂组合物有溶剂残留于树脂中的可能性,因此在安全性方面存在问题。而且,专利文献4、专利文献5、专利文献6、及专利文献7中没有关于发出近红外荧光的BODIPY色素的记载,也没有记载关于向医疗用途中的应用。同样,专利文献8及专利文献9中也没有关于进行近红外发光的DPP系硼络合物的记载,也没有报道关于向医疗用途中的应用。

[0026] 进而,如专利文献2、专利文献4中记载的荧光色素那样与树脂的高分子直接共价

键合的荧光色素的制造困难,通用性也低。另外,反应性基团向色素的导入的合成路径变复杂,因此生产成本变高,也存在工业上量产不太适合的问题。鉴于通用性的话,优选仅通过将近红外荧光色素在树脂中混合并使其分散就能够制造发出近红外荧光的树脂。特别是分散于热塑性树脂等的情况下,考虑对树脂和色素进行熔融混炼的方法,但即使是在低于色素的分解点的温度下进行熔融混炼的情况下,有时根据树脂、色素的种类及混炼条件,也因引起分散不良、或色素分解等原因而不发出荧光。例如可知,与聚酰胺树脂等具有氨基的树脂、热固化性树脂进行混炼的情况下,有时色素会失活。

[0027] 这样,难以根据色素的热物性等预测上述色素是否能够分散于热塑性树脂等。

[0028] 因此,本发明的目的在于,提供发出近红外荧光且发光效率高、进而制造比较容易的树脂组合物及由该树脂组合物得到的成形体的制造方法,进而提供可制造该树脂组合物的母料及其制造方法。

[0029] 用于解决问题的方案

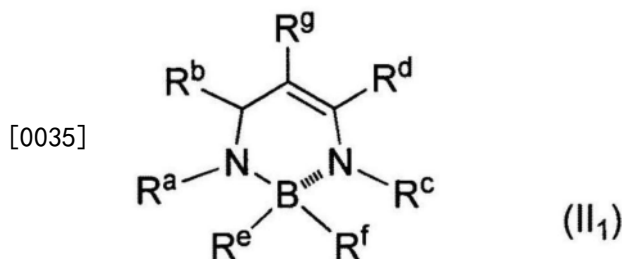
[0030] 本发明的母料、使用其的树脂组合物及成形体的制造方法为下述[1]~[12]。

[0031] [1]一种母料,其包含:近红外荧光材料(A)、除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)及与前述热塑性树脂(B)不同的树脂(C),

[0032] 前述树脂(C)形成连续相,在前述连续相中形成有包含前述近红外荧光材料(A)及前述热塑性树脂(B)的分散相。

[0033] [2]根据[1]所述的母料,其中,前述近红外荧光材料(A)为选自由下述通式(II₁)所示的化合物、下述通式(II₂)所示的化合物、下述通式(II₃)所示的化合物、以及下述通式(II₄)所示的化合物组成的组中的至少1种化合物,

[0034] 所述母料的极大荧光波长为650nm以上,



[0036] [式(II₁)中,

[0037] R^a及R^b与R^a所键合的氮原子及R^b所键合的碳原子一起形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者形成2~3个五元环或六元环进行稠合而成的稠合芳香环;

[0038] R^c及R^d与R^c所键合的氮原子及R^d所键合的碳原子一起形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者形成2~3个五元环或六元环进行稠合而成的稠合芳香环;

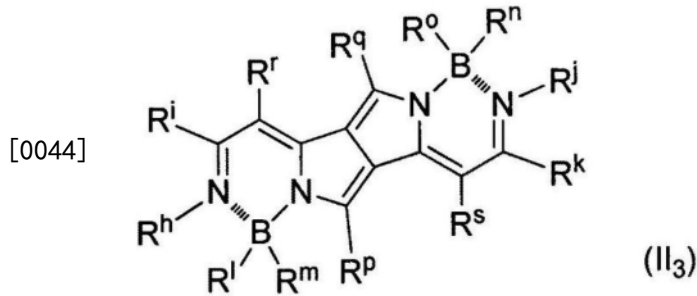
[0039] R^e及R^f彼此独立地表示卤素原子或氧原子;

[0040] R^e表示氢原子或吸电子基团。

[0041] 其中,R^e及R^f为氧原子的情况下,R^e、与R^e键合的硼原子、R^a、及R^a所键合的氮原子一起任选形成环,R^f、与R^f键合的硼原子、R^c、及R^c所键合的氮原子一起任选形成环。R^e为氧原子并且不形成环的情况下,R^e为具有取代基的氧原子,R^f为氧原子并且不形成环的情况下,R^f为具有取代基的氧原子。]



[0043] [式(II₂)中, R^a~R^f与前述式(II₁)相同。]



[0045] [式(II₃)中,

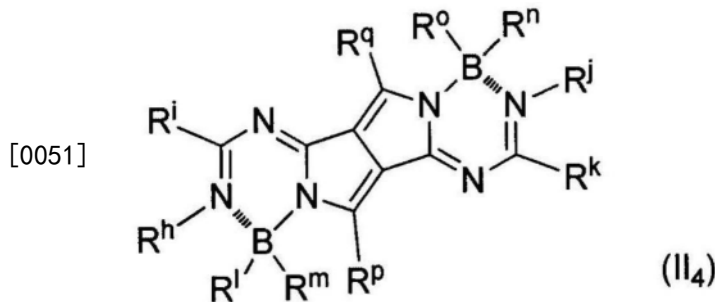
[0046] R^h及Rⁱ与R^h所键合的氮原子及Rⁱ所键合的碳原子一起形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者形成2~3个五元环或六元环进行稠合而成的稠合芳香环;

[0047] R^j及R^k与R^j所键合的氮原子及R^k所键合的碳原子一起形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者形成2~3个五元环或六元环进行稠合而成的稠合芳香环;

[0048] R^l、R^m、Rⁿ及R^o彼此独立地表示卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基;

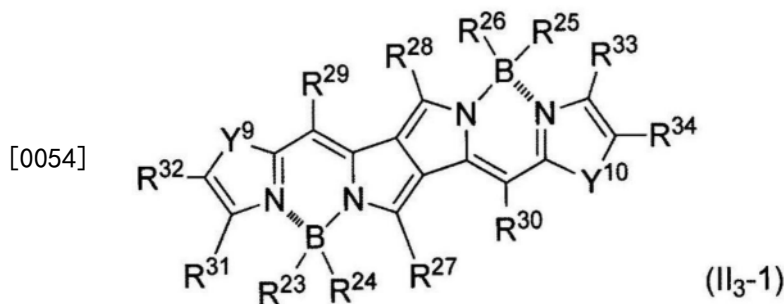
[0049] R^p及R^q彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基或杂芳基;

[0050] R^r及R^s彼此独立地表示氢原子或吸电子基团。]



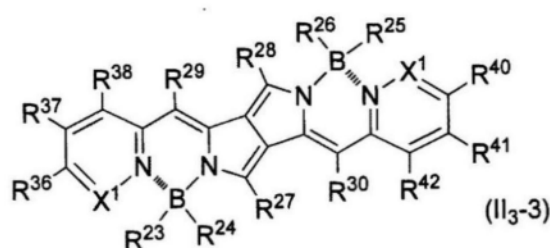
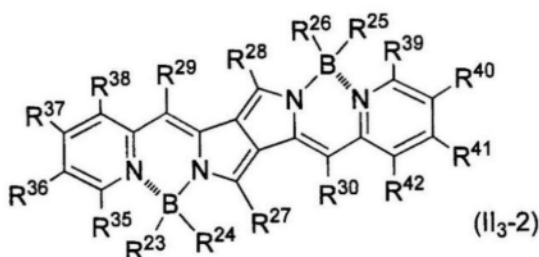
[0052] [式(II₄)中, R^h~R^q与前述式(II₃)相同。]

[0053] [3]根据[2]所述的母料,其中,前述近红外荧光材料(A)含有选自由下述通式(II₃-1)~(II₃-6)中任意者所示的化合物、以及下述通式(II₄-1)~(II₄-6)中任意者所示的化合物组成的组中的至少1种化合物。

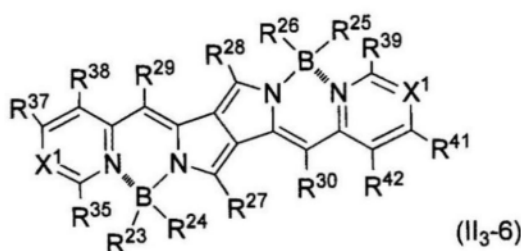
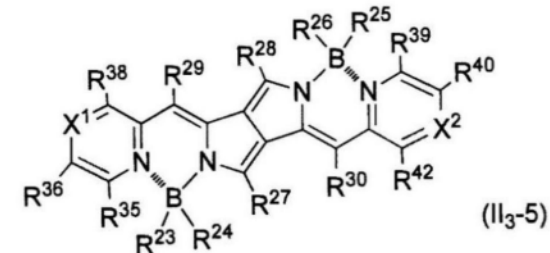
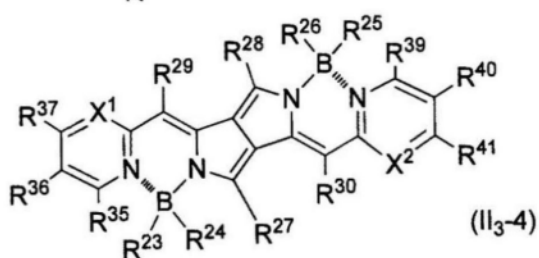


[0055] [式(II₃-1)中,

- [0056] R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及 R^{26} 彼此独立地表示卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基；
 [0057] R^{27} 及 R^{28} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基；
 [0058] R^{29} 及 R^{30} 彼此独立地表示氢原子或吸电子基团；
 [0059] Y^9 及 Y^{10} 彼此独立地表示硫原子、氧原子、氮原子或磷原子；
 [0060] 对于 R^{31} 及 R^{32} ，
 [0061] (p4)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基，或者
 [0062] (p5) R^{31} 及 R^{32} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环；
 [0063] 对于 R^{33} 及 R^{34} ，
 [0064] (q4)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基，或者
 [0065] (q5) R^{33} 及 R^{34} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环。]



[0066]



- [0067] [式(II₃-2) ~ (II₃-6)中， $R^{23} \sim R^{30}$ 与前述式(II₃-1)相同；
 [0068] X^1 及 X^2 彼此独立地表示氮原子或磷原子；
 [0069] 对于 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 及 R^{38} ，
 [0070] (p6)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基，
 [0071] (p7) R^{35} 及 R^{36} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环， R^{37} 及 R^{38} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基，
 [0072] (p8) R^{36} 及 R^{37} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环。]

族六元环, R^{35} 及 R^{38} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基, 或者

[0073] (p9) R^{37} 及 R^{38} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环, R^{35} 及 R^{36} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基;

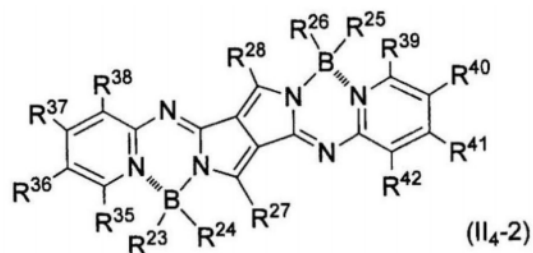
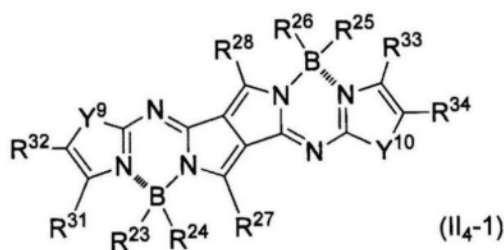
[0074] 对于 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及 R^{42} ,

[0075] (q6) 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基,

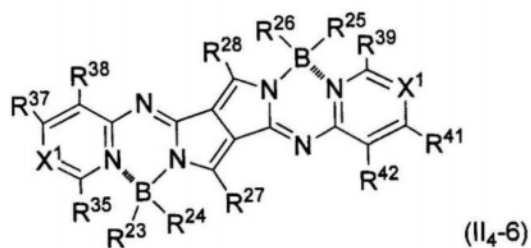
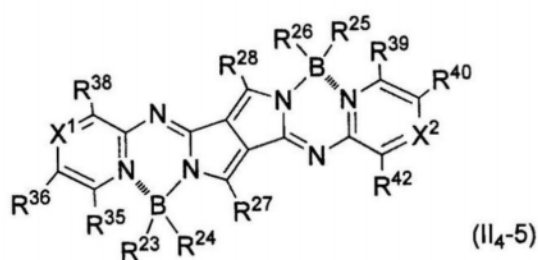
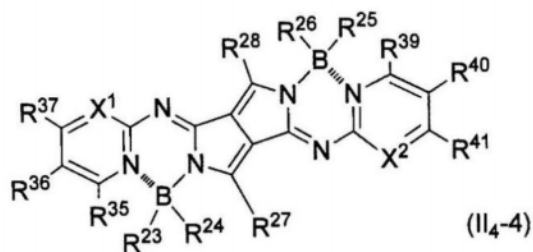
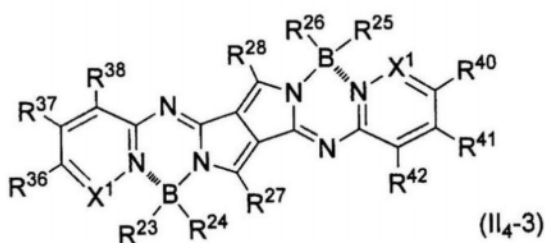
[0076] (q7) R^{39} 及 R^{40} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环, R^{41} 及 R^{42} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基,

[0077] (q8) R^{40} 及 R^{41} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环, R^{39} 及 R^{42} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基, 或者

[0078] (q9) R^{41} 及 R^{42} 一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环, R^{39} 及 R^{40} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基或杂芳基。]

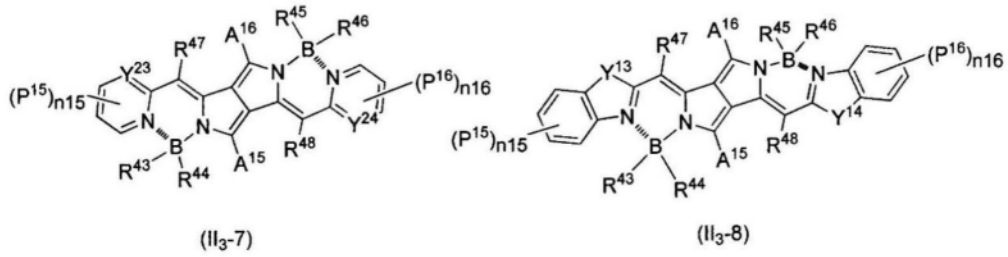


[0079]

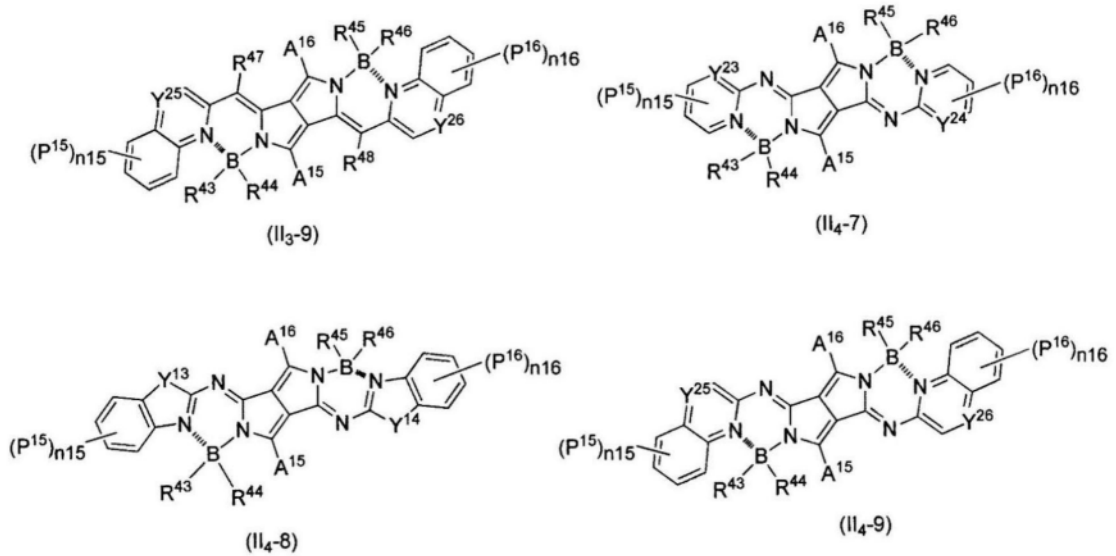


[0080] [式 (II₄-1) ~ (II₄-6) 中, R^{23} ~ R^{28} 与前述式 (II₃-1) 相同。式 (II₄-1) 中, R^{31} ~ R^{34} 、 Y^9 及 Y^{10} 与前述式 (II₃-1) 相同, 式 (II₄-2) ~ (II₄-6) 中, R^{35} ~ R^{42} 与前述式 (II₃-2) 相同, 式 (II₄-3) ~ (II₄-6) 中, X^1 及 X^2 与前述式 (II₃-3) 相同。]

[0081] [4] 根据 [3] 所述的母料, 其中, 前述近红外荧光材料 (A) 含有选自由下述通式 (II₃-7) ~ (II₃-9) 及 (II₄-7) ~ (II₄-9) 中任意者所示的化合物组成的组中的至少 1 种化合物。



[0082]

[0083] [式中, Y²³及Y²⁴彼此独立地表示碳原子或氮原子;[0084] Y¹³及Y¹⁴彼此独立地表示氧原子或硫原子;[0085] Y²⁵及Y²⁶彼此独立地表示碳原子或氮原子;[0086] R⁴⁷及R⁴⁸彼此独立地表示氢原子或吸电子基团;[0087] R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵及R⁴⁶彼此独立地表示卤素原子或任选具有取代基的芳基;[0088] P¹⁵及P¹⁶彼此独立地表示卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基;[0089] n₁₅及n₁₆彼此独立地表示0~3的整数;[0090] A¹⁵及A¹⁶彼此独立地表示氢原子、任选具有选自自由卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、氨基、单烷基氨基及二烷基氨基组成的组中的1~3个取代基的苯基。]

[0091] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的母料,其中,相对于前述近红外荧光材料(A)和前述除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)的合计100质量%,前述近红外荧光材料(A)的含有率为0.001质量%以上且0.5质量%以下。

[0092] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的母料,其中,前述除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)包含选自由热塑性聚氨酯(TPU)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、氯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚苯乙烯树脂、烯烴树脂及聚缩醛(POM)树脂组成的组中的至少1种。

[0093] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的母料,其中,前述树脂(C)包含选自由聚酰胺树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂及热固化性树脂组成的组中的至少1种。

[0094] [8]根据[7]所述的母料,其中,前述树脂(C)包含聚酰胺树脂。

[0095] [9]根据[7]所述的母料,其中,前述树脂(C)包含热固化性树脂。

[0096] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的母料,其中,相对于前述近红外荧光材料(A)、

前述热塑性树脂(B)和前述树脂(C)的合计100质量%,前述近红外荧光材料(A)和前述热塑性树脂(B)的合计含有率为20质量%以上~80质量%以下的范围。

[0097] [11]一种母料的制造方法,其具备下述工序:对近红外荧光材料(A)及除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)进行熔融混炼而得到混炼物的工序;对前述工序中得到的混炼物进行粉末化,得到粉末状的包含近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)的颗粒的工序;将前述工序中得到的该颗粒与树脂(C)进行混合和/或混炼的工序,

[0098] 前述树脂(C)形成连续相,在所述连续相中形成有包含前述近红外荧光材料(A)及前述热塑性树脂(B)的分散相。

[0099] [12]一种树脂组合物的制造方法,其具有:在[1]~[10]中任一项所述的母料中添加稀释用树脂(D),进行混合或混炼的工序,

[0100] 所述树脂组合物包含:近红外荧光材料(A)、除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)、与前述热塑性树脂(B)不同的树脂(C)及与前述热塑性树脂(B)不同的树脂(D),

[0101] 前述树脂(C)及(D)形成连续相,在所述连续相中形成有包含前述近红外荧光材料(A)及前述热塑性树脂(B)的分散相。

[0102] [13]根据[12]所述的树脂组合物的制造方法,其中,前述树脂(C)及前述树脂(D)包含选自由聚酰胺树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、热固化性树脂及交联聚乙烯树脂组成的组中的至少1种。

[0103] [14]根据[12]或[13]所述的树脂组合物的制造方法,其中,相对于前述近红外荧光材料(A)、前述热塑性树脂(B)、前述树脂(C)及前述树脂(D)的合计100质量%,前述树脂(D)的含有率为20质量%以上~80质量%以下的范围。

[0104] [15]根据[12]~[14]中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,前述树脂组合物被用作医疗用材料。

[0105] [16]根据[12]~[15]中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,前述树脂组合物的至少一部分被用作在患者的体内使用的医疗用具用材料。

[0106] [17]一种成形体的制造方法,其包括对通过[12]~[16]中任一项所述的制造方法得到的树脂组合物进行熔融成形的工序。

[0107] 发明的效果

[0108] 根据本发明,可以提供发出近红外荧光且发光效率高、进而制造比较容易的树脂组合物及由该树脂组合物得到的成形体的制造方法,进而可以提供能制造该树脂组合物的母料及其制造方法。

附图说明

[0109] 图1为发光效率的测定中使用的装置的概略图。

具体实施方式

[0110] 本发明为一种母料,其包含:近红外荧光材料(A)、除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)(以下,也简称为热塑性树脂(B))、及与前述热塑性树脂(B)不同的树脂(C),前述树脂(C)形成连续相,在所述连续相中形成有包含前述近红外荧光材料(A)及前述热塑性树脂(B)的分散相。

[0111] 利用具有这样的构成的本发明的母料,可以提供具有能够抑制近红外荧光材料(A)的失活、近红外荧光的发光效率高、制造比较容易这样的优异的效果的树脂组合物。另外,由经由该母料而制造的该树脂组合物得到的成形体也具有近红外荧光的发光效率高、制造比较容易这样的优异的效果。

[0112] 需要说明的是,对于在本发明的母料中近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)形成了分散相(所谓海岛结构的岛部分),树脂(C)形成了连续相(所谓海岛结构的海部分)而言,可以通过数字显微镜等进行确认。

[0113] 以下,对本发明的优选实施方式进行说明。需要说明的是,本说明书中,表示范围的“X~Y”是指“X以上且Y以下”。另外,本说明书中,只要没特殊说明,则操作及物性等测定是在室温(20~25°C)/相对湿度40~50%RH的条件下进行的。

[0114] [母料的构成]

[0115] <近红外荧光材料(A)>

[0116] 本发明中使用的近红外荧光材料(A)为荧光极大波长处于近红外区域的化合物。经由本发明的母料而制造的树脂组合物被用作例如在生物体内使用的医疗用具、安全用具的原材料的情况下,含有上述近红外荧光材料(A)的树脂组合物及由它们得到的成形体能够用眼睛看不见的近红外区域的光激发、检测,因此能够在不改变生物体组织等的色调下检测激发光及荧光。

[0117] 作为近红外荧光材料(A)的例子,例如,可举出聚甲炔(polymethine)系色素、蒽醌系色素、二硫醇金属盐系色素、花青系色素、酞菁系色素、吡啶酚系色素、花青胺(cyamine)系色素、苯乙烯系色素、铝系色素、二亚胺系色素、偶氮系色素、偶氮-硼系色素、国际公开第2007/126052号等中记载的硼烷二吡咯亚甲基(BODIPY)系色素、二酮吡咯并吡咯(DPP)系硼络合物、方酸菁(squarylium)系色素、茈系色素等化合物。这些近红外荧光材料(A)可以单独使用或混合2种以上而使用。

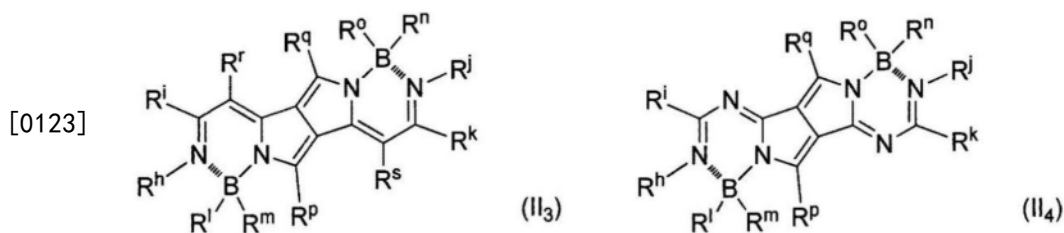
[0118] 作为本发明中使用的近红外荧光材料(A),上述记载的材料中,花青系色素、偶氮-硼系色素、硼烷二吡咯亚甲基(BODIPY)系色素、二酮吡咯并吡咯(DPP)系硼络合物、酞菁系色素、或方酸菁系色素从发光效率的方面出发是优选的,特别是下述通式(II₁)或下述通式(II₂)所示的BODIPY色素、或者下述通式(II₃)或下述通式(II₄)所示的DPP系硼络合物从耐热性的方面出发是优选的。这是因为:发光效率低的情况下,有得不到充分的发光强度的担心,另外,耐热性低的情况下,在与树脂的混炼时有材料分解的担心。

[0119] <通式(II₁)、通式(II₂)、通式(II₃)、或通式(II₄)所示的化合物>

[0120] 作为本发明中使用的近红外荧光材料(A),优选下述通式(II₁)或通式(II₂)所示的化合物。以下,这些化合物有时记为“本发明中使用的BODIPY色素”。



[0122] 作为本发明中使用的近红外荧光材料,也优选下述通式(II₃)或通式(II₄)所示的化合物。以下,这些化合物有时记为“本发明中使用的DPP系硼络合物”。



[0124] 通式(II₁)或通式(II₂)中, R^a及R^b与R^a所键合的氮原子及R^b所键合的碳原子一起形成包含1~3个环的芳香环。同样,通式(II₁)或通式(II₂)中, R^c及R^d与R^c所键合的氮原子及R^d所键合的碳原子一起形成包含1~3个环的芳香环。R^a及R^b所形成的芳香环、以及R^c及R^d所形成的芳香环的各环为五元环或六元环。通式(II₁)或通式(II₂)所示的化合物具有环结构,该环结构是R^a及R^b所形成的芳香环与R^c及R^d所形成的芳香环利用包含与2个氮原子键合的硼原子的环进行稠合而成的。即,通式(II₁)或通式(II₂)所示的化合物具有由宽的共轭平面形成的牢固的稠环结构。

[0125] 通式(II₃)或通式(II₄)中, R^h及Rⁱ与R^h所键合的氮原子及Rⁱ所键合的碳原子一起形成包含1~3个环的芳香环。同样,通式(II₃)或通式(II₄)中, R^j及R^k与R^j所键合的氮原子及R^k所键合的碳原子一起形成包含1~3个环的芳香环。R^h及Rⁱ所形成的芳香环、以及R^j及R^k所形成的芳香环的各环为五元环或六元环。通式(II₃)或通式(II₄)所示的化合物具有下述环结构: R^h及Rⁱ所形成的芳香环和包含与2个氮原子键合的硼原子的环和包含1个氮原子的五元的杂环进行稠合而成的3环、R^j及R^k所形成的芳香环和包含与2个氮原子键合的硼原子的环和包含1个氮原子的五元的杂环进行稠合而成的3环在五元的杂环彼此中进行稠合而成的环结构、即至少6环进行稠合而成的环结构。这样,通式(II₃)或通式(II₄)所示的化合物具有由非常宽的共轭平面形成的牢固的稠环结构。

[0126] 作为R^a及R^b所形成的芳香环、R^c及R^d所形成的芳香环、R^h及Rⁱ所形成的芳香环、以及R^j及R^k所形成的芳香环,只要具有芳香性,就没有特别限定。作为该芳香环,可举出吡咯环、咪唑环、吡唑环、噁唑环、噻唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环、异吲哚环、吲哚环、吲唑环、嘌呤环、萘嵌间二氮苯环、噻吩并吡咯环、呋喃并吡咯环、吡咯并噻唑环、吡咯并噁唑环等。从极大荧光波长长波长化至近红外区域为止的方面出发,特别是通式(II₁)或通式(II₃)的情况下,作为该芳香环,稠环数优选为2或3,从合成上的烦杂性等方面出发,更优选为2。但是,即使是在该芳香环的稠环数为1的情况下,通过在环上的取代基、硼上的取代基想办法,也能够实现长波长化。另外,特别是,通式(II₂)或通式(II₄)的情况下,仅通过使取代芳基、杂芳基键合即能够长波长化至近红外区域。

[0127] 作为R^a及R^b所形成的芳香环、R^c及R^d所形成的芳香环、R^h及Rⁱ所形成的芳香环、以及R^j及R^k所形成的芳香环,可以不具有取代基,也可以具有1个或多个取代基。作为该芳香环具有的取代基,只要是“不阻碍化合物的荧光的任意基团”即可。

[0128] 将本发明的树脂组合物用作医疗用材料(医疗用具的原材料)的情况下,作为含有的近红外荧光材料,在必要的生物学的安全性试验中,优选致突变性、细胞毒性、致敏性、皮肤刺激性等为阴性者。另外,从安全性的观点出发,该近红外荧光材料优选不因血液、组织液等体液而从对本发明的树脂组合物进行加工而得到的成形体中溶出。因此,本发明中使用的近红外荧光材料优选在血液等生物体成分等中的溶解性低。但是,即使本发明中使用的近红外荧光材料自身为水溶性,在本发明的树脂组合物中的树脂成分自身在体液等中几

乎不溶出、并且近红外荧光材料自身的含量为微量的情况下,本发明的树脂组合物的成形体在生物体内也能够避免近红外荧光材料溶出地使用。考虑这些,本发明中使用的BODIPY色素中,作为 R^a 及 R^b 所形成的芳香环或 R^c 及 R^d 所形成的芳香环所具有的取代基,优选选择不易表现致突变性等的取代基、使水溶性降低的取代基。同样,本发明中使用的DPP系硼络合物中,作为 R^h 及 R^i 所形成的芳香环或 R^j 及 R^k 所形成的芳香环所具有的取代基,优选选择不易表现致突变性等的取代基、使水溶性降低的取代基。

[0129] 作为该取代基,例如,可举出卤素原子、硝基、氰基、羟基、羧基、醛基、磺酸基、烷基磺酰基、卤代磺酰基、硫醇基、烷基硫基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基酰胺羰基、烷基羰基酰胺基、酰基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基、甲硅烷基、单烷基甲硅烷基、二烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基、单烷氧基甲硅烷基、二烷氧基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基、芳基及杂芳基等。作为 R^a 及 R^b 所形成的芳香环、 R^c 及 R^d 所形成的芳香环、 R^h 及 R^i 所形成的芳香环、或 R^j 及 R^k 所形成的芳香环所具有的取代基,从对生物体的安全性的方面出发,优选为氰基、羟基、羧基、烷基硫基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、酰胺基、烷基磺酰基、氟、氯、芳基、或杂芳基,这些取代基还可以具有取代基。但是,即使为这些取代基以外的取代基,通过进而导入适当的取代基,也能够提高安全性,因此不限于于这些取代基。

[0130] 作为卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子,优选氟原子、氯原子、及溴原子,更优选氟原子。

[0131] 作为烷基、烯基、及炔基,可以为直链状,可以为支链状,也可以为环状(脂肪族环基)。这些基团的碳数优选1~20、更优选1~12、进一步优选1~8、特别优选1~6。作为烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基(t-丁基)、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。作为烯基,例如,可举出乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-己烯基等。作为炔基,可举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、异丙炔基、1-丁炔基、异丁炔基等。

[0132] 作为烷基磺酰基、烷基硫基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基酰胺羰基、烷基羰基酰胺基、单烷基氨基、二烷基氨基、单烷基甲硅烷基、二烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基、单烷氧基甲硅烷基、二烷氧基甲硅烷基、及三烷氧基甲硅烷基中的烷基部分,可举出与前述烷基同样的烷基。例如,作为烷氧基,可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基等。另外,例如,作为单烷基氨基,可以举出甲基氨基、乙基氨基、丙基氨基、异丙基氨基、丁基氨基、异丁基氨基、叔丁基氨基、戊基氨基、己基氨基等,作为二烷基氨基,可以举出二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二丁基氨基、二异丁基氨基、二戊基氨基、二己基氨基、乙基甲基氨基、甲基丙基氨基、丁基甲基氨基、乙基丙基氨基、丁基乙基氨基等。

[0133] 作为芳基,例如,可举出苯基、萘基、茛基、联苯基等。优选为苯基。

[0134] 作为杂芳基,例如,可以举出吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻吩基、呋喃基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基等五元环杂芳基;吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等六元环杂芳基;吡啶基、异吡啶基、吡唑基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并吡喃基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基等稠合杂芳基。

[0135] 烷基、烯基、炔基、芳基、及杂芳基可以为未取代的基团,也可以1个以上的氢原子被取代基取代。作为取代基,例如,可举出卤素原子、烷基、烷氧基、硝基、氰基、羟基、氨基、硫醇基、羧基、醛基、磺酸基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、芳基、杂芳基等。

[0136] 荧光材料的吸收波长及荧光波长依赖于周边的环境。因此,树脂中的荧光材料的吸收波长有比溶液中短波长化的情况,也有长波长化的情况。本发明中使用的BODIPY色素、DPP系硼络合物等自身的吸收波长进行了长波长化的情况下,在各种树脂中,极大吸收波长均处于近红外区域,因此是优选的。对于荧光材料的极大吸收波长,通过向分子内的适当位置导入供电子性基团和吸电子基团,能够缩小最高占据轨道(HOMO)与最低未占据轨道(LUMO)间的带隙,进一步长波长化。

[0137] 例如,通式(II₁)所示的化合物中,通过向R^a及R^b所形成的芳香环、以及R^c及R^d所形成的芳香环中导入供电子性基团,并向R^e中导入吸电子基团,从而能够将该化合物的极大吸收波长及极大荧光波长进一步长波长化。同样,通式(II₃)所示的化合物中,通过向R^h及Rⁱ所形成的芳香环、以及R^j及R^k所形成的芳香环中导入供电子性基团、R^p及R^q具有芳香环的情况下向该芳香环导入供电子性基团、或向R^r及R^s导入吸电子基团,能够将该化合物的极大吸收波长及极大荧光波长进一步长波长化。通过将这些设计组合,能够调整为目标波长。

[0138] 具有Aza-BODIPY骨架的通式(II₂)所示的化合物是即使R^a及R^b所形成的芳香环、以及R^c及R^d所形成的芳香环为未取代也在较长的波长具有吸收的骨架。与通式(II₁)所示的化合物不同,由于该骨架中吡咯的桥接部分为氮原子,因此无法向氮上导入取代基,但通过向吡咯部分(R^a及R^b所形成的芳香环、以及R^c及R^d所形成的芳香环)导入供电子性基团,能够将该化合物的极大吸收波长及极大荧光波长进一步长波长化。同样,通式(II₄)所示的化合物的情况下,通过向吡咯部分(R^h及Rⁱ所形成的芳香环、以及R^j及R^k所形成的芳香环)导入供电子性基团、或R^p及R^q具有芳香环的情况下向该芳香环导入供电子性基团,能够将该化合物的极大吸收波长及极大荧光波长进一步长波长化。

[0139] 因此,作为R^a及R^b所形成的芳香环、R^c及R^d所形成的芳香环、R^h及Rⁱ所形成的芳香环、以及R^j及R^k所形成的芳香环所具有的取代基,优选“不阻碍化合物的荧光的任意基团”中对该芳香环作为供电子性基团发挥功能的基团。通过在该芳香环导入供电子性基团,从而通式(II₁)、通式(II₂)、通式(II₃)、或通式(II₄)所示的化合物的荧光成为更长的波长侧。对于作为供电子性基团发挥功能的基团,例如,可举出烷基;甲氧基等烷氧基;苯基、对烷氧基苯基、对二烷基氨基苯基、二烷氧基苯基等芳基(芳香环基);2-噻吩基、2-呋喃基等杂芳基(杂芳香环基)等。作为烷基、苯基的取代基中的烷基、烷氧基中的烷基部分,优选碳数1~10的直链状或支链状的烷基。需要说明的是,烷基部分的碳数、支链的有无鉴于荧光材料的各物性来适宜选择即可。从溶解性、相容性等观点出发,有时优选碳数6以上,有时也优选进行了分支。作为R^a及R^b所形成的芳香环、R^c及R^d所形成的芳香环、R^h及Rⁱ所形成的芳香环、以及R^j及R^k所形成的芳香环所具有的取代基,优选C₁₋₆烷基、C₁₋₆烷氧基、芳基、或杂芳基,更优选甲基、乙基、甲氧基、苯基、对甲氧基苯基、对乙氧基苯基、对二甲基氨基苯基、二甲氧基苯基、噻吩基、或呋喃基,进一步优选甲基、乙基、甲氧基、苯基或对甲氧基苯基。BODIPY骨架及DPP骨架的平面性高,因此分子彼此因 π - π 堆垛而容易聚集。通过向BODIPY骨架或DPP骨架导入具有体积大的取代基的芳基、杂芳基,从而能够抑制分子的聚集,能够提高本发明的树脂组合物及其成形品的发光量子收率。

[0140] 通式(II₁)或通式(II₂)中,R^a及R^b所形成的芳香环与R^c及R^d所形成的芳香环可以不同,也可以为同种。通式(II₃)或通式(II₄)中,R^h及Rⁱ所形成的芳香环与R^j及R^k所形成的芳香环可以不同,也可以为同种。作为本发明中使用的BODIPY色素或DPP系硼络合物,从合成容易、而且有发光量子收率更高的倾向的方面出发,优选R^a及R^b所形成的芳香环与R^c及R^d所形成的芳香环、或R^h及Rⁱ所形成的芳香环与R^j及R^k所形成的芳香环为同种。

[0141] 通式(II₁)或通式(II₂)中,R^e及R^f彼此独立地表示卤素原子或氧原子。R^e及R^f为卤素原子的情况下,优选氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,更优选氟原子或氯原子,从与硼原子具有牢固的键合的方面出发,特别优选氟原子。R^e及R^f由于氟原子的化合物的耐热性高,因此在与树脂于高温下进行熔融混炼时是有利的。需要说明的是,作为通式(II₁)或通式(II₂)所示的化合物,即使R^e及R^f不是卤素原子或氧原子,而是包含了能与硼原子键合的原子的取代基,也可以与本发明中使用的BODIPY色素同样地含有在树脂中。作为该取代基,只要不阻碍荧光就可接受。

[0142] 通式(II₁)或通式(II₂)中,R^e及R^f为氧原子的情况下,R^e、与R^e键合的硼原子、R^a、以及R^a所键合的氮原子一起任选形成环,R^f、与R^f键合的硼原子、R^c、及R^c所键合的氮原子一起任选形成环。即,形成环结构的情况下,R^e、与R^e键合的硼原子、及R^a所键合的氮原子所形成的环与R^a及R^b所形成的芳香环进行稠合,R^f、与R^f键合的硼原子、及R^c所键合的氮原子所形成的环与R^c及R^d所形成的芳香环进行稠合。R^e等所形成的环及R^f等所形成的环优选为六元环。

[0143] 通式(II₁)或通式(II₂)中,在R^e为氧原子且R^e不形成环的情况下,R^e为具有取代基的氧原子(与取代基键合的氧原子)。作为该取代基,可举出C₁₋₂₀烷基、芳基、杂芳基、烷基羰基、芳基羰基、或杂芳基羰基等。同样,通式(II₁)或通式(II₂)中,R^f为氧原子且R^f不形成环的情况下,R^f为具有取代基的氧原子(与取代基键合的氧原子)。作为该取代基,可举出C₁₋₂₀烷基、芳基、杂芳基、烷基羰基、芳基羰基、或杂芳基羰基等。需要说明的是,R^e及R^f均具有取代基的氧原子的情况下,R^e所具有的取代基与R^f所具有的取代基可以为同种也可以为不同种。

[0144] 通式(II₁)或通式(II₂)中,R^e及R^f为氧原子的情况下,R^e、R^f、以及与R^e及R^f键合的硼原子一起任选形成环。作为该环结构,例如,可举出R^e及R^f连接于同一芳基环或杂芳基环的结构、R^e及R^f通过亚烷基进行了连接的结构等。

[0145] 通式(II₃)或通式(II₄)中,R^l、R^m、Rⁿ、及R^o彼此独立地表示卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。R^l、R^m、Rⁿ、或R^o为卤素原子的情况下,优选氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,更优选氟原子或氯原子,从与硼原子具有牢固的键合的方面出发,特别优选氟原子。R^l、R^m、Rⁿ、及R^o由于氟原子的化合物的耐热性高,因此与树脂于高温下进行熔融混炼时是有利的。

[0146] 需要说明的是,本申请发明及本申请说明书中,“C₁₋₂₀烷基”是指碳数1~20的烷基,“C₁₋₂₀烷氧基”是指碳数1~20的烷氧基。

[0147] R^l、R^m、Rⁿ、或R^o为C₁₋₂₀烷基的情况下,作为该烷基,可以为直链状,可以为支链状,也可以为环状(脂肪族环基)。作为该烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。

[0148] R^l、R^m、Rⁿ、或R^o为C₁₋₂₀烷氧基的情况下,作为该烷氧基的烷基部分,可以为直链状,可以为支链状,也可以为环状(脂肪族环基)。作为该烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧

基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基等。

[0149] R^1 、 R^m 、 R^n 、或 R^o 为芳基的情况下,作为该芳基,可举出苯基、萘基、茚基、联苯基等。

[0150] R^1 、 R^m 、 R^n 、或 R^o 为杂芳基的情况下,作为该杂芳基,可以举出吡咯基、咪唑基、吡唑基、噁吩基、呋喃基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基等五元环杂芳基;吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等六元环杂芳基;吡啶基、异吡啶基、吡唑基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并吡喃基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基等稠合杂芳基。

[0151] R^1 、 R^m 、 R^n 、或 R^o 所表示的 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、及杂芳基可以为未取代的基团,也可以1个以上的氢原子被取代基取代。作为取代基,例如,可举出卤素原子、烷基、烷氧基、硝基、氰基、羟基、氨基、硫醇基、羧基、醛基、磺酸基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、芳基、杂芳基等。

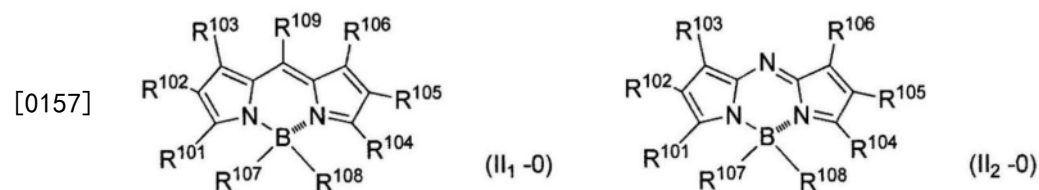
[0152] 作为通式(II₃)或通式(II₄)所示的化合物, R^1 、 R^m 、 R^n 、及 R^o 优选卤素原子、未取代的芳基、或具有取代基的芳基,优选氟原子、氯原子、溴原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基,更优选氟原子、氯原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基,特别优选氟原子或未取代的苯基。

[0153] 通式(II₃)或通式(II₄)中, R^p 及 R^q 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基。作为 R_p 及 R_q 所表示的卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、及杂芳基,可举出与前述通式(II₃)的 R_1 、 R_m 、 R_n 、或 R_o 同样的例子。

[0154] 作为通式(II₃)或通式(II₄)所示的化合物, R^p 及 R^q 优选为氢原子或芳基,优选为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基,更优选为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基,特别优选为氢原子、未取代的苯基、或被 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基。

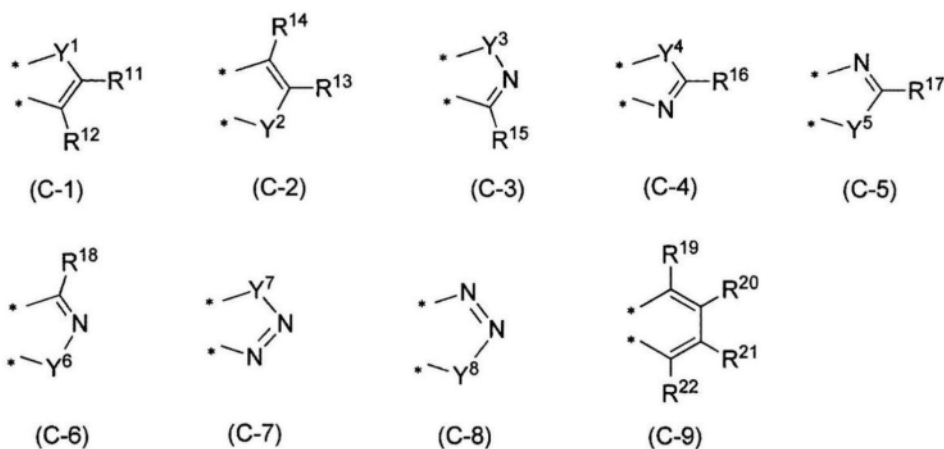
[0155] 通式(II₁)中, R^g 表示氢原子或吸电子基团。另外,通式(II₃)中, R^r 及 R^s 彼此独立地表示氢原子或吸电子基团。作为该吸电子基团,例如,可举出三氟甲基等之类的卤代甲基;硝基;氰基;芳基;杂芳基;炔基;烯基;羧基、酰基、羰氧基、酰胺基、醛基等具有羰基的取代基;亚砷基;磺酰基;烷氧基甲基;氨基甲基等,也可以使用具有这些吸电子基团作为取代基的芳基、杂芳基等。这些吸电子基团中,从极大荧光波长的长波长化的方面出发,优选可作为强吸电子基团而发挥功能的三氟甲基、硝基、氰基、磺酰基等。

[0156] 作为本发明中使用的BODIPY色素,优选下述通式(II₁-0)或通式(II₂-0)所示的化合物。具有硼烷二吡咯亚甲基骨架的化合物的极大荧光波长为更长的波长,因此是优选的,特别是满足下述(p2)、(p3)、(q2)、或(q3),且吡咯环与芳香环或杂芳香环进行稠合而成的化合物由于极大波长为进一步更长的波长,因此优选作为本发明中使用的近红外荧光材料。



[0158] 通式(II₁-0)或通式(II₂-0)中, R^{101} 、 R^{102} 、及 R^{103} 满足下述(p1)~(p3)中任意者:

- [0159] (p1) 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基，
- [0160] (p2) R^{101} 及 R^{102} 一起形成芳香族五元环或芳香族六元环， R^{103} 表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基，或者
- [0161] (p3) R^{102} 及 R^{103} 一起形成芳香族五元环或芳香族六元环， R^{101} 表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基。
- [0162] 通式(II₁-0)或通式(II₂-0)中， R^{104} 、 R^{105} 、及 R^{106} 满足下述(q1)~(q3)中任意者：
- [0163] (q1) 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基，
- [0164] (q2) R^{104} 及 R^{105} 一起形成芳香族五元环或芳香族六元环， R^{106} 表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基，或者
- [0165] (q3) R^{105} 及 R^{106} 一起形成芳香族五元环或芳香族六元环， R^{104} 表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基。
- [0166] 作为前述(p1)~(p3)或(q1)~(q3)中的卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、及杂芳基，各自可以使用 R^a 和 R^b 中作为“不阻碍化合物的荧光的任意基团”例示的例子。
- [0167] 前述(p2)~(p3)或(q2)~(q3)中，作为 R^{101} 及 R^{102} 一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、 R^{104} 及 R^{105} 一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、 R^{102} 及 R^{103} 一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、 R^{105} 及 R^{106} 一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环，优选下述通式(C-1)~(C-9)中任意者所示的结构，更优选下述通式(C-1)、(C-2)、或(C-9)中任意者所示的结构。下述通式(C-1)~(C-9)中，带有星号的部位为与通式(II₁-0)或通式(II₂-0)中的硼烷二吡咯亚甲基骨架键合的部分。



[0169] 前述通式(C-1)~(C-8)中， $Y^1 \sim Y^8$ 彼此独立地表示硫原子、氧原子、氮原子、或磷原子。作为该 $Y^1 \sim Y^8$ ，彼此独立地优选为硫原子、氧原子、或氮原子，彼此独立地更优选为硫原子或氧原子。

[0170] 前述通式(C-1)~(C-9)中， $R^{11} \sim R^{22}$ 彼此独立地表示氢原子、或前述不阻碍化合物的荧光的任意基团。作为“不阻碍化合物的荧光的任意基团”，可以使用 R^a 和 R^b 中的“不阻碍化合物的荧光的任意基团”所例示的例子。作为 $R^{11} \sim R^{22}$ ，彼此独立地优选为氢原子、未取代的芳基、具有取代基的芳基、未取代的杂芳基、或具有取代基的杂芳基，更优选氢原子、(未取代的)苯基、对甲氧基苯基、对乙氧基苯基、对二甲基氨基苯基、二甲氧基苯基、噻吩基、或咪喃基，进一步优选氢原子、(未取代的)苯基、或对甲氧基苯基。从提高供电子性、能够由体积大的取代基抑制BODIPY骨架的聚集的方面出发，前述化合物特别优选被至少一个前述的

未取代的芳基、具有取代基的芳基、未取代的杂芳基、或具有取代基的杂芳基取代。

[0171] 作为通式(II₁-0)或通式(II₂-0)的化合物,R¹⁰¹与R¹⁰⁴、R¹⁰²与R¹⁰⁵、及R¹⁰³与R¹⁰⁶各自可以相同,也可以为同种基团。即,R¹⁰¹、R¹⁰²、及R¹⁰³满足前述(p1)的情况下,R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、及R¹⁰⁶优选满足前述(q1),R¹⁰¹、R¹⁰²、及R¹⁰³满足前述(p2)的情况下,R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、及R¹⁰⁶优选满足前述(q2),R¹⁰¹、R¹⁰²、及R¹⁰³满足前述(p3)的情况下,R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、及R¹⁰⁶优选满足前述(q3)。

[0172] 作为通式(II₁-0)或通式(II₂-0)的化合物,优选R¹⁰¹及R¹⁰²形成了环,且R¹⁰⁴及R¹⁰⁵形成了环,或者R¹⁰²及R¹⁰³形成了环,且R¹⁰⁵及R¹⁰⁶形成了环。即,优选R¹⁰¹、R¹⁰²、及R¹⁰³满足前述(p2)或(p3),且R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、及R¹⁰⁶满足前述(q2)或(q3)。这是因为:通过使芳香环或杂芳香环进而与硼烷二吡咯亚甲基骨架进行稠合,从而极大荧光波长为更长的波长侧。

[0173] 通式(II₁-0)或通式(II₂-0)中,R¹⁰⁷及R¹⁰⁸表示卤素原子或氧原子。R¹⁰⁷及R¹⁰⁸为氧原子的情况下,R¹⁰⁷、与R¹⁰⁷键合的硼原子、硼原子所键合的氮原子、R¹⁰¹、及与R¹⁰¹键合的碳原子一起任选形成环,R¹⁰⁸、与R¹⁰⁸键合的硼原子、硼原子所键合的氮原子、R¹⁰⁴、及与R¹⁰⁴键合的碳原子一起任选形成环。即,R¹⁰⁷、硼原子、R¹⁰¹等形成的环、以及R¹⁰⁸、硼原子、R¹⁰⁴等形成的环均跟硼烷二吡咯亚甲基骨架进行稠合。R¹⁰⁷、硼原子、R¹⁰¹等形成的环、及R¹⁰⁸与硼原子和R¹⁰⁴等形成的环优选为六元环。

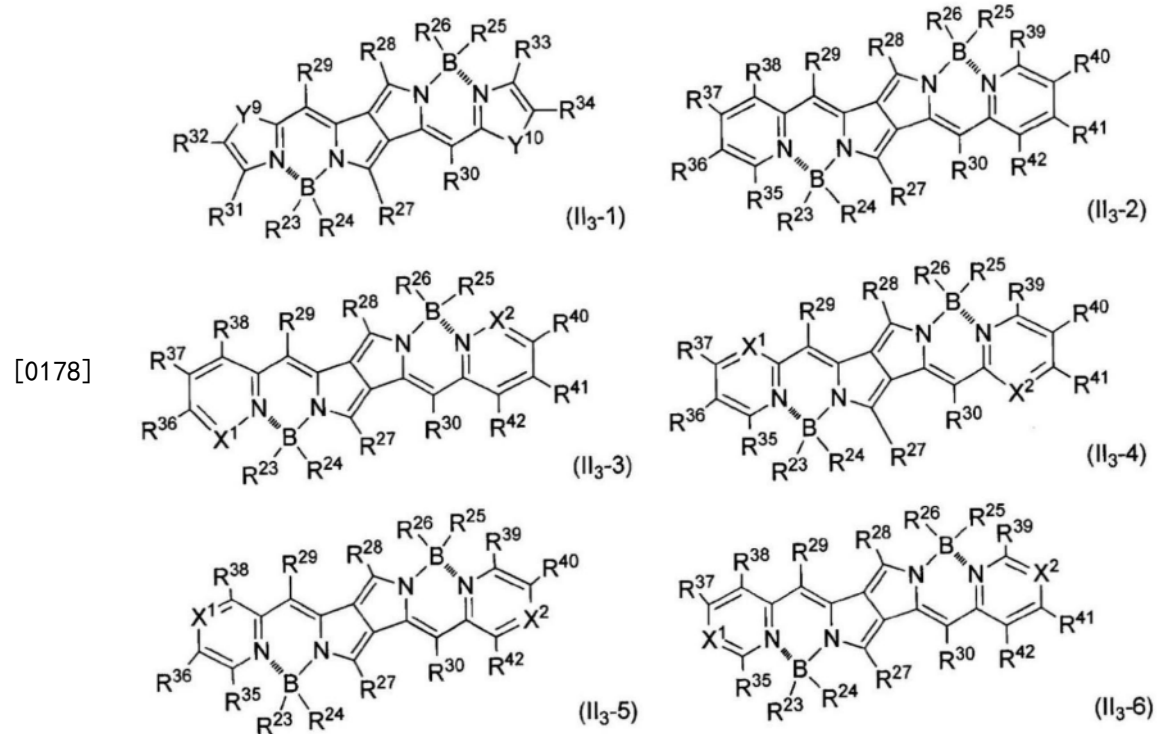
[0174] 通式(II₁-0)或通式(II₂-0)中,R¹⁰⁷为氧原子并且不形成环的情况下,R¹⁰⁷为具有取代基的氧原子(与取代基键合的氧原子)。作为该取代基,可举出C₁₋₂₀烷基、芳基、或杂芳基等。同样,通式(II₁-0)或通式(II₂-0)中,R¹⁰⁸为氧原子并且不形成环的情况下,R¹⁰⁸为具有取代基的氧原子(与取代基键合的氧原子)。作为该取代基,可举出C₁₋₂₀烷基、芳基、或杂芳基等。需要说明的是,R¹⁰⁷及R¹⁰⁸均具有取代基的氧原子的情况下,R¹⁰⁷所具有的取代基与R¹⁰⁸所具有的取代基可以为同种也可以为不同种。

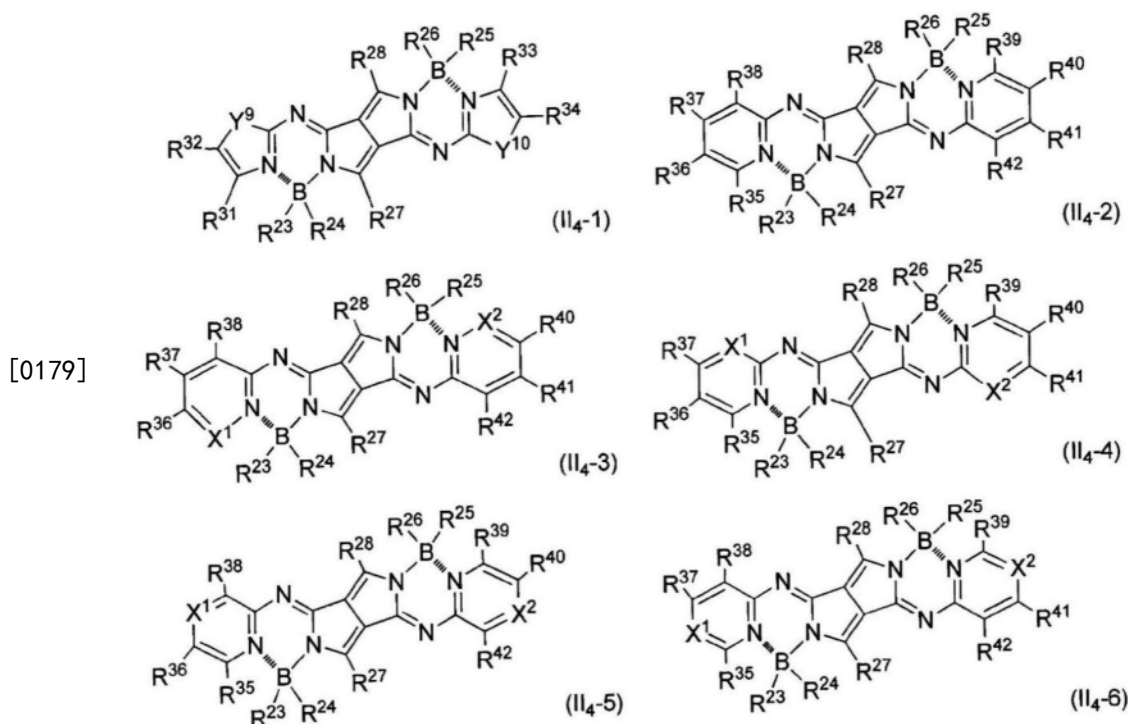
[0175] 通式(II₁-0)中,R¹⁰⁹表示氢原子或吸电子基团。作为吸电子基团,可举出与前述R⁸中举出的基团同样的例子。其中,从极大荧光波长的长波长化的方面出发,优选可作为强吸电子基团发挥功能的氟烷基、硝基、氰基、芳基、磺酰基,更优选三氟甲基、硝基、氰基、苯基、磺酰基等,从对生物体的安全性的方面出发,进一步优选三氟甲基、氰基、苯基、磺酰基。但是,不限于于这些取代基。

[0176] 作为本发明中使用的BODIPY色素,优选下述化合物:通式(II₁-0)或通式(II₂-0)所示的化合物中,R¹⁰¹及R¹⁰²一起形成上述通式(C-1)所示的环中R¹¹和R¹²中的任一者为氢原子、剩下的一者是1~3个氢原子可以被卤素原子、C₁₋₂₀烷基、或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基、噻吩基、或呋喃基的环,R¹⁰⁴及R¹⁰⁵一起形成与R¹⁰¹及R¹⁰²所形成的环同种的环,R¹⁰³及R¹⁰⁶为氢原子,且R¹⁰⁷及R¹⁰⁸为卤素原子的化合物;R¹⁰¹及R¹⁰²一起形成上述通式(C-2)所示的环中R¹³及R¹⁴中的任一者为氢原子、剩下的一者是1~3个氢原子可以被卤素原子、C₁₋₂₀烷基、或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基、噻吩基、或呋喃基的环,R¹⁰⁴及R¹⁰⁵一起形成与R¹⁰¹及R¹⁰²所形成的环同种的环,R¹⁰³及R¹⁰⁶为氢原子,且R¹⁰⁷及R¹⁰⁸为卤素原子的化合物;R¹⁰²及R¹⁰³一起形成上述通式(C-1)所示的环中R¹¹和R¹²中的任一者为氢原子、剩下的一者是1~3个氢原子可以被卤素原子、C₁₋₂₀烷基、或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基、噻吩基、或呋喃基的环,R¹⁰⁵及R¹⁰⁶一起形成与R¹⁰²及R¹⁰³所形成的环同种的环,R¹⁰¹及R¹⁰⁴为氢原子,且R¹⁰⁷及R¹⁰⁸为卤素原子的化合物;R¹⁰²及R¹⁰³一起形成上述通式(C-2)所示的环中R¹³和R¹⁴中的任一者为氢原子、剩下的一者是1~3个氢原子可以被卤素原子、C₁₋₂₀烷基、或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基、噻吩基、或呋喃基的环,R¹⁰⁵及R¹⁰⁶—

起形成与 R^{101} 及 R^{102} 所形成的环同种的环, R^{101} 及 R^{104} 为氢原子,且 R^{107} 及 R^{108} 为卤素原子的化合物; R^{102} 及 R^{103} 一起形成上述通式(C-9)所示的环中 $R^{19} \sim R^{22}$ 中的任意1个是1~3个氢原子可以被卤素原子、 C_{1-20} 烷基、或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基、噻吩基、或呋喃基,而剩下的3个为氢原子的环, R^{105} 及 R^{106} 一起形成与 R^{101} 及 R^{102} 所形成的环同种的环, R^{101} 及 R^{104} 为氢原子、可以被卤素原子、 C_{1-20} 烷基、或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基、噻吩基、或呋喃基,且 R^{107} 及 R^{108} 为卤素原子的化合物。这些化合物为通式(II₁-0)所示的化合物的情况下, R^{109} 进一步优选为三氟甲基、氰基、硝基、或苯基,特别优选为三氟甲基或苯基。

[0177] 作为本发明的近红外荧光材料,极大荧光波长为更长的波长,因此下述通式(II₃-1)~(II₃-6)中任意者所示的化合物、或通式(II₄-1)~(II₄-6)中任意者所示的化合物也是优选的。





[0180] 通式 (II₃-1) ~ (II₃-6) 及通式 (II₄-1) ~ (II₄-6) 中, R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 彼此独立地表示卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基。作为 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、或 R^{26} 所表示的卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、及杂芳基, 可举出与前述通式 (II₃) 的 R^1 、 R^m 、 R^n 、或 R^o 同样的例子。作为通式 (II₃-1) ~ (II₃-6) 中任意者所示的化合物或通式 (II₄-1) ~ (II₄-6) 中任意者所示的化合物, 从化合物的热稳定性高的方面出发, R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 优选卤素原子、未取代的芳基、或具有取代基的芳基, 具体而言, 优选氟原子、氯原子、溴原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基, 更优选氟原子、氯原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基, 从得到兼具高发光效率和热稳定性的化合物的方面出发, 特别优选氟原子或未取代的苯基。

[0181] 通式 (II₃-1) ~ (II₃-6) 及通式 (II₄-1) ~ (II₄-6) 中, R^{27} 及 R^{28} 彼此独立地表示氢原子、卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、或杂芳基。作为 R^{27} 或 R^{28} 所表示的卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、芳基、及杂芳基, 可举出与前述通式 (II₃) 的 R^p 或 R^q 同样的例子。作为通式 (II₃-1) ~ (II₃-6) 中任意者所示的化合物或通式 (II₄-1) ~ (II₄-6) 中任意者所示的化合物, R^{27} 及 R^{28} 优选为氢原子或芳基, 从得到高发光效率的化合物的方面出发, 优选为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基, 更优选为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基, 从得到高的发光效率、且对树脂的相容性也优异的化合物的方面出发, 特别优选为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基。

[0182] 通式 (II₃-1) ~ (II₃-6) 中, R^{29} 及 R^{30} 彼此独立地表示氢原子或吸电子基团。作为 R^{29} 或 R^{30} 所表示的吸电子基团, 可举出与前述通式 (II₃) 的 R^r 或 R^s 同样的例子。作为通式 (II₃-1) ~ (II₃-6) 中任意者所示的化合物, 从得到高发光效率的化合物的方面出发, R^{29} 及 R^{30} 优选为可作为强吸电子基团发挥功能的氟烷基、硝基、氰基、芳基, 更优选为三氟甲基、硝基、氰基、或任选具有取代基的苯基, 从得到高的发光效率、且对树脂的相容性也优异的化合物的方

面出发,进一步优选为三氟甲基或氰基。

[0183] 通式(II₃-1)及通式(II₄-1)中,Y⁹及Y¹⁰彼此独立地表示硫原子、氧原子、氮原子、或磷原子。作为通式(II₃-1)或通式(II₄-1)所示的化合物,从得到高发光效率的化合物的方面出发,Y⁹及Y¹⁰彼此独立地优选为硫原子、氧原子、或氮原子,彼此独立地更优选为硫原子或氧原子,从得到兼具高发光效率和热稳定性的化合物的方面出发,进一步优选均为硫原子或均为氧原子。

[0184] 通式(II₃-3)~(II₃-6)及通式(II₄-3)~(II₄-6)中,X¹及X²彼此独立地表示氮原子或磷原子。作为通式(II₃-3)~(II₃-6)或通式(II₄-3)~(II₄-6)所示的化合物,X¹及X²从得到高发光效率的化合物的方面出发优选均为氮原子或磷原子,从得到兼具高发光效率和热稳定性的化合物的方面出发,更优选均为氮原子。

[0185] 通式(II₃-1)及通式(II₄-1)中,R³¹及R³²满足下述(p4)或(p5):

[0186] (p4)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基,

[0187] (p5)R³¹及R³²一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环。

[0188] 通式(II₃-1)及通式(II₄-1)中,R³³及R³⁴满足下述(q4)或(q5)。

[0189] (q4)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基,或者

[0190] (q5)R³³及R³⁴一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环。

[0191] 通式(II₃-2)~(II₃-6)及通式(II₄-2)~(II₄-6)中,R³⁵、R³⁶、R³⁷、及R³⁸满足下述(p6)~(p9)中任意者。

[0192] (p6)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。

[0193] (p7)R³⁵及R³⁶一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁷及R³⁸彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。

[0194] (p8)R³⁶及R³⁷一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁵及R³⁸彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。

[0195] (p9)R³⁷及R³⁸一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁵及R³⁶彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。

[0196] 通式(II₃-2)~(II₃-6)及通式(II₄-2)~(II₄-6)中,R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、及R⁴²满足下述(q6)~(q9)中任意者。

[0197] (q6)彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。

[0198] (q7)R³⁹及R⁴⁰一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R⁴¹及R⁴²彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。

[0199] (q8)R⁴⁰及R⁴¹一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁹及R⁴²彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。

基。

[0200] (q9)R⁴¹及R⁴²一起形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R³⁹及R⁴⁰彼此独立地表示氢原子、卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、或杂芳基。

[0201] 作为前述(p4)、(p6)~(p9)及(q4)、(q6)~(q9)中的卤素原子、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、芳基、及杂芳基,各自可以使用R^a和R^b中作为“不阻碍化合物的荧光的任意基团”例示的例子。

[0202] 作为前述(p5)、(p7)~(p9)、(q5)、(q7)~(q9)中,R³¹及R³²一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R³³及R³⁴一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R³⁵及R³⁶一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R³⁶及R³⁷一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R³⁷及R³⁸一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R³⁹及R⁴⁰一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R⁴⁰及R⁴¹一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R⁴¹及R⁴²一起形成的芳香族五元环或芳香族六元环,优选前述通式(C-1)~(C-9)中任意者所示者,从得到高热稳定性的化合物的方面出发,更优选前述通式(C-9)所示者。

[0203] 作为前述(II₃-1)所示的化合物,优选下述化合物:R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀烷氧基取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₂₀烷基或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R²⁹及R³⁰均为三氟甲基、硝基、氰基、或苯基;Y⁹及Y¹⁰均为硫原子或氧原子;R³¹及R³²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³¹及R³²一起形成任选具有取代基的苯基;R³³及R³⁴彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³³及R³⁴一起形成任选具有取代基的苯基的化合物,对于R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子或未取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R²⁹及R³⁰均为三氟甲基、硝基、或氰基;Y⁹及Y¹⁰均为硫原子或氧原子;R³¹及R³²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³¹及R³²一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基;R³³及R³⁴彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³³及R³⁴一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基的化合物,由于发光效率高、对树脂的相容性优异,因此更优选。

[0204] 作为前述(II₃-2)所示的化合物,优选下述化合物:R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀烷氧基取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₂₀烷基或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R²⁹及R³⁰均为三氟甲基、硝基、氰基、或苯基;R³⁵、R³⁶、R³⁷、及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、R³⁵及R³⁶一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁷及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、R³⁶及R³⁷一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁵及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³⁷及R³⁸一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁵及R³⁶彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基;R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、及R⁴²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、R³⁹及R⁴⁰一起形成任选具有取代基的苯基且R⁴¹及R⁴²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、R⁴⁰及R⁴¹一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁹及R⁴²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R⁴¹及R⁴²一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁹及R⁴⁰彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基的化合物,对于R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子或未取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R²⁹及R³⁰均为三氟甲基、硝基、或氰基;R³⁵、R³⁶、R³⁷、及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、R³⁵及R³⁶一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基且R³⁷及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、R³⁶及R³⁷一起形成未取代的苯

基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{35} 及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{35} 及 R^{36} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{39} 及 R^{40} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{41} 及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{40} 及 R^{41} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{39} 及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{41} 及 R^{42} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{39} 及 R^{40} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，由于发光效率高、对树脂的相容性优异，因此更优选。

[0205] 作为前述(II₃-3)所示的化合物，优选下述化合物： R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； R^{29} 及 R^{30} 均为三氟甲基、硝基、氰基、或苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{36} 、 R^{37} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{36} 及 R^{37} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{38} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{36} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{40} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{40} 及 R^{41} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{42} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或 R^{41} 及 R^{42} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{40} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，对于 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子或未取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； R^{29} 及 R^{30} 均为三氟甲基、硝基、或氰基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{36} 、 R^{37} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{36} 及 R^{37} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{38} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{36} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{40} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{40} 及 R^{41} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{42} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{41} 及 R^{42} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{40} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，由于发光效率高、对树脂的相容性优异，因此更优选。

[0206] 作为前述(II₃-4)所示的化合物，优选下述化合物： R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； R^{29} 及 R^{30} 均为三氟甲基、硝基、氰基、或苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{37} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{35} 及 R^{36} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{37} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{36} 及 R^{37} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{35} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、及 R^{41} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{39} 及 R^{40} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{41} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{40} 及 R^{41} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{39} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，对于 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子或未取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； R^{29} 及 R^{30} 均为三氟甲基、硝基、或氰基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{37} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{35} 及 R^{36} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{37} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或 R^{36} 及 R^{37} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{35} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、及 R^{41} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{39} 及 R^{40} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{41} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{40} 及 R^{41} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{39} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，由于发光效率高、对树脂的相容性优异，因此更优选。

[0207] 作为前述(II₃-5)所示的化合物,优选下述化合物:R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀烷氧基取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₂₀烷基或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R²⁹及R³⁰均为三氟甲基、硝基、氰基、或苯基;X¹及X²均为氮原子;R³⁵、R³⁶、及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³⁵及R³⁶一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁸为氢原子或C₁₋₂₀烷基;R³⁹、R⁴⁰、及R⁴²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³⁹及R⁴⁰一起形成任选具有取代基的苯基且R⁴²为氢原子或C₁₋₂₀烷基的化合物,对于R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子或未取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R²⁹及R³⁰均为三氟甲基、硝基、或氰基;X¹及X²均为氮原子;R³⁵、R³⁶、及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³⁵及R³⁶一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基,R³⁸为氢原子或C₁₋₂₀烷基;R³⁹、R⁴⁰、及R⁴²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³⁹及R⁴⁰一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基且R⁴²为氢原子或C₁₋₂₀烷基的化合物,由于发光效率高、对树脂的相容性优异,因此优选。

[0208] 作为前述(II₃-6)所示的化合物,优选下述化合物;R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀烷氧基取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₂₀烷基或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R²⁹及R³⁰均为三氟甲基、硝基、氰基、或苯基;X¹及X²均为氮原子;R³⁵、R³⁷、及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³⁷及R³⁸一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁵为氢原子或C₁₋₂₀烷基;R³⁹、R⁴¹、及R⁴²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R⁴¹及R⁴²一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁹为氢原子或C₁₋₂₀烷基的化合物,对于R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子或未取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R²⁹及R³⁰均为三氟甲基、硝基、或氰基;X¹及X²均为氮原子;R³⁵、R³⁷、及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³⁷及R³⁸一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基且R³⁵为氢原子或C₁₋₂₀烷基;R³⁹、R⁴¹、及R⁴²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R⁴¹及R⁴²一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基且R³⁹为氢原子或C₁₋₂₀烷基的化合物,由于发光效率高、对树脂的相容性优异,因此更优选。

[0209] 作为前述(II₄-1)所示的化合物,优选下述化合物;R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀烷氧基取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₂₀烷基或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;Y⁹及Y¹⁰均为硫原子或氧原子;R³¹及R³²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³¹及R³²一起形成任选具有取代基的苯基;R³³及R³⁴彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³³及R³⁴一起形成任选具有取代基的苯基的化合物,对于R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子或未取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;Y⁹及Y¹⁰均为硫原子或氧原子;R³¹及R³²彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³¹及R³²一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基;R³³及R³⁴彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、或者R³³及R³⁴一起形成未取代的苯基或被C₁₋₁₀烷基取代的苯基的化合物,由于发光效率高、对树脂的相容性优异,因此更优选。

[0210] 作为前述(II₄-2)所示的化合物,优选下述化合物:R²³、R²⁴、R²⁵、及R²⁶均为卤素原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀烷氧基取代的苯基;R²⁷及R²⁸均为氢原子、未取代的苯基、或者被C₁₋₂₀烷基或C₁₋₂₀烷氧基取代的苯基;R³⁵、R³⁶、R³⁷、及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、R³⁵及R³⁶一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁷及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀烷基、R³⁶及R³⁷一起形成任选具有取代基的苯基且R³⁵及R³⁸彼此独立地为氢原子或C₁₋₂₀

烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{35} 及 R^{36} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{39} 及 R^{40} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{41} 及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{40} 及 R^{41} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{39} 及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{41} 及 R^{42} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{39} 及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，对于 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子或未取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{35} 及 R^{36} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{37} 及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{36} 及 R^{37} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{35} 及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{35} 及 R^{36} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{39} 及 R^{40} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{41} 及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{40} 及 R^{41} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{39} 及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{41} 及 R^{42} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{39} 及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，由于发光效率高、对树脂的相容性优异，因此更优选。

[0211] 作为前述(II₄-3)所示的化合物，优选下述化合物： R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{36} 、 R^{37} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{36} 及 R^{37} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{38} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{36} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{40} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{40} 及 R^{41} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{42} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{41} 及 R^{42} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{40} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，对于 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子或未取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； R^{36} 、 R^{37} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{36} 及 R^{37} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{38} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{36} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{40} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{40} 及 R^{41} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{42} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{41} 及 R^{42} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{40} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，由于发光效率高、对树脂的相容性优异，因此更优选。

[0212] 作为前述(II₄-4)所示的化合物，优选下述化合物： R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{37} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{35} 及 R^{36} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{37} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{36} 及 R^{37} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{35} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、及 R^{41} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{39} 及 R^{40} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{41} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{40} 及 R^{41} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{39} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，对于 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子或未取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{37} 彼此

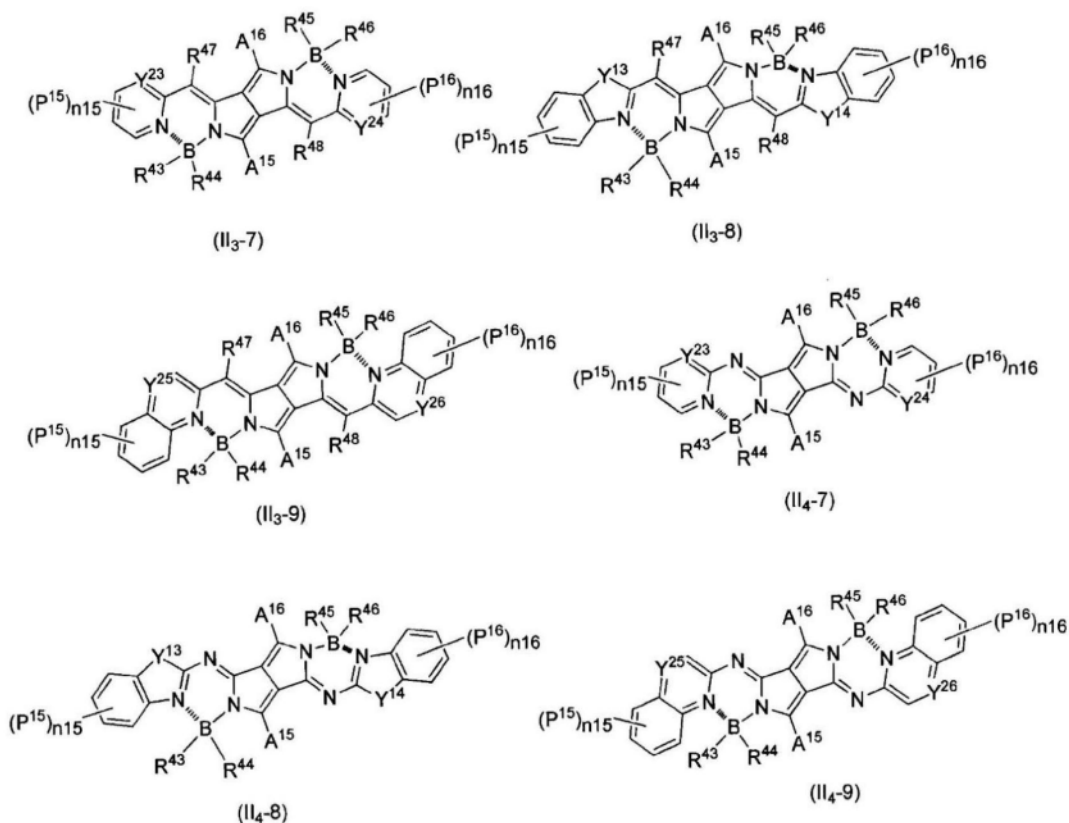
独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{35} 及 R^{36} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{37} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{36} 及 R^{37} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{35} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、及 R^{41} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、 R^{39} 及 R^{40} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{41} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{40} 及 R^{41} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{39} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，由于发光效率高、对树脂的相容性优异，因此更优选。

[0213] 作为前述(II₄-5)所示的化合物，优选下述化合物： R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{35} 及 R^{36} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{38} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{39} 及 R^{40} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{42} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，对于 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子或未取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{35} 、 R^{36} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{35} 及 R^{36} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{38} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{40} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{39} 及 R^{40} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{42} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，由于发光效率高、对树脂的相容性优异，因此更优选。

[0214] 作为前述(II₄-6)所示的化合物，优选下述化合物： R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{35} 、 R^{37} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{35} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{41} 及 R^{42} 一起形成任选具有取代基的苯基且 R^{39} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，对于 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 均为卤素原子或未取代的苯基； R^{27} 及 R^{28} 均为氢原子、未取代的苯基、或者被直链状或支链状的 C_{1-20} 烷氧基取代的苯基； X^1 及 X^2 均为氮原子； R^{35} 、 R^{37} 、及 R^{38} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{37} 及 R^{38} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{35} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基； R^{39} 、 R^{41} 、及 R^{42} 彼此独立地为氢原子或 C_{1-20} 烷基、或者 R^{41} 及 R^{42} 一起形成未取代的苯基或被 C_{1-10} 烷基取代的苯基且 R^{39} 为氢原子或 C_{1-20} 烷基的化合物，由于发光效率高、对树脂的相容性优异，因此更优选。

[0215] 作为前述(II₃-1) ~ (II₃-6)中任意者所示的化合物，优选下述通式(II₃-7) ~ (II₃-9)中任意者所示的化合物，作为前述(II₄-1) ~ (II₄-6)中任意者所示的化合物，优选下述通式(II₄-7) ~ (II₄-9)中任意者所示的化合物。

[0216]



[0217] 通式 (II₃-7) 及 (II₄-7) 中, Y²³ 及 Y²⁴ 彼此独立地表示碳原子或氮原子。通式 (II₃-7) 等中, Y²³ 及 Y²⁴ 优选为同种的原子。

[0218] 通式 (II₃-8) 及 (II₄-8) 中, Y¹³ 及 Y¹⁴ 彼此独立地表示氧原子或硫原子。通式 (II₃-8) 等中, Y¹³ 及 Y¹⁴ 优选为同种的原子。

[0219] 通式 (II₃-9) 及 (II₄-9) 中, Y²⁵ 及 Y²⁶ 彼此独立地表示碳原子或氮原子。通式 (II₃-9) 等中, Y²⁵ 及 Y²⁶ 优选为同种的原子。

[0220] 通式 (II₃-7) ~ (II₃-9) 中, R⁴⁷ 及 R⁴⁸ 彼此独立地表示氢原子或吸电子基团, 从荧光强度变高的方面出发, 优选为三氟甲基、氰基、硝基、磺酰基、或苯基, 特别优选为三氟甲基或氰基。通式 (II₃-7) 等中, R⁴⁷ 及 R⁴⁸ 优选为同种官能团。

[0221] 通式 (II₃-7) ~ (II₃-9) 及 (II₄-7) ~ (II₄-9) 中, R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、及 R⁴⁶ 表示卤素原子、或任选具有取代基的芳基。作为该芳基, 可以使用 R^a 和 R^b 中作为“不阻碍化合物的荧光的任意基团”例示的例子。另外, 作为该芳基可以具有的取代基, 只要是“不阻碍化合物的荧光的任意基团”即可, 例如, 可举出 C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷氧基、芳基、或杂芳基等。通式 (II₃-7) ~ (II₃-9) 及 (II₄-7) ~ (II₄-9) 中, R⁴³ ~ R⁴⁶ 各自可以为不同的基团, 优选全部为同种基团。作为通式 (II₃-7) ~ (II₃-9) 及 (II₄-7) ~ (II₄-9) 中任意者所示的化合物, 优选 R⁴³ ~ R⁴⁶ 全部为同种卤素原子、或全部为同种的任选具有取代基的苯基, 更优选全部为氟原子或未取代的苯基, 特别优选全部为氟原子。

[0222] 通式 (II₃-7) ~ (II₃-9) 及 (II₄-7) ~ (II₄-9) 中, P¹⁵ ~ P¹⁶ 彼此独立地表示卤素原子、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基。作为该 P¹⁵ ~ P¹⁶ 中的 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、单烷基氨基、或二烷基氨基, 各自可举出与前述 R^s、(p1) ~ (p3)、(q1) ~ (q3) 中举出的例子相同的例子。作为 P¹⁵ ~ P¹⁶, 优选为 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、(未取代的) 苯基、对甲氧基苯

基、对乙氧基苯基、对二甲基氨基苯基、二甲氧基苯基、噻吩基、或呋喃基,从对生物体的安全性的方面出发,更优选为 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、苯基、对甲氧基苯基、对乙氧基苯基、二甲氧基苯基、噻吩基、或呋喃基,这些取代基还可以具有取代基。但是,即使为这些取代基以外的取代基,通过进而导入适当的取代基,也能够提高安全性,因此不限于于这些取代基。

[0223] 通式(II₃-7)~(II₃-9)及(II₄-7)~(II₄-9)中, $n_{15} \sim n_{16}$ 彼此独立地表示0~3的整数。一分子中存在多个 P^{15} 的情况下(即, n_{15} 为2或3的情况下),多个 P^{15} 可以均为同种官能团,也可以为不同种类的官能团。关于 P^{16} 也同样。

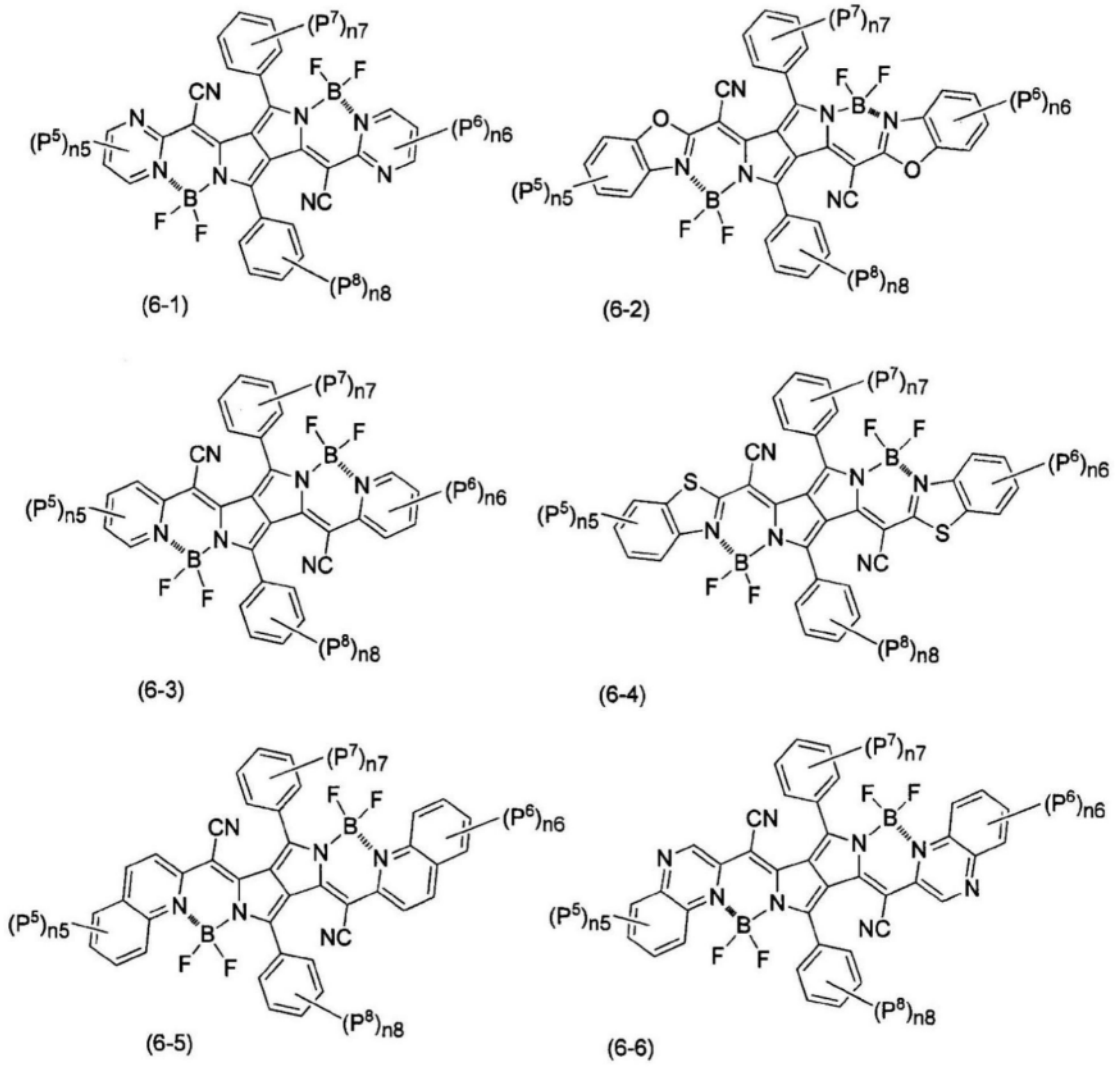
[0224] 通式(II₃-7)~(II₃-9)及(II₄-7)~(II₄-9)中, $A^{15} \sim A^{16}$ 彼此独立地表示氢原子、任选具有1~3个选自由卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、氨基、单烷基氨基、及二烷基氨基组成的组中的取代基的苯基。作为该苯基任选具有的取代基中的 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、单烷基氨基、或二烷基氨基,各自可举出与前述 R^g 、(p1)~(p3)、(q1)~(q3)中举出的例子相同的例子。作为 $A^{15} \sim A^{16}$,优选未取代的苯基、具有1个或2个 C_{1-20} 烷氧基作为取代基的苯基,更优选未取代的苯基、或具有1个 C_{1-20} 烷氧基作为取代基的苯基,进一步优选未取代的苯基、或具有1个 C_{1-10} 烷氧基作为取代基的苯基。另外,作为通式(II₃-7)等所示的化合物,优选 $A^{15} \sim A^{16}$ 均为同种官能团。

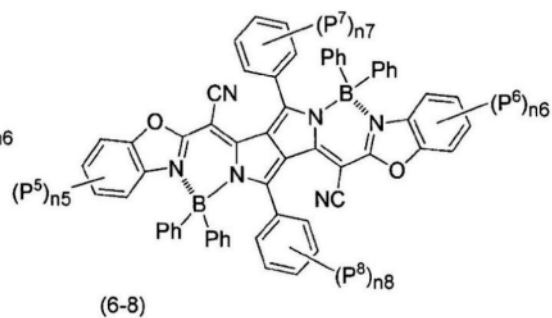
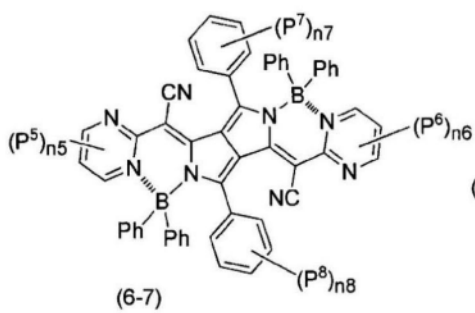
[0225] 作为前述(II₃-1)~(II₃-6)中任意者所示的化合物,可举出下述通式(6-1)~(6-12)、(7-1)~(7-12)中任意者所示的化合物。通式(6-7)~(6-12)、(7-7)~(7-12)中,Ph是指未取代的苯基。作为本发明中使用的DPP系硼络合物,特别优选通式(6-4)、(6-5)、(6-7)、(6-8)、(7-4)、(7-5)、(7-7)、(7-8)所示的化合物,更优选通式(6-4)、(6-5)、(6-7)、(6-8)所示的化合物。

[0226] 通式(6-1)~(6-12)、(7-1)~(7-12)中, $P^5 \sim P^8$ 彼此独立地表示卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基。作为该 $P^5 \sim P^8$ 中的 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、单烷基氨基、或二烷基氨基,各自可举出与前述 R^g 、(p1)~(p3)、(q1)~(q3)中举出的例子相同的例子。作为 $P^5 \sim P^8$,优选为 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、(未取代的)苯基、对甲氧基苯基、对乙氧基苯基、对二甲基氨基苯基、二甲氧基苯基、噻吩基、或呋喃基,从对生物体的安全性的方面出发,更优选为 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、苯基、对甲氧基苯基、对乙氧基苯基、二甲氧基苯基、噻吩基、或呋喃基,进一步优选为 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基,更进一步优选为 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基,这些取代基还可以具有取代基。但是,即使为这些取代基以外的取代基,通过进而导入适当的取代基,也能够提高安全性,因此不限于于这些取代基。

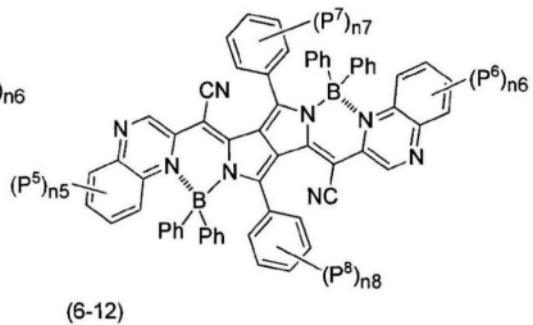
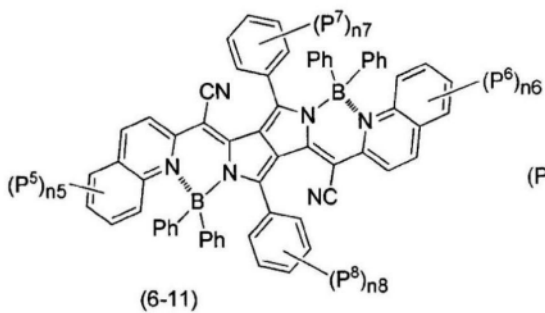
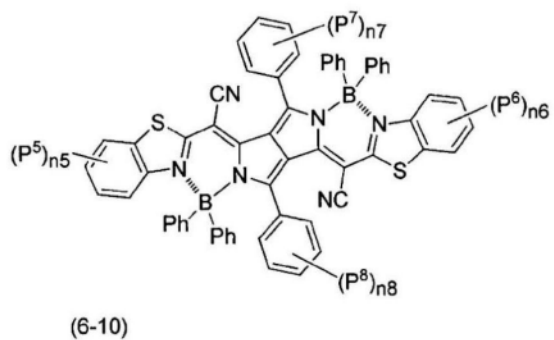
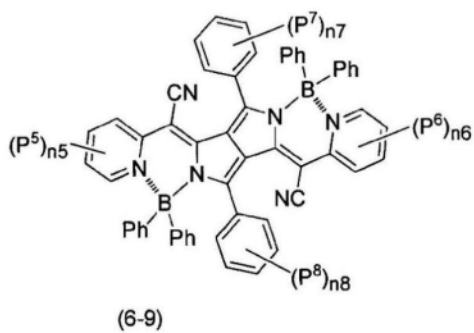
[0227] 通式(6-1)~(6-12)、(7-1)~(7-12)中, $n_5 \sim n_8$ 彼此独立地表示0~3的整数。一分子中存在多个 P^5 的情况下(即, n_5 为2或3的情况下),多个 P^5 可以均为同种官能团,也可以为不同种类的官能团。关于 $P^6 \sim P^8$ 也同样。

[0228]

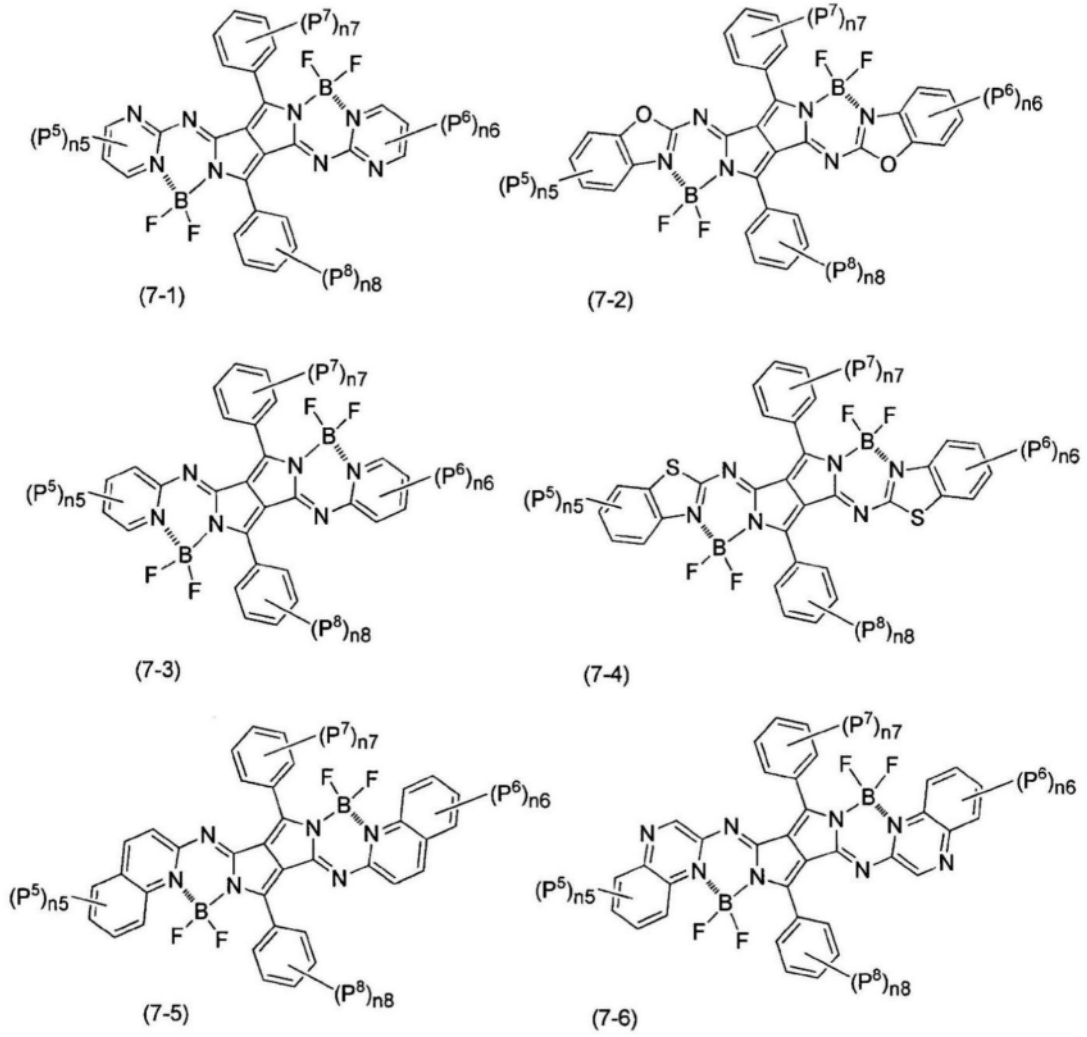


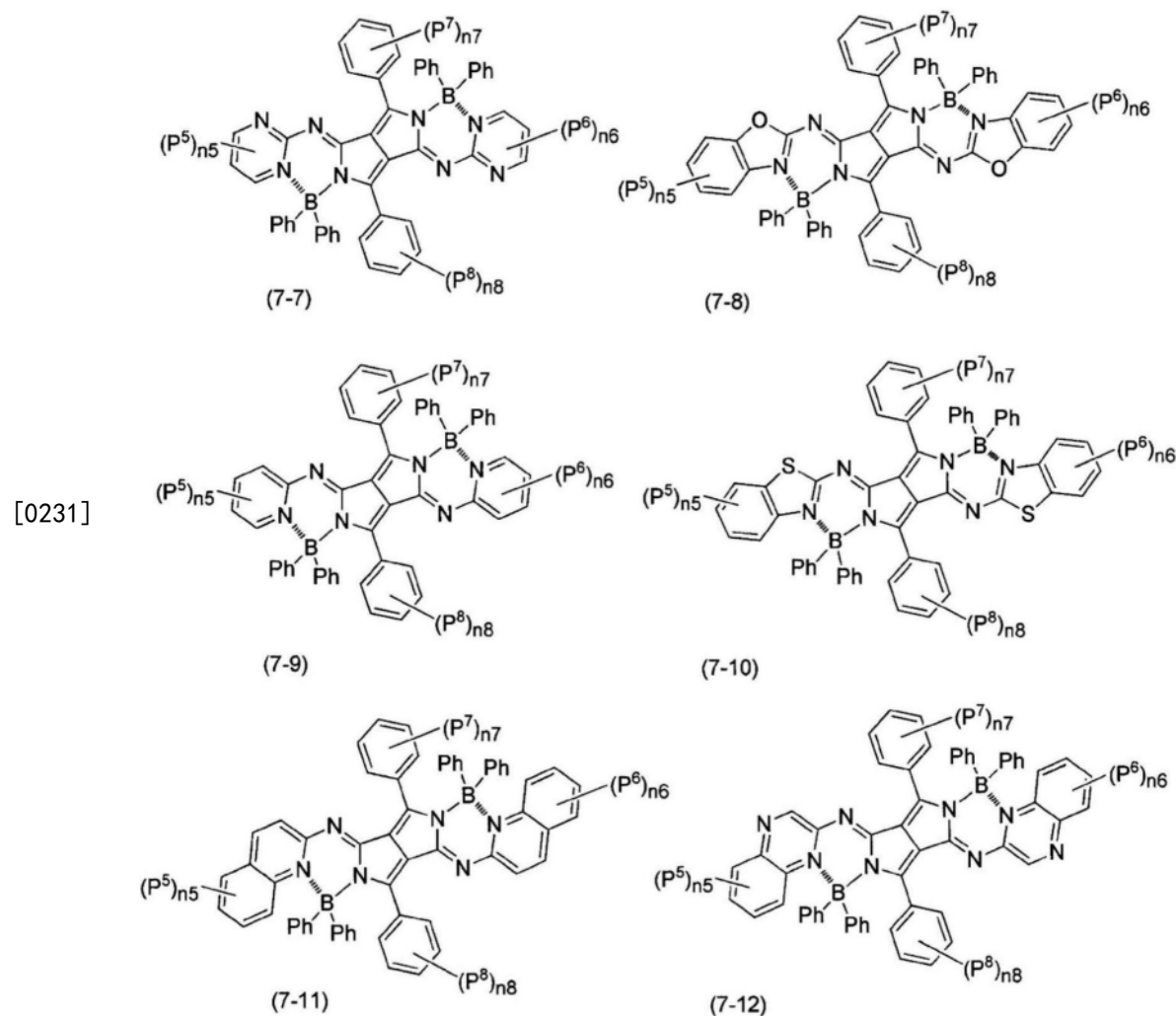


[0229]



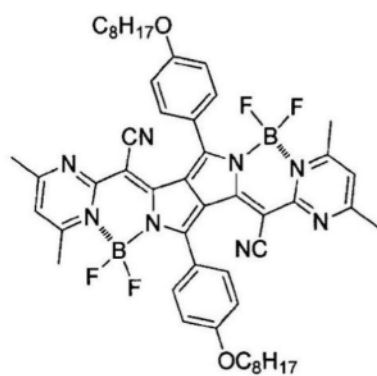
[0230]



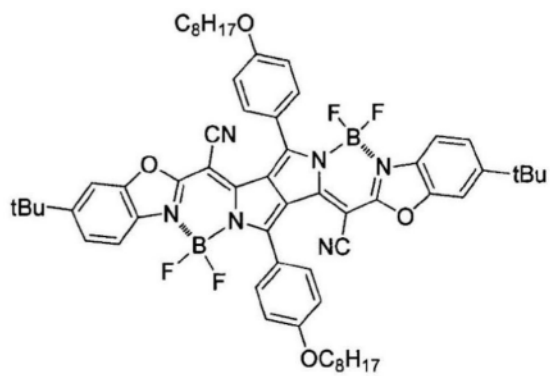


[0232] 作为通式 (6-1) ~ (6-12)、(7-1) ~ (7-12) 所示的化合物, $P^5 \sim P^8$ 彼此独立地为 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基, $n_5 \sim n_8$ 彼此独立地优选为 0 ~ 2, P^5 及 P^6 彼此独立地为 C_{1-20} 烷基, n_5 及 n_6 彼此独立地为 0 ~ 2, P^7 及 P^8 彼此独立地为 C_{1-20} 烷氧基, n_7 及 n_8 彼此独立地更优选为 0 ~ 1, P^5 及 P^6 彼此独立地为 C_{1-20} 烷基, n_5 及 n_6 彼此独立地为 1 ~ 2, P^7 及 P^8 彼此独立地为 C_{1-20} 烷氧基, n_7 及 n_8 进一步优选为 1。

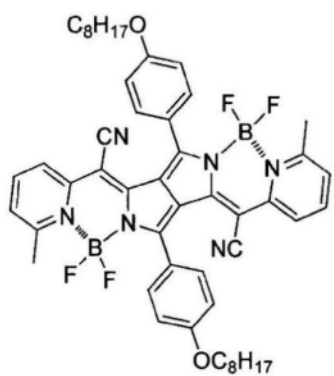
[0233] 作为通式 (6-1) ~ (6-12) 所示的化合物, 具体而言, 可举出下述式 (6-1-1) ~ (6-12-1) 所示的化合物。“ λ ”为各化合物的溶液中的吸收光谱的峰波长, “ E_m ”为荧光光谱的峰波长。



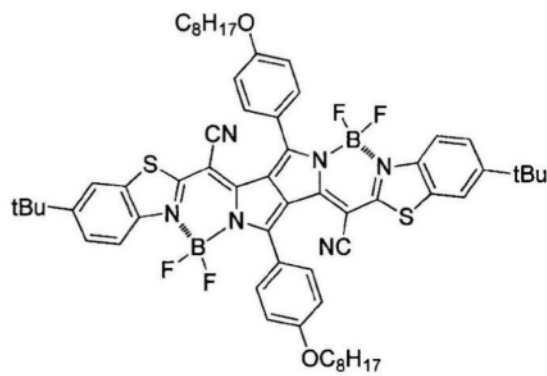
$\lambda = 684\text{nm}$ $E_m = 708\text{nm}$
(6-1-1)



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

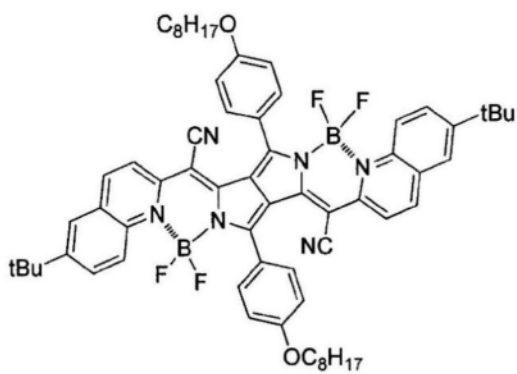


$\lambda = 707\text{nm}$ $E_m = 730\text{nm}$
(6-3-1)

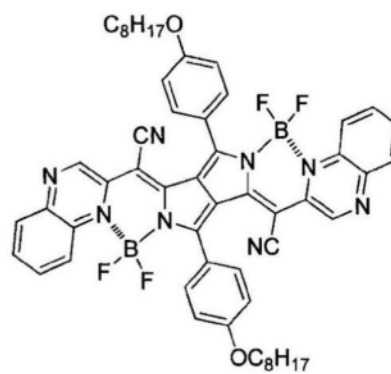


$\lambda = 732\text{nm}$ $E_m = 749\text{nm}$
(6-4-1)

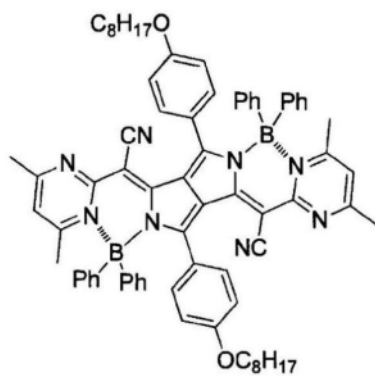
[0234]



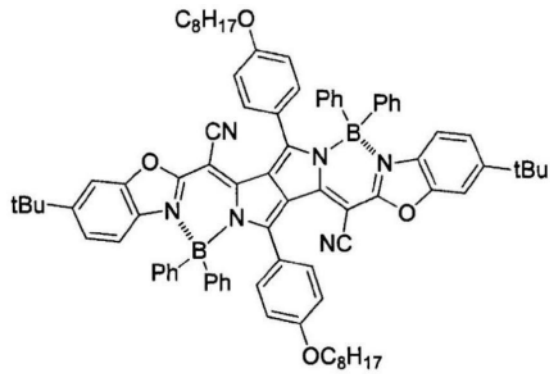
$\lambda = 754\text{nm}$ $E_m = 773\text{nm}$
(6-5-1)



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

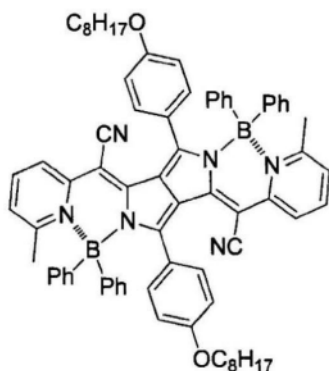


$\lambda = 737\text{nm}$ $E_m = 749\text{nm}$
(6-7-1)

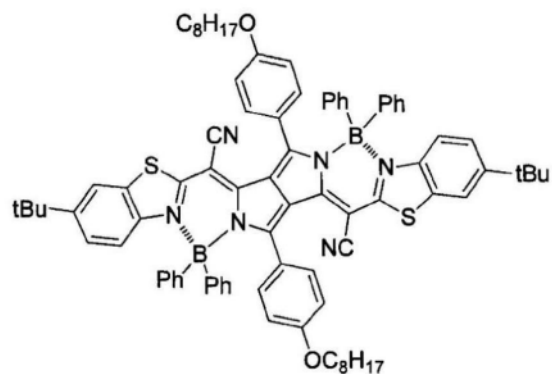


$\lambda = 747\text{nm}$ $E_m = 762\text{nm}$
(6-8-1)

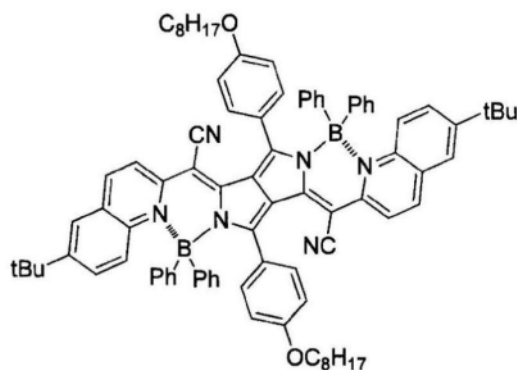
[0235]



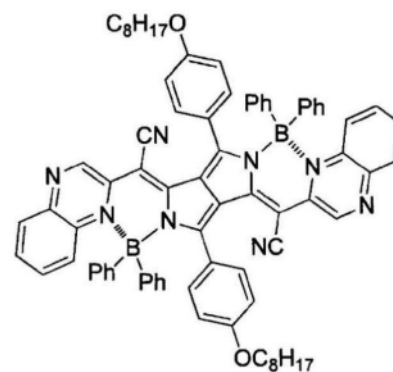
$\lambda = 763\text{nm}$ $E_m = 776\text{nm}$
(6-9-1)



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



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



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

[0236] 本发明的近红外荧光材料 (A) 可以使用市售品,也可以使用合成品。作为合成方法的例子,例如,可举出Chemistry A European Journal、2009年、第15卷、4857~4864页中记载的合成方法。

[0237] 近红外荧光材料 (A) 的含有率只要是该近红外荧光材料 (A) 能与热塑性树脂 (B) 混合的浓度就没有特别限制。然而,从荧光强度和其检测灵敏度的观点出发,相对于近红外荧光材料 (A) 和热塑性树脂 (B) 的合计100质量%,近红外荧光材料 (A) 的含有率可以为优选0.0005质量%以上、更优选0.001质量%以上的范围,从浓度猝灭、荧光的再吸收带来的检测灵敏度的观点出发,可以为优选1质量%以下、更优选0.8质量%以下、进一步优选0.5质量%以下的范围。

[0238] 本发明中使用的近红外荧光材料在树脂中也具有高的摩尔吸光系数和高的量子收率,因此即使树脂中的近红外荧光材料浓度比较低,也能够通过相机等充分视觉辨识其发光。从溶出的可能性变低、从由树脂组合物加工的成形体渗出的可能性变低、能够加工要求透明性的成形体等方面出发,优选近红外荧光材料的浓度低。

[0239] <除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)>

[0240] 本发明中使用的除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)与近红外荧光材料一起在母料、树脂组合物或成形体中形成分散相。

[0241] 本发明中使用的热塑性树脂(B)只要为除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂,就没有特别限定,可以考虑配混的近红外荧光物质的种类、形成成形体时所要求的制品品质等而从公知的树脂中适宜选择使用。本发明中使用的热塑性树脂(B)可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。混合2种以上的情况下,优选将相容性高的树脂彼此组合使用。进而,热塑性树脂(B)可以使用市售品,也可以使用合成品。

[0242] 作为本发明中使用的热塑性树脂(B)的具体例,例如,可举出热塑性聚氨酯(TPU);聚碳酸酯(PC)树脂;聚氯乙烯(PVC)、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂等氯乙烯树脂;聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸乙酯等丙烯酸类树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等聚酯树脂;聚苯乙烯(PS)、酰亚胺改性聚苯乙烯、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯(ABS)树脂、酰亚胺改性ABS树脂、苯乙烯·丙烯腈共聚(SAN)树脂、丙烯腈·乙烯-丙烯-二烯·苯乙烯(AES)树脂等聚苯乙烯树脂、聚乙烯(PE)树脂、聚丙烯(PP)树脂、环烯烃树脂等烯烃树脂;聚缩醛(POM)树脂;硝基纤维素、醋酸纤维素等纤维素树脂;有机硅树脂;氟树脂等。

[0243] 这些热塑性树脂(B)中,从近红外荧光材料的分散性高的方面出发,热塑性树脂(B)优选包含选自热塑性聚氨酯(TPU)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、氯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚苯乙烯树脂、烯烃树脂、及聚缩醛(POM)树脂组成的组中的至少1种。特别是使用本发明的树脂组合物作为医疗用材料的情况下,考虑在血液等体液中的溶解性低、在使用环境下不易溶出的方面、生物相容性时,作为热塑性树脂(B),更优选TPU、PC、PVC、PMMA、PET、PS、PE、PP,进一步优选TPU、PC、PMMA、PS、PE。

[0244] 热塑性树脂(B)的含有率只要是该近红外荧光材料(A)能够与热塑性树脂(B)混合的浓度就没有特别限制。然而,从荧光强度和其检测灵敏度的观点出发,相对于近红外荧光材料(A)和热塑性树脂(B)的合计100质量%,热塑性树脂(B)的含有率可以为优选99质量%以上、更优选99.2质量%以上、进一步优选99.5质量%以上的范围,而且可以为优选99.9995质量%以下、更优选99.999质量%以下的范围。

[0245] <树脂(C)>

[0246] 本发明中使用的树脂(C)为与热塑性树脂(B)不同的树脂,在母料、树脂组合物或成形体中形成连续相。

[0247] 树脂(C)只要是与热塑性树脂(B)不同的树脂就没有特别限制,可以为热塑性树脂,也可以为热固化性树脂。能使上述近红外荧光材料失活的聚酰胺树脂、热固化性树脂也可以作为形成连续相的树脂(C)使用,能够得到近红外荧光的发光效率高的树脂组合物及其成形体。

[0248] 树脂(C)可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。另外,树脂(C)可以使用市售品,也可以使用合成品。

[0249] 作为本发明中使用的树脂(C)的具体例,例如,可举出聚氨酯(PU)树脂、热塑性聚氨酯(TPU)树脂等氨基甲酸酯树脂;聚碳酸酯(PC)树脂;聚氯乙烯(PVC)、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂等氯乙烯树脂;聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸乙酯等丙烯酸类树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等聚酯树脂;尼龙(注册商标)等聚酰胺树脂;聚苯乙烯(PS)、酰亚胺改性聚苯乙烯、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯(ABS)树脂、酰亚胺改性ABS树脂、苯乙烯·丙烯腈共聚(SAN)树脂、丙烯腈·乙烯-丙烯-二烯·苯乙烯(AES)树脂等聚苯乙烯树脂、聚乙烯(PE)树脂、聚丙烯(PP)树脂、聚丁烯树脂、环烯烃树脂等烯烃树脂;硝基纤维素、乙酸纤维素等纤维素树脂;有机硅树脂;氟树脂等热塑性树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、异氰脲酸酯系环氧树脂、乙内酰脲系环氧树脂等环氧树脂;三聚氰胺树脂、脲树脂等氨基树脂;酚醛树脂;不饱和聚酯树脂等热固化性树脂。

[0250] 这些中,从近红外荧光材料(A)失活或提高荧光强度的观点出发,树脂(C)优选包含选自自由聚酰胺树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、及热固化性树脂组成的组中的至少1种。进而从耐热性·耐化学药品性的观点出发,树脂(C)更优选包含聚酰胺树脂。另外,从绝缘性·耐电压的观点出发,树脂(C)更优选包含热固化性树脂。

[0251] 本发明的母料中的树脂(C)的含有率只要是包含该近红外荧光材料(A)和热塑性树脂(B)的颗粒(粉体)能与树脂(C)混合的浓度就没有特别限制。然而,从树脂(C)效率良好地形成连续相,其后,经由母料而制造的树脂组合物及其成形体能够得到优异的发光效率的方面出发,相对于近红外荧光材料(A)、热塑性树脂(B)和树脂(C)的合计100质量%,树脂(C)的含有率可以为优选20质量%以上、更优选30质量%以上的范围,而且,可以为优选80质量%以下、更优选70质量%以下的范围。

[0252] 因此,相对于近红外荧光材料(A)、热塑性树脂(B)和树脂(C)的合计100质量%,本发明的母料中的近红外荧光材料(A)和热塑性树脂(B)的合计含有率可以为优选20质量%以上、更优选30质量%以上的范围,而且,可以为优选80质量%以下、更优选70质量%以下的范围。

[0253] <母料、树脂组合物的制造方法>

[0254] 本发明的母料的制造方法具有下述工序:对近红外荧光材料(A)及除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂(B)进行熔融混炼而得到混炼物的工序;对前述工序中得到的混炼物进行粉末化,得到粉末状的包含近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)的颗粒的工序;将前述工序中得到的该颗粒与树脂(C)混合和/或混炼的工序。

[0255] 首先,至少将近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)作为必须的配混成分进行配混以使成为上述含有率,用转鼓或亨舍尔混合机(Henschel mixer)(注册商标)等均匀地混合,接着投入至双螺杆混炼挤出机等熔融混炼挤出机,在热塑性树脂(B)的熔融温度以上到该温度+100°C的范围、例如180°C以上且300°C以下的温度范围内进行熔融混炼,由此得到作为分散相的近红外荧光材料和热塑性树脂(B)的混炼物。需要说明的是,对于热塑性树脂的熔融温度,结晶性树脂是指熔点,非晶性树脂是指软化点(玻璃化转变点)(以下,相同)。

[0256] 接着,混炼物进行了粉末化。例如,将前述混炼物以线料状挤出后在室温下放置、或者浸渍于5°C以上且60°C以下的温度范围水中,由此进行冷却,进行切断,从而可以制成粒料状、小片(chip)状等颗粒状。其后,根据需要进行得到的颗粒的冷冻粉碎,能够得到具有期望大小的粉末状的包含近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)的颗粒(粉体)。作为粉碎后的颗粒(粉体)的平均粒径,没有特别限定,优选为5 μm 以上的范围、更优选为10 μm 以上的范围、进一步优选为15 μm 以上的范围,而且,优选为500 μm 以下的范围、更优选为200 μm 以下的范围、进一步优选为100 μm 以下的范围。

[0257] 进而,至少如此得到的包含近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)的颗粒(粉体)与树脂(C)进行配混以使成为上述含有率,用转鼓或Henschel mixer(注册商标)等均匀地混合后,可以得到树脂混合物。

[0258] 其后,树脂(C)为热塑性树脂的情况下,将得到的树脂混合物投入至双螺杆混炼挤出机等熔融混炼挤出机,在树脂(C)的熔融温度以上、低于热塑性树脂(B)的熔融温度的范围内进行熔融混炼,由此能够得到本发明的母料。进而,母料在以线料状挤出后在室温下放置、或浸渍于5°C以上且60°C以下的温度范围的水中,由此进行冷却,进行切断,从而可以制成粒料状、小片状等颗粒状。

[0259] 使用热固化性树脂作为树脂(C)的情况下,对于得到的树脂混合物,树脂(C)仍是预聚物和/或初期缩聚物的中间的存在,因此根据需要向树脂混合物添加固化剂,进而进行成形(赋形)后,进行加热工序,由此树脂(C)形成三维结构,能够以成形体形式得到本发明的树脂组合物。该聚合物化时,在加热工序中,优选为室温到低于热塑性树脂(B)的熔融温度的温度范围。

[0260] 接着,本发明的树脂组合物具有向上述母料中添加树脂(D)作为稀释用树脂并进行混合或混炼的工序。

[0261] 前述树脂(D)在母料中作为稀释用树脂使用,稀释后的树脂(D)为与热塑性树脂(B)不同的树脂,与前述树脂(C)一起在树脂组合物或成形体中形成连续相。

[0262] 作为稀释用树脂(D),可以举出与前述树脂(C)同样的树脂。前述树脂(C)和稀释用树脂(D)也可以使用不同种类的树脂,但优选使用同种树脂。

[0263] 使用环氧树脂作为树脂(D)的情况下,可以为包含固化剂的环氧树脂组合物的形态。

[0264] 树脂(D)可以为具有交联结构的树脂。该情况下,向聚乙烯树脂、聚丁烯树脂等烯烃树脂中添加用于形成交联结构的交联剂来成形为成形体即可。作为具有交联结构的树脂的例子,可举出交联聚乙烯树脂、交联聚丁烯树脂等交联烯烃树脂、它们的硅烷改性物。

[0265] 另外,从成形性、发光效率的观点出发,作为热塑性树脂(B)、树脂(C)和树脂(D)的优选的组合,可举出以下的方式;

[0266] • 热塑性树脂(B)为聚碳酸酯树脂、树脂(D)、更优选树脂(C)且树脂(D)为聚酰胺树脂的方式

[0267] • 热塑性树脂(B)为聚碳酸酯树脂、树脂(D)、更优选树脂(C)且树脂(D)为交联聚乙烯树脂的方式

[0268] • 热塑性树脂(B)为聚碳酸酯树脂、树脂(D)、更优选树脂(C)且树脂(D)为环氧树脂树脂组合物的方式

[0269] • 热塑性树脂(B)为聚碳酸酯树脂、树脂(D)、更优选树脂(C)且树脂(D)为热塑性聚氨酯树脂的方式

[0270] • 热塑性树脂(B)为聚甲基丙烯酸甲酯树脂、树脂(D)、更优选树脂(C)且树脂(D)为交联聚乙烯树脂的方式

[0271] • 热塑性树脂(B)为聚丙烯树脂、树脂(D)、更优选树脂(C)且树脂(D)为聚乙烯树脂的方式。

[0272] 本发明的树脂组合物中的树脂(D)的含有率只要是母料能够与树脂(D)混合的浓度就没有特别限制。然而,从树脂(D)与树脂(C)一起效率良好地形成连续相,其后树脂组合物及其成形体能够得到优异的发光效率的方面出发,相对于近红外荧光材料(A)、热塑性树脂(B)、树脂(C)和树脂(D)的合计100质量%,树脂(D)的含有率可以为优选20质量%以上、更优选30质量%以上的范围,而且,可以为优选80质量%以下、更优选70质量%以下的范围。

[0273] 因此,相对于近红外荧光材料(A)、热塑性树脂(B)、树脂(C)和树脂(D)的合计100质量%,本发明的树脂组合物中的近红外荧光材料(A)、热塑性树脂(B)和前述树脂(C)的合计含有率可以为优选20质量%以上、更优选30质量%以上的范围,而且,可以为优选80质量%以下、更优选70质量%以下的范围。

[0274] 作为树脂组合物的制造方法,树脂(D)为热塑性树脂的情况下,在上述母料中配混树脂(D),用转鼓或Henschel mixer(注册商标)等均匀地混合后,可以得到树脂混合物。其后,将得到的树脂混合物投入至双螺杆混炼挤出机等熔融混炼挤出机,在树脂(C)及树脂(D)的熔融温度以上、低于热塑性树脂(B)的熔融温度的范围内进行熔融混炼,由此能够得到本发明的树脂组合物。进而,本发明的树脂组合物在以线料状挤出后在室温下放置、或浸渍于5°C以上且60°C以下的温度范围的水中,由此进行冷却,进行切断,从而可以制成粒料状、小片状等颗粒状。

[0275] 另外,制造交联聚烯烃树脂等能够形成交联结构的树脂组合物的情况下,例如,采用利用交联剂(有机过氧化物)的化学交联法、利用电子束、X射线的照射的活性能量射线交联法、对聚烯烃树脂等进行硅烷改性后利用烷氧基硅烷的脱水缩合反应的水交联法等以往公知的交联法,通过常规方法能够以成形体形式得到树脂组合物。因此,通过将交联前的树脂(D)(为化学交联法时进而包含交联剂)与母料(为水交联法时为事先进行了硅烷改性的热塑性树脂(B))一起均匀地混合后,将得到的树脂混合物在树脂(C)及树脂(D)的熔融温度以上、树脂(B)的熔融温度以下的温度的范围的条件下、进而配混有交联剂的情况下还追加为低于交联剂的热分解温度的温度范围的条件,使用两辊磨、捏合机、班伯里密炼机、挤出机等公知的混炼装置进行混炼,进行成形的工序和适合各个交联法的交联工序(例如,化学交联法中,在交联剂的热分解温度以上进行加热、另外活性能量射线交联法中照射活性能量射线、进而在水交联法中暴露于水氛围中),能够得到为具有交联结构的成形体。

[0276] 另外,树脂(D)为热固化性树脂的情况下(优选的方式中树脂(C)和树脂(D)为热固化性树脂的情况下),在得到的母料中加入树脂(D)并进行搅拌混合,制造树脂混合物。对于得到的树脂混合物,树脂(D)(优选的方式中为树脂(C)和树脂(D))仍是预聚物和/或初期缩聚物的中间的存在,因此根据需要向树脂混合物添加固化剂,进而进行成形(赋形)后,进行加热工序,由此能够得到为树脂(D)(优选的方式中为树脂(C)和树脂(D))形成了三维结构

的成形体。或者,在得到的母料中加入树脂(D)及固化剂并进行搅拌混合,进而进行成形(赋形)后,进行加热工序,由此能够得到为树脂(D)(优选的方式中为树脂(C)和树脂(D))形成了三维结构的成形体。

[0277] 该聚合物化时,在加热工序中,优选为室温到低于热塑性树脂(B)的熔融温度的温度范围。

[0278] 本发明的树脂组合物中的近红外荧光材料(A)的含有率没有特别限定,相对于近红外荧光材料(A)、热塑性树脂(B)、树脂(C)和树脂(D)的合计100质量%,可以为优选0.000025质量%以上、更优选0.00005质量%以上、进一步优选0.0001质量%以上的范围,而且,可以为优选0.6质量%以下、更优选0.5质量%以下、进一步优选0.48质量%以下的范围。

[0279] 本发明的母料中,近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)形成的分散相的直径(分散径)优选可以为1nm以上的范围,而且可以为优选300 μm 以下、更优选200 μm 以下的范围。通过设为这样的范围,经由本发明的母料而制造的树脂组合物及成形体的发光效率进一步提高。

[0280] 该分散相的直径可以通过包含近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)的颗粒的冷冻粉碎的条件、将树脂(C)混合时的熔融混炼的条件等、将树脂(D)混合时的混合和/或混炼条件等来进行控制。另外,分散相的直径可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0281] 对成形体照射激发光来检测其发光时,使用具备基于激发光的噪声削减(noise cut)用的滤波器的通常的发光检测器的情况下,若本发明的树脂组合物的斯托克斯位移小,则发光被滤波器截断,因此难以以高灵敏度进行检测。因此,本发明的树脂组合物优选斯托克斯位移(极大吸收波长与极大发光波长的差)为10nm以上,更优选斯托克斯位移为20nm以上。斯托克斯位移越大,则即使在使用具备基于激发光的噪声削减用的滤波器的通常的检测器的情况下,也能够以更高灵敏度检测由该成形体发出的光。

[0282] 但是,即使在斯托克斯位移小的情况下,在以下这样的条件下,也能够以高灵敏度检测来自本发明的树脂组合物的近红外荧光。例如,只要能够以波长比极大吸收波长短的光进行激发,则即使进行噪声削减,也能够检测荧光。另外,荧光光谱宽的情况下,即使进行噪声削减,也能够充分检测荧光。另一方面,荧光材料中有时具有多个荧光峰。该情况下,即使斯托克斯位移小,只要在更长的波长侧有荧光峰(第2峰),则即使在使用具备基于噪声削减的滤波器的检测器的情况下,也能够以高灵敏度检测。对于本发明的树脂组合物具有多个荧光的情况下的长波长侧的荧光峰波长,只要与极大吸收波长之差为30nm以上即可,优选为50nm以上。需要说明的是,只要适当地选择激发光源、截断滤波器等,则不限于上述条件。

[0283] 含有近红外荧光材料(A)的本发明的树脂组合物即使由近红外区域的激发光激发,在目视状态下色彩也不变,并且发出不可见的近红外区域的荧光,能够用检测器进行检测。因此,对于近红外区域的激发光,极大吸收波长为600nm以上即可,从吸收效率的观点出发,优选极大吸收波长接近激发光的波长,更优选为650nm以上,进一步优选为665nm以上,特别优选为680nm以上。进而,作为植入体等医疗用具使用的情况下,优选700nm以上。

[0284] 对于含有近红外荧光材料(A)的本发明的母料、树脂组合物及由该组合物得到的成形体,被照射物的色彩不变,并且考虑到检测灵敏度,更优选极大荧光波长为650nm以上

时实用上是没问题的,但优选为700nm以上、更优选为720nm以上。具有多个荧光峰的情况下,即使极大荧光峰的波长为720nm以下,只要具有在740nm以上有充分的检测灵敏度的荧光峰即可。该情况下,长波长侧的荧光峰(第2峰)的强度相对于极大荧光波长的强度优选为5%以上、更优选为10%以上。

[0285] 作为本发明的树脂组合物及由该组合物得到的成形体,优选在650nm以上且1500nm以下的范围具有强的吸收,且在该范围内发出强的荧光。650nm以上的光不易受到由血红蛋白带来的影响,1500nm以下的光不易受到水的影响。即,650nm以上且1500nm以下的范围内的光的皮肤透过性高,不易受到生物体内的夹杂物质的影响,因此适合作为用于使埋入于皮下等的医疗用植入体可视化的光的波长区域。极大吸收波长和极大荧光波长处于650nm以上且1500nm以下的范围的情况下,本发明的树脂组合物及由该组合物得到的成形体适于基于650nm以上且1500nm以下的范围内的光的检测,作为在生物体内使用的医疗用具等是适合的。

[0286] 本发明的母料或树脂组合物只要不损害本发明效果,还可以含有除上述树脂成分及近红外荧光材料(A)以外的其他成分。作为该其他成分,可举出紫外线吸收剂、热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、阻燃助剂、结晶促进剂、增塑剂、抗静电剂、着色剂、脱模剂等。

[0287] <成形体>

[0288] 通过对本发明的树脂组合物进行成形,可得到能进行发光检测的成形体。即,根据本发明的另一方式,提供由本发明的树脂组合物得到的成形体。

[0289] 成形方法没有特别限定,可举出浇铸(注塑(cast molding)法)、使用模具的注射成形、压缩成形、及基于T模等的挤出成形、吹塑成形等。

[0290] 在成形体的制造中,可以仅由本发明的树脂组合物形成,也可以使用本发明的树脂组合物和其他树脂组合物作为原料。例如,可以由本发明的树脂组合物成形为整个成形体,也可以由本发明的树脂组合物仅成形为成形体的一部分。本发明的树脂组合物优选用作构成成形体的表面部分的原料。例如,成形为导管的情况下,可以由本发明的树脂组合物仅形成导管的前端部,由不含近红外荧光材料的树脂组合物形成剩余的部分,由此能够制造仅前端部发出近红外荧光的导管。另外,将本发明的树脂组合物和不含近红外荧光材料的树脂组合物交替层叠而进行成形,由此能够制造以条纹状发出近红外荧光的成形体。此外,也可以进行用于提高成形体的视觉辨识性的表面涂布。

[0291] 发光检测可以使用市售的荧光或磷光检测装置等通过常规方法来实施。作为荧光或磷光检测中使用的激发光,可以使用任意光源,除了波长幅度长的近红外线灯以外,还可以使用波长幅度窄的激光、LED等。

[0292] 由含有近红外荧光材料(A)的本发明的树脂组合物得到的成形体即使照射近红外区域的光,色彩也不改变,发出能够以比以往更高的灵敏度检测的近红外荧光。因此,该成形体特别适于将至少一部分插入、或留置于患者体内的医疗用具。

[0293] 对由含有近红外荧光材料(A)的本发明的树脂组合物得到的成形体进行荧光检测的情况下,优选照射近红外区域的激发光,但在被照射物的色彩多少可以带一点红色的情况下,未必需要使用近红外线区域的激发光。例如,想要照射激发光来对体内的医疗用具进行荧光检测的情况下,需要在对皮肤等生物体的透过性高的波长区域使用激发光,但该情况下,使用生物体透过性高的650nm以上的激发光即可。

[0294] 作为该医疗用具,例如,可举出支架、线圈栓子、导管、注射针、留置针、输液港、分流管、引流管、植入体等。

[0295] <检测方法、检测装置、确认系统>

[0296] 本发明的检测方法具有:向上述成形体照射近红外光线的工序、和利用检测前述成形体所发出的近红外发光的装置进行检测的工序。

[0297] 另外,本发明的检测装置具有:向前述成形体照射近红外光线的单元、和检测前述成形体所发出的近红外发光的单元。

[0298] 作为向前述成形体照射近红外光线的单元,只要是能够照射发光检测中使用的激发光的光源,就可以使用任意光源,除了波长幅度长的近红外线灯以外,还可以使用波长幅度窄的激光、LED等。作为照射的光源的波长,只要是能激发成形体中所含的近红外荧光色素的波长即可,如果是通常被称为近红外光的波长,则没有特别问题,例如,优选650nm以上、更优选700nm以上,而且优选2500nm以下、更优选1100nm以下。

[0299] 近红外光线向成形体的照射只要是常规方法,就没有特别限制,例如,可以使1个或多个光源从成形体的垂直方向上方或下方照射,可以从斜向照射,也可以对成形体从各自不同的方向照射。将光源和前述近红外发光的检测装置相对于成形体配置为大致相同位置的情况下,作为光源,优选使用环形照明、线性照明。

[0300] 作为检测近红外发光的单元,为通常市售的近红外发光的检测装置即可,没有特别限定,例如,可以利用使用了CCD(电荷耦合器件,Charge Coupled Device)、CMOS(互补金属氧化物半导体,Complementary MOS)等摄像元件的数码相机等摄像装置、分光器、光电子倍增管、PbS检测器、光电二极管等检测装置。作为摄像装置,可以为区域相机,也可以使用线性相机。作为检测近红外发光的单元,例如,使用光电二极管这样的摄像装置以外的检测器的情况下,可以在安装有放大来自检测器的电气信号等信号增幅部的电路板进行增幅,通过增幅后的电气信号的输出值检测发光的有无。

[0301] 进而,通过具备解析近红外发光检测的有无的单元,基于发光信息,能够判定本发明的成形品的有无。作为该解析单元,只要是通常市售的即可,没有特别限定,例如,可以使用安装有图像解析软件的个人计算机、可实现图像处理算法的硬件(例如,微型计算机、PLC(可编程控制器)、FPGA(现场可编程门阵列,Field-Programmable Gate Array)等等)。

[0302] 本发明的位置确认系统除了本发明的检测装置以外,还具备反映出拍摄的图像的监控器。本发明的成形体为医疗用具时,可以用作医疗用具位置确认系统,能够视觉辨识通过手术等插入或留置于体内的医疗用具的位置。

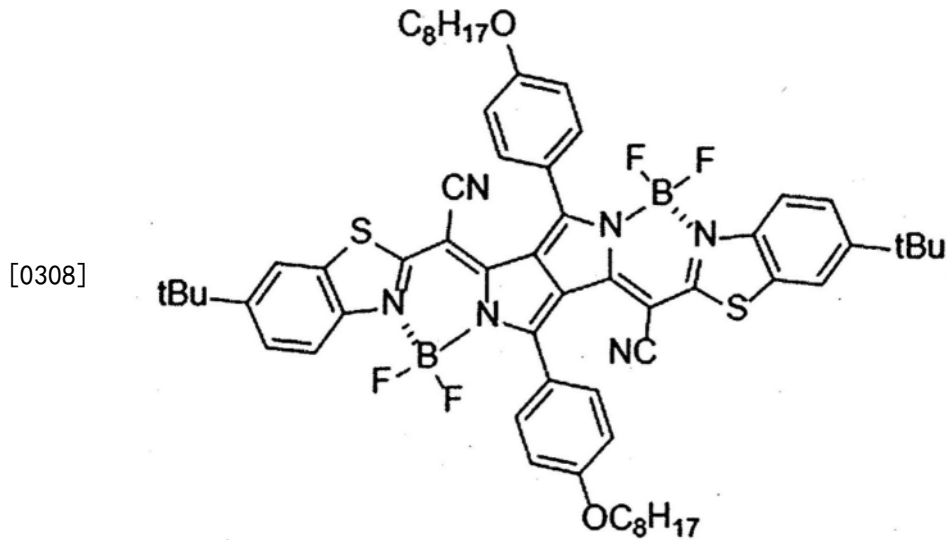
[0303] 实施例

[0304] 使用以下的实施例及比较例更详细地对本发明进行说明。但是,本发明的技术范围并不仅限于以下的实施例。下述的实施例中,使用“%”、“份”的表述时,只要没有特别说明,就表示“质量%”、“质量份”。

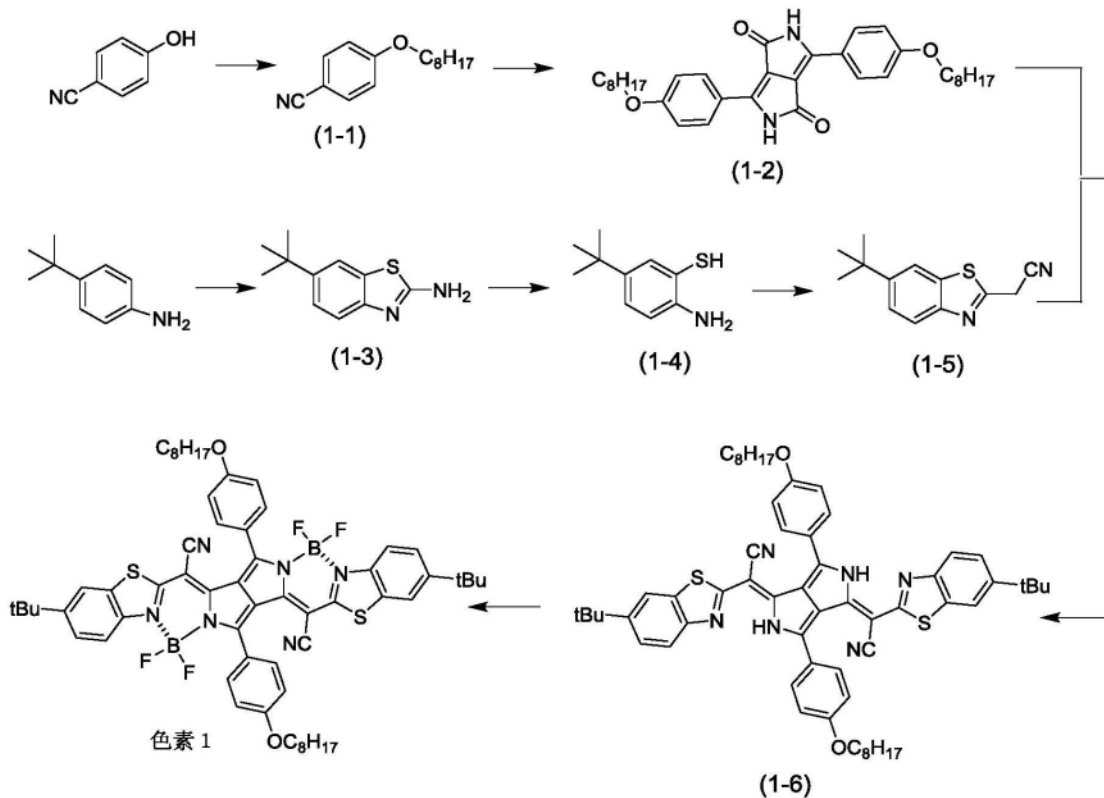
[0305] (近红外荧光材料(A)的准备)

[0306] 近红外荧光材料1~3(下述式的色素1~3)参照Chemistry A European Journal、2009年、第15卷、4857~4864页来合成。

[0307] 色素1(上述化学式6-4-1的化合物)



[0309] 色素1的合成例



[0310] <色素1的合成>

[0311] 色素1的合成参照Organic Letters、2012年、第4卷、2670~2673页、及Chemistry A European Journal、2009年、第15卷、4857~4864页如下来进行。

[0312] 在2L容量四口烧瓶中,放入4-羟基苯甲腈(25.3g、212mmol)、丙酮(800mL)、碳酸钾(100g、724mmol)、及1-溴辛烷(48g、249mmol),整夜进行加热回流。过滤无机盐后,减压去除丙酮。在得到的残渣中加入乙酸乙酯,用水及饱和食盐水对有机层进行清洗,用无水硫酸镁进行处理。滤出硫酸镁,将溶剂减压去除后,用硅胶柱层析(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)对残渣继续纯化,得到4-辛氧基苯甲腈(1-1)的无色透明液体(收量:45.2g、收率:92%)。

[0313] 接着,在氩气流下、在500mL容量四口烧瓶中放入叔丁氧基钾(25.18g、

224.4mmol)、叔戊醇(160mL)后,进而加入将之前合成的化合物(1-1)(14.8g、64mmol)与叔戊醇(7mL)混合而成的溶液,进行加热回流。加热回流下、用约3小时滴加将琥珀酸二异丙酯(6.5g、32mmol)与叔戊醇(10mL)混合而成的溶液,滴加结束后,进行6小时加热回流。恢复至室温后,将得到的粘性高的反应液放入至乙酸:甲醇:水=1:1:1(体积比)的溶液,进行几分钟加热回流,结果析出了红色的固体。滤出该固体,用加热的甲醇及水进行清洗,由此得到3,6-(4-辛氧基苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4(2H,5H)-二酮(1-2)的红色固体(收量:5.6g、收率:32%)。

[0314] 另外,在200mL容量三口烧瓶中,放入4-叔丁基苯胺(10g、67mmol)、乙酸(70mL)、及硫氰酸钠(13g、160mmol)。边将体系内保持为15°C以下,边用约20分钟滴加溴(4.5mL、87mmol),其后在15°C以下进行3.5小时搅拌。将反应液放入至28%氨水(150mL),搅拌一会,滤出析出的固体后,用二乙基醚对该固体进行提取,用水清洗有机层。将二乙基醚减压去除后,用硅胶柱层析(洗脱液:二氯甲烷/乙酸乙酯)对残渣进行纯化,以淡黄色固体形式得到2-氨基-6-叔丁基苯并噻唑(1-3)(收量:10.32g、收率:69%)。

[0315] 接着,水冷下、在1L容量四口烧瓶中放入氢氧化钾(75.4g、1340mmol)、及乙二醇(175mL)。使体系内为氩气气氛下,放入化合物(1-3)(7.8g、37.8mmol),为了去除体系内的氧,用氩气进行鼓泡后,在110°C下进行18小时反应。将反应液水冷至40°C以下,将预先进行了氩气鼓泡的2mol/L盐酸滴加到体系内,进行中和(pH7附近)。将析出的白色固体滤出,水洗后,进行减压干燥。其后,用硅胶柱层析(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)对该白色固体进行纯化,得到4-叔丁基-2-巯基苯胺(1-4)的白色固体(收量:2.39g、收率:35%)。

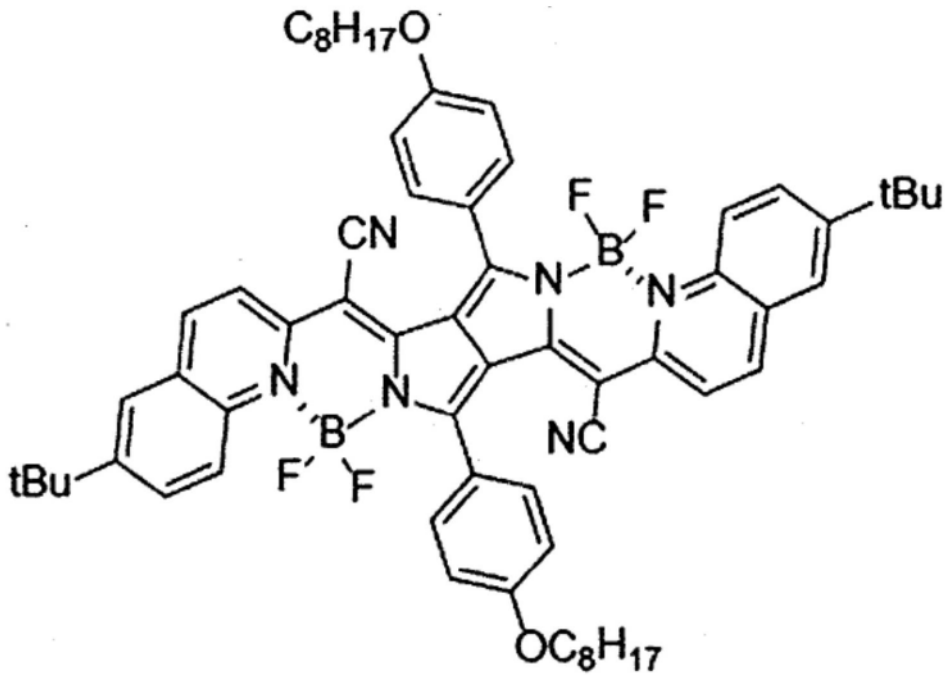
[0316] 进而,在100mL容量三口烧瓶中放入乙酸(872mg、14.5mmol)、及乙腈(30mL),使体系内为氩气气氛下。在氩气气氛下、加入丙二腈(2.4g、36.3mmol)、及化合物(1-4)(2.39g、13.2mmol),进行2小时加热回流。将乙腈减压去除,将残渣溶解于乙酸乙酯,用水及饱和食盐水对有机层进行清洗,用无水硫酸镁进行处理。滤出硫酸镁,将溶剂减压去除后,用硅胶柱层析(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)对残渣进行纯化,得到2-(6-叔丁基苯并噻唑-2-基)乙腈(1-5)的淡黄色固体(收量:1.98g、收率:65%)。

[0317] 接着,在氩气气流下、在200mL容量三口烧瓶中,加入化合物(1-2)(1.91g、3.5mmol)、化合物(1-5)(1.77g、7.68mmol)、及脱水甲苯(68mL),进行加热回流。加热回流下、用注射器滴加磷酰氯(2.56mL、27.4mmol),进而进行2小时加热回流。反应结束后,一边冰冷一边加入二氯甲烷(40mL)及饱和碳酸氢钠水溶液(40mL),用二氯甲烷进行提取。用无水硫酸镁对有机层进行处理,滤出硫酸镁,将溶剂减压去除,用硅胶柱层析(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)使残渣大致去除杂质。将馏去溶剂而得到的残渣再次用硅胶柱层析(洗脱液:己烷/二氯甲烷)进行纯化,得到前体(1-6)的绿色固体(收量:1.56g、收率:46%)。

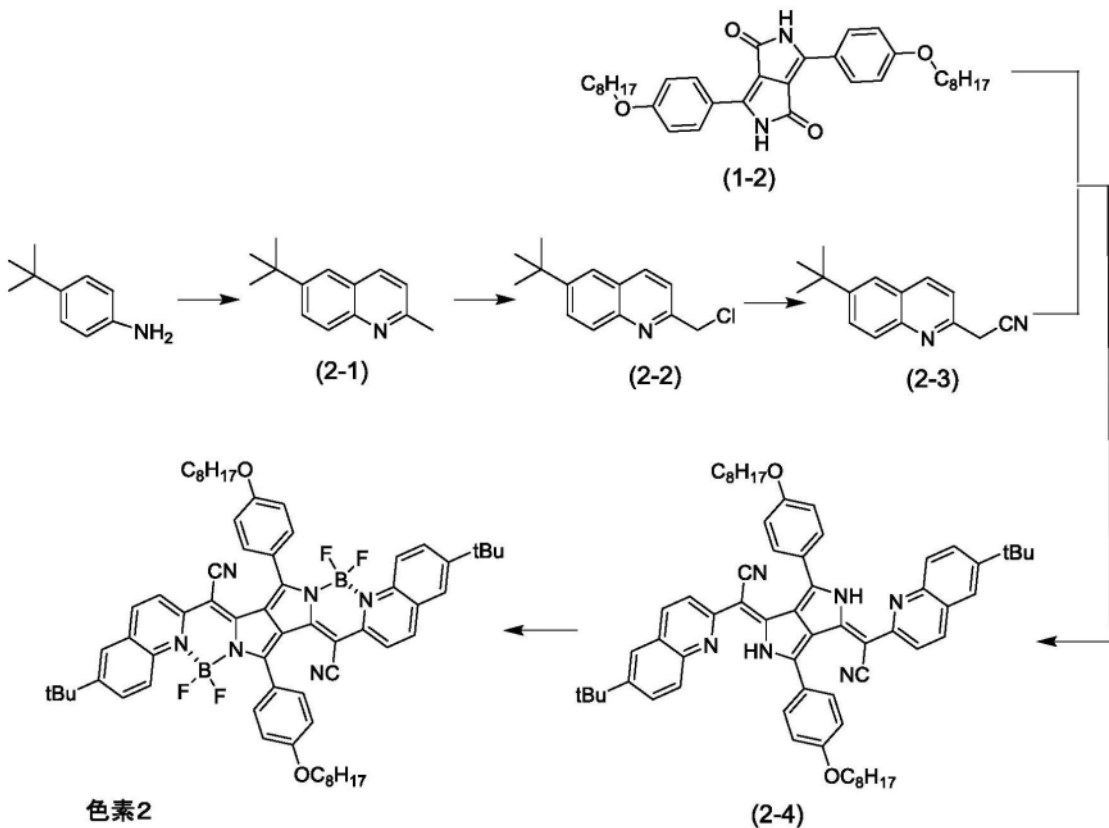
[0318] 最后,在氩气气流下、在200mL容量三口烧瓶中加入前体(1-6)(1.52g、1.57mmol)、甲苯(45mL)、三乙胺(4.35mL、31.4mmol)、及三氟化硼二乙基醚络合物(7.88mL、62.7mmol),进行1小时加热回流。对反应液进行冰冷,滤出析出的固体,将该固体用水、饱和碳酸氢钠水溶液、50%甲醇水溶液、及甲醇进行清洗,进行减压干燥。将得到的残渣溶解于甲苯,加入甲醇而使其沉淀,由此得到色素1的浓绿色固体(收量:1.25g、收率:75%)。

[0319] 色素2(上述化学式6-5-1的化合物)

[0320]



[0321] 色素2的合成例



[0322]

[0323] <色素2的合成>

[0324] 色素2参照Organic Letters、2012年、第4卷、2670~2673页、及Chmestry A European Journal、2009年、第15卷、4857~4864页如下来进行。

[0325] 在300mL容量三口烧瓶中加入4-叔丁基苯胺(29.8g、0.2mol)、及6mol/L盐酸(100mL),边回流边滴加巴豆醛(15.4g、0.22mol),进而进行2小时回流。停止回流,趁热加入

氯化锌(27.2g、0.2mol),室温下搅拌一晚。去除上清液,向黄色的浆液状的残渣中加入异丙醇,进行2小时回流。将混合物冷却至70°C,加入石油醚(200mL),滤集析出的结晶,用二乙基醚清洗后,进行干燥,由此得到锌络合物。将该锌络合物加入到水/氨(120mL/60mL)的混合液中,用二乙基醚(80mL)进行3次提取。将得到的有机层用无水硫酸镁干燥后,进行浓缩,得到6-叔丁基-2-甲基-喹啉(2-1)的黄色液体(收量16.2g、收率41%)。

[0326] 接着,在200mL容量二口烧瓶中,放入化合物(2-1)(16.0g、80mmol)、及氯仿(50mL)进行搅拌,分批加入三氯异氰尿酸(6.52g、28mmol)。使混合物进行1小时回流后,将析出的固体过滤,用氯仿进行清洗,将得到的有机层用1mol/L的硫酸进行3次提取。合并水层,用碳酸钠水溶液进行调节以使成为pH3,用二乙基醚进行3次提取。将有机层用无水硫酸镁干燥后,进行浓缩,得到2-氯甲基-6-叔丁基-喹啉(2-2)的淡黄色晶体(收量4.8g、收率25.7%)。

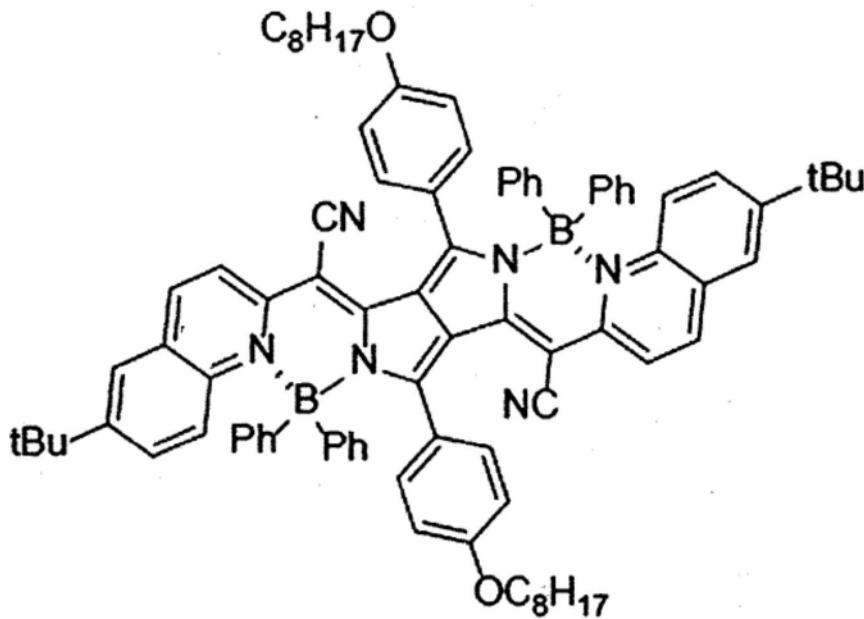
[0327] 进而,在100mL容量三口烧瓶中,放入化合物(2-2)(4.7g、20mmol)、氰化钠(1.47g、30mmol)、少量的碘化钠、及DMF(50mL),在60°C下进行2小时反应。将反应液冷却后,用水(200mL)/乙酸乙酯(300mL)进行提取,将得到的乙酸乙酯层进而用水进行清洗。将有机层用无水硫酸镁干燥后,进行浓缩,用石油醚进行重结晶,得到2-(6-叔丁基喹啉-2-基)乙腈(2-3)的白色晶体(收量1.9g、收率42.4%)。

[0328] 接着,在氩气气流下、在200mL容量三口烧瓶中,加入色素1的合成中使用的化合物(1-2)(2.18g、4.0mmol)、化合物(2-3)(1.9g、8.5mmol)、及脱水甲苯(68mL),进行加热回流。加热回流下、用注射器滴加氧氯化磷(2.62mL、28mmol),进而进行2小时加热回流。反应结束后,一边冰冷一边加入二氯甲烷(40mL)及饱和碳酸氢钠水溶液(40mL),用二氯甲烷进行提取。用无水硫酸镁对有机层进行处理,滤出硫酸镁后,将溶剂减压去除,用硅胶柱层析(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)使残渣大致去除杂质。将馏去溶剂而将得到的残渣再次用硅胶柱层析(洗脱液:己烷/二氯甲烷)进行纯化,得到前体(2-4)的绿色固体(收量:1.84g、收率:48%)。

[0329] 最后,在氩气气流下、在200mL容量三口烧瓶中加入前体(2-4)(1.72g、1.8mmol)、甲苯(45mL)、三乙胺(4.35mL、31.4mmol)、三氟化硼二乙基醚络合物(7.88mL、62.7mmol),进行1小时加热回流。对反应液进行冰冷,将析出的固体滤出后,将该固体用水、饱和碳酸氢钠水溶液、50%甲醇水溶液及甲醇进行清洗,进行减压干燥。将得到的残渣溶解于甲苯,加入甲醇而使其沉淀,由此得到色素2的浓绿色固体(收量:1.10g、收率:58%)。

[0330] 色素3(上述化学式6-11-1的化合物)

[0331]



[0332] <色素3的合成>

[0333] 色素3使用色素2的合成中使用的前体2-4。在氩气气流下、在100mL容量二口烧瓶中放入前体(2-4)(630mg、0.65mmol)、N,N-二异丙基乙基胺(258mg、2.0mmol)、及二氯甲烷(20mL),边回流边加入氯二苯基硼烷(600mg、3.0mmol),整夜进行反应。将反应液用水清洗后,将有机层用无水硫酸镁干燥,进行浓缩。将残渣用甲醇清洗后,用柱层析(洗脱液:二氯甲烷/乙酸乙酯=100/10)进行纯化,得到色素3的茶色固体(收量:186mg、收率:22%)。

[0334] (制造例1~9)

[0335] • 分散相用树脂组合物的制备

[0336] 按下述表1中记载的配混量将近红外荧光材料(A)及热塑性树脂(B)用转鼓预混合后,在表1中记载的设定温度下、在30mmφ的双螺杆排气式挤出机内进行熔融混炼。将得到的混炼物冷却后,利用造粒机进行粒料化,制造了制造例1~8(粒料(1)~(8))的粒料。

[0337] 需要说明的是,使用以下的物质作为热塑性树脂(B)。另外,表1中的数值为质量份基准:

[0338] • B1:聚碳酸酯树脂(Sumika Polycarbonate Ltd.制、SD POLYCA(商标)301-4")

[0339] • B2:聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)树脂(三菱化学株式会社制、ACRYPET(商标)VH001)

[0340] • B3:聚苯乙烯树脂(DIC株式会社制、Dic StyreneCR-4500)

[0341] • B4:聚丙烯树脂(Prime Polymer Co.,Ltd制、Prime Polypro(注册商标)J106G)

[0342] • 分散相用树脂组合物的粉碎

[0343] 接着,将上述中得到的粒料(1)~(8)用日本分析工业株式会社制、冷冻粉碎机JFC-2000进行粉碎。即,在不锈钢制容器中放入粒料和钨钢球,盖上盖子,用液氮在预冷却10分钟、粉碎时间15分钟、往复运动次数1200次/分钟的条件下进行冷冻粉碎,得到粉末。接着,使粉末分散于乙醇,使用捕捉粒径(300μm)确定的过滤器对得到的分散液进行加压过滤,得到具有表1中记载的平均粒径的粉体(1)~(8)。

[0344] 另外,使用同样的冷冻粉碎机,对粒料(1)用液氮在预冷却5分钟、粉碎时间8分钟、

往复运动次数1200次/分的条件下进行冷冻粉碎,得到粉末。接着,使粉末分散于乙醇,使用捕捉粒径(500 μm)确定的过滤器对得到的分散液进行加压过滤,得到具有表1中记载的平均粒径的粉体(9)。需要说明的是,通过下述(粉碎物的平均粒径的测定)中记载的方法测定的粉体(9)的最大粒径为324 μm 。

[0345] (粉碎物的平均粒径的测定)

[0346] 对得到的粉体,使用SOLMIX(注册商标)A-7(日本アルコール販売株式会社制),利用图像解析粒度分布计(ジャスコインタナショナル株式会社制:IF-3200),求出体积平均粒径。对粉体(9)也求出最大粒径(累积100%)。

[0347] (发光评价)

[0348] 通过以下的方法进行得到的粉体(1)~(9)的发光评价。

[0349] 相机:OMRON SENTECH公司制、STC-MBCM200U3V-NIR

[0350] 光源单元:レボックス株式会社制、SPL-CC基板上设置波长720~850nm的灯

[0351] 将光源与试样(将粉体0.5g平铺于52 \times 76mm的玻璃板上)的距离设为20cm,水平放置试样,在自垂直位置的相机起距离30cm处设置试样,基于以下的基准,通过目视评价相机的摄像状态:

[0352] A...非常清晰

[0353] B...清晰

[0354] C...发光确认

[0355] \times ...发光未确认(未发光)。

[0356] 将粉体(1)~(9)的构成及评价结果示于下述表1。需要说明的是,表1中的空栏表示未使用该材料。

[0357] [表1]

[0358]

		制造例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
粒料 No.		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
色素	色素1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.200	0.001			0.005
	色素2							0.005		
	色素3								0.005	
树脂	B1	99.995				99.800	99.999	99.995	99.995	99.995
	B2		99.995							
	B3			99.995						
	B4				99.995					
设定温度(°C)		300	220	200	200	300	300	300	300	300
粉体No.		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
发光评价		A	A	A	B	A	C	A	A	A
体积平均粒径(μm)		49	27	19	32	51	51	49	49	152

[0359] (实施例1:制造例1(内含色素的PC)的岛和聚酰胺的海的MB及片)

[0360] 将制造例1中得到的粉体(1)60质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mm ϕ 的双螺杆排气式挤出机(设定温度220°C)内进行熔融混炼,其后,进行粒料化,制造母料(1)。

[0361] 将母料(1) 33.4质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标) 4033SA01) 66.6质量份用转鼓混合后,将混合物供于安装有T模的挤出机(设定温度220°C)进行熔融成形,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(1)。

[0362] (实施例2:制造例1(内含色素的PC)的岛和交联聚乙烯的海的MB及片)

[0363] 将制造例1中得到的粉体(1) 60质量份和聚乙烯树脂(Japan Polyethylene Corporation制、Novatec(商标) LL UJ580、直链状低密度聚乙烯) 40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度140°C)内进行熔融混炼,进行粒料化,制造母料(2)。

[0364] 将母料(2) 33.4质量份、聚乙烯树脂(Japan Polyethylene Corporation制、Novatec(商标) LL UJ580、直链状低密度聚乙烯) 64.6质量份、交联剂(日油株式会社制、Perhexa(注册商标) 25B-40、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷) 2质量份用转鼓混合后,将混合物在125°C环境下用两辊磨进行混炼,以200°C、2分钟、10MPa进行热压,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(2)。

[0365] (实施例3:(制造例2(内含色素的PMMA)的岛和交联聚乙烯的海)

[0366] 将制造例2中得到的粉体(2) 60质量份和聚乙烯树脂(Japan Polyethylene Corporation制、Novatec(商标) LL UJ580、直链状低密度聚乙烯) 40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度140°C)内进行熔融混炼,进行粒料化,制造母料(3)。

[0367] 将母料(3) 33.4质量份和聚乙烯树脂(Japan Polyethylene Corporation制、Novatec(商标) LL UJ580、直链状低密度聚乙烯) 64.6质量份用转鼓混合后,将混合物在125°C环境下用两辊磨进行混炼,以200°C、2分钟、10MPa进行热压,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(3)。

[0368] (实施例4:制造例3(内含色素的PS)的岛和交联聚乙烯的海的MB及片)

[0369] 将制造例3中得到的粉体(3) 60质量份和聚乙烯树脂(Japan Polyethylene Corporation制、Novatec(商标) LL UJ580、直链状低密度聚乙烯) 40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度140°C)内进行熔融混炼,进行粒料化,制造母料(4)。

[0370] 将母料(4) 33.4质量份、聚乙烯树脂(Japan Polyethylene Corporation制、Novatec(商标) LL UJ580、直链状低密度聚乙烯) 64.6质量份、和交联剂(日油株式会社制、Perhexa(注册商标) 25B-40、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷) 2质量份用转鼓混合后,将混合物在125°C环境下用两辊磨进行混炼,以200°C、2分钟、10MPa进行热压,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(4)。

[0371] (实施例5:制造例1(内含色素的PC)的岛和环氧树脂的海)

[0372] 将制造例1中得到的粉体(1) 60质量份和环氧树脂组合物(DIC株式会社制、EPICLON(注册商标) 850) 40质量份用搅拌机进行搅拌·混合后,进行减压脱泡,得到母料(5)。

[0373] 接着,用搅拌机,将得到的母料(5) 33.4质量份与环氧树脂组合物(对100质量份DIC株式会社制、EPICLON(注册商标) 850混合固化剂(DIC株式会社制、EPICLON(注册商标) B-5001) 90质量份而成者) 66.6质量份进行搅拌·混合后,进行减压脱泡,得到树脂组合物

(5)。接着,向成形模中注入得到的树脂组合物(5)后,在120℃下进行1小时加热固化,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(5)。

[0374] (实施例6:制造例4(内含色素的PP)的岛和聚乙烯树脂的海的MB及片)

[0375] 将制造例4中得到的粉体(4)60质量份和作为树脂(C)的聚乙烯树脂(Japan Polyethylene Corporation制、Novatec(商标)LL UJ580、直链状低密度聚乙烯)40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度140℃)内进行熔融混炼,其后,进行粒料化,制造母料(6)。

[0376] 将母料(6)33.4质量份和聚乙烯树脂(Japan Polyethylene Corporation制、Novatec(商标)LL UJ580、直链状低密度聚乙烯)66.6质量份用转鼓混合后,将混合物供于安装有T模的挤出机(设定温度140℃)进行熔融成形,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(6)。

[0377] (实施例7:制造例1(内含色素的PC)的岛和TPU树脂的海的MB及片)

[0378] 将制造例1中得到的粉体(1)60质量份和作为树脂(C)的热塑性聚氨酯树脂(Lubrizol公司制、Tecoflex EG65D)40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度190℃)内进行熔融混炼,其后,进行粒料化,制造母料(7)。

[0379] 将母料(7)33.4质量份和热塑性聚氨酯树脂(Lubrizol公司制、TecoflexEG65D)66.6质量份用转鼓混合后,将混合物供于安装有T模的挤出机(设定温度200℃)进行熔融成形,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(7)。

[0380] (实施例8:制造例5(内含色素的PC)的岛和聚酰胺的海的MB及片)

[0381] 将制造例5中得到的粉体(5)60质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度200℃)内进行熔融混炼,其后,进行粒料化,制造母料(8)。

[0382] 将母料(8)33.4质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)66.6质量份用转鼓混合后,将混合物供于安装有T模的挤出机(设定温度220℃)进行熔融成形,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(8)。

[0383] (实施例9:制造例6(内含色素的PC)的岛和聚酰胺的海的MB及片)

[0384] 将制造例6中得到的粉体(6)60质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度200℃)内进行熔融混炼,其后,进行粒料化,制造母料(9)。

[0385] 将母料(9)33.4质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)66.6质量份用转鼓混合后,将混合物供于安装有T模的挤出机(设定温度220℃)进行熔融成形,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(9)。

[0386] (实施例10:制造例7(内含色素的PC)的岛和聚酰胺的海的MB和片)

[0387] 将制造例7中得到的粉体(7)60质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度200℃)内进行熔融混炼,其后,进行粒料化,制造母料(10)。

[0388] 将母料(10)33.4质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)66.6质量份用转鼓混合后,将混合物供于安装有T模的挤出机(设定温度220℃)

进行熔融成形,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(10)。

[0389] (实施例11:制造例8(内含色素的PC)的岛和聚酰胺的海的MB及片)

[0390] 将制造例8中得到的粉体(8)60质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度200℃)内进行熔融混炼,其后,进行粒料化,制造母料(11)。

[0391] 将母料(11)33.4质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)66.6质量份用转鼓混合后,将混合物供于安装有T模的挤出机(设定温度220℃)进行熔融成形,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(11)。

[0392] (实施例12:制造例9(内含色素的PC粗大物)的岛和聚酰胺的海的MB和片)

[0393] 将制造例9中得到的粉体(9)60质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)40质量份用转鼓进行搅拌·混合后,在30mmφ的双螺杆排气式挤出机(设定温度200℃)内进行熔融混炼,其后,进行粒料化,制造母料(12)。

[0394] 将母料(12)33.4质量份和聚酰胺树脂(Arkema公司制、PEBAX(注册商标)4033SA01)66.6质量份用转鼓混合后,将混合物供于安装有T模的挤出机(设定温度220℃)进行熔融成形,制作长度127mm×宽度12.7mm×厚度1mm的片样本(12)。

[0395] [评价]

[0396] (分散相的直径)

[0397] 通过以下的方法对得到的片样本(1)~(12)的分散相的平均直径进行评价。

[0398] 即,将片样本(1)~(12)从表面沿垂直方向切断,对露出的切断面进行研磨处理而使其平滑后,利用数字显微镜(KEYENCE CORPORATION制:VHX-7000)进行观察并拍摄图像。接着,以倍率(200倍)选出不重复的任意50个分散相(海岛结构的岛部分),以圆当量直径进行测定,求出其粒度分布。平均直径以其数平均来算出。

[0399] (发光效率)

[0400] 通过以下的方法对得到的片样本(1)~(12)的发光效率进行评价:

[0401] 相机:センテック株式会社制、STC-MBCM200U3V-NIR

[0402] 光源单元:在暗室内于レボックス株式会社制、SPL-CC基板上设置720~850nm的灯

[0403] 将光源与片样本的距离设为20cm,水平放置片样本,在自垂直位置的相机起距离30cm处设置试样,用相机进行摄像(参照图1)。将得到的图像用图像处理软件“Image”处理为0段~255段这256阶段并进行评价。将不发光的情况记为0段,将图像中的最高的段数作为该片的发光效率。段数越高表示发光效率越高。

[0404] 将评价结果示于下述表2。

[0405] [表2]

[0406]

	片样本 No.	分散相的平均直径 (μm)	发光效率 (段数)
实施例 1	(1)	4 9	9 8
实施例 2	(2)	5 1	8 6
实施例 3	(3)	2 5	8 5
实施例 4	(4)	2 0	8 3
实施例 5	(5)	4 8	9 5
实施例 6	(6)	5 0	5 5
实施例 7	(7)	7 8	5 3
实施例 8	(8)	1 1 2	5 7
实施例 9	(9)	5 2	4 5
实施例 10	(10)	4 8	1 0 0
实施例 11	(11)	4 9	9 7
实施例 12	(12)	1 5 1	3 5

[0407] 根据上述表2明确可知,实施例1~12的树脂组合物显示优异的发光效率。

[0408] 附图标记说明

[0409] 1相机、

[0410] 2解析装置、

[0411] 3光源单元、

[0412] 4试样(片样本)。

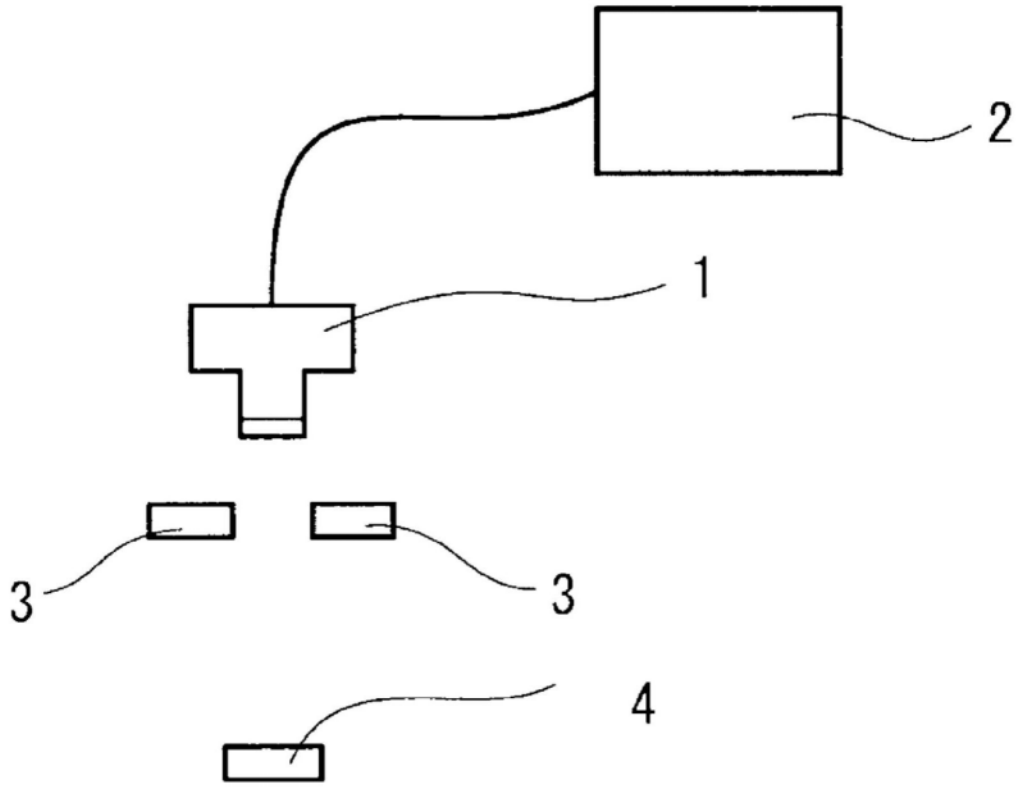


图1