(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118434822 A
(43)申请公布日 2024.08.02

(21)申请号 202280082514.9
(22)申请日 2022.12.15
(30)优先权数据
2021-213425 2021.12.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/046123 2022.12.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/127507 JA 2023.07.06
(71)申请人 DIC株式会社
地址 日本
(72)发明人 竹泽丰 樱井直人 吉田拓矢
(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.
C09K 11/06(2006.01)
C08K 5/55(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)

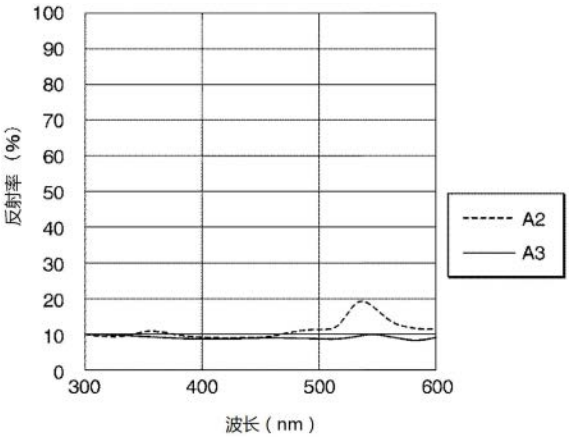
权利要求书13页 说明书74页 附图1页

(54)发明名称

粉末状色素组合物、粉末状色素组合物的制造方法、树脂组合物和成型体

(57)摘要

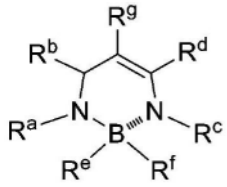
提供在树脂中的分散性良好的近红外荧光色素、含有该近红外荧光色素的树脂组合物、以及将该树脂组合物加工而得到的成型体。更详细而言,一种粉末状色素组合物,其包含近红外荧光色素,所述近红外荧光色素包含选自由通式(I_1)~(I_4)所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物;以及,一种成型体,其是将该树脂组合物加工而得到的。



CN 118434822 A

1.一种粉末状色素组合物,其包含近红外荧光色素,

所述近红外荧光色素为选自由下述通式(I_1)、下述通式(I_2)所示的化合物、下述通式(I_3)所示的化合物和下述通式(I_4)所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物,



(I_1)

式(I_1)中,

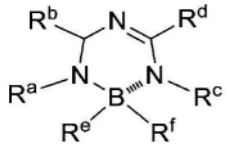
R^a和R^b与R^a所键合的氮原子和R^b所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2~3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环;

R^c和R^d与R^c所键合的氮原子和R^d所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2~3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环;

R^e和R^f表示卤素原子或氧原子;

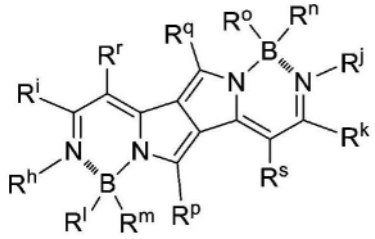
R^g表示氢原子或吸电子性基团;

其中,R^e和R^f为氧原子时,R^e、与R^e键合的硼原子、R^a以及R^a所键合的氮原子任选一同形成环,R^f、与R^f键合的硼原子、R^c以及R^c所键合的氮原子任选一同形成环,R^e为氧原子且未形成环时,R^e为具有取代基的氧原子,R^f为氧原子且未形成环时,R^f为具有取代基的氧原子,



(I_2)

式(I_2)中,R^a~R^f与所述式(I_1)中相同,



(I_3)

式(I_3)中,

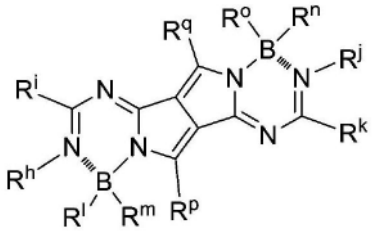
R^h和R^i与R^h所键合的氮原子和R^i所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2~3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环;

R^j和R^k与R^j所键合的氮原子和R^k所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2~3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环;

R^l、R^m、R^n和R^o相互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和R^q相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基;

R^r和R^s相互独立地表示氢原子或吸电子性基团,



(I4)

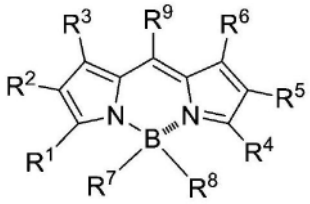
式(I4)中,Rh～Rq与所述式(I3)中相同,

所述粉末状色素组合物的反射光谱中,

在520～560nm的范围内不存在具有峰顶的峰;或者

在520～560nm的范围内存在具有峰顶的峰,但自该范围内的相对反射率的最大值减去300～400nm的范围内的相对反射率的平均值而得到的值为5%以下。

2.根据权利要求1所述的粉末状色素组合物,其含有选自由下述通式(I1-0)所示的化合物和下述通式(I2-0)所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物,



(I1-0)

式(I1-0)中,

关于R1、R2和R3,

(p1)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C1-20烷基、C1-20烷氧基、芳基或杂芳基,

(p2)R1和R2一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R3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

(p3)R2和R3一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R1表示氢原子、卤素原子、C1-20烷基、C1-20烷氧基、芳基或杂芳基;

关于R4、R5和R6,

(q1)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C1-20烷基、C1-20烷氧基、芳基或杂芳基,

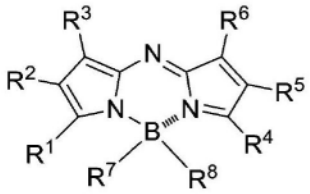
(q2)R4和R5一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R6表示氢原子、卤素原子、C1-20烷基、C1-20烷氧基、芳基或杂芳基,或者

(q3)R5和R6一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R4表示氢原子、卤素原子、C1-20烷基、C1-20烷氧基、芳基或杂芳基;

R7和R8表示卤素原子或氧原子;

R9表示氢原子或吸电子性基团,

其中,R7和R8为氧原子时,R7、与R7键合的硼原子、硼原子所键合的氮原子、R1、以及与R1键合的碳原子任选一同形成环,R8、与R8键合的硼原子、硼原子所键合的氮原子、R4、以及与R4键合的碳原子任选一同形成环,R7为氧原子且未形成环时,R7为具有取代基的氧原子,R8为氧原子且未形成环时,R8为具有取代基的氧原子,

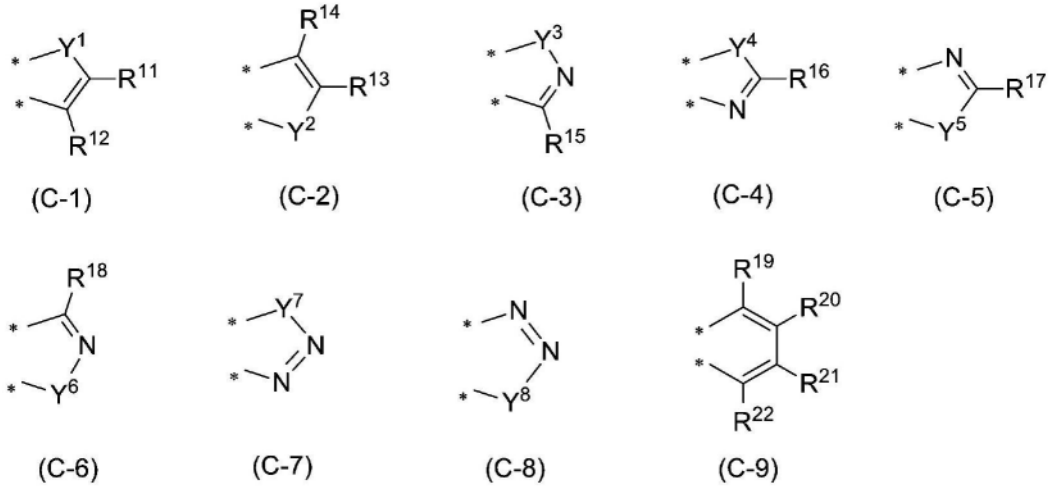


(I$_2$-0)

式(I$_2$-0)中,R^1～R^{8}与所述式(I$_1$-0)中相同。

3.根据权利要求2所述的粉末状色素组合物,其中,在所述通式(I$_1$-0)或所述通式(I$_2$-0)中,R^{1}和R^{2}形成环,R^{4}和R^{5}形成环,或者,R^{2}和R^{3}形成环,R^{5}和R^{6}形成环,

所述环用下述通式(C-1)～(C-9)中任一者表示,

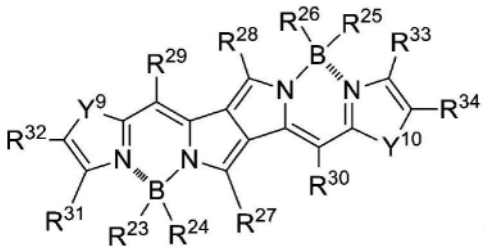


(C-1) (C-2) (C-3) (C-4) (C-5)

(C-6) (C-7) (C-8) (C-9)

式(C-1)～(C-9)中,Y^1～Y^{8}相互独立地表示硫原子、氧原子、氮原子或磷原子;R^{11}～R^{22}相互独立地表示氢原子或不阻碍所述化合物的荧光的任意基团。

4.根据权利要求1所述的粉末状色素组合物,其含有选自由下述通式(I$_3$-1)～(I$_3$-6)中任一者所示的化合物和下述通式(I$_4$-1)～(I$_4$-6)中任一者所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物,



(I$_3$-1)

式(I$_3$-1)中,

R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}相互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}和R^{28}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C$_{1-20}$烷基、C$_{1-20}$烷氧基、芳基或杂芳基;

R^{29}和R^{30}相互独立地表示氢原子或吸电子性基团;

Y^{9}和Y^{10}相互独立地表示硫原子、氧原子、氮原子或磷原子;

关于R^{31}和R^{32},

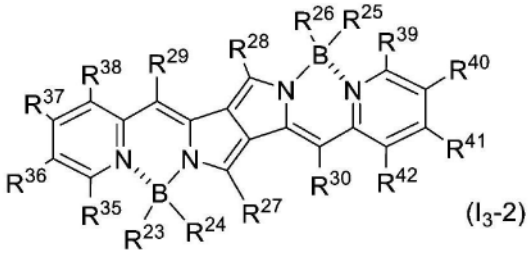
(p4)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C$_{1-20}$烷基、C$_{1-20}$烷氧基、芳基或杂芳基,或者

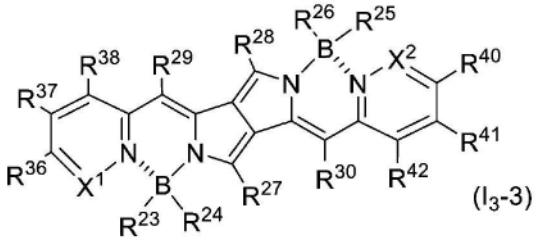
(p5)R^{31}和R^{32}一同形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环;

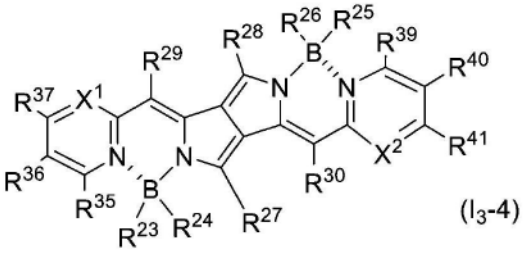
关于R^{33}和R^{34}，

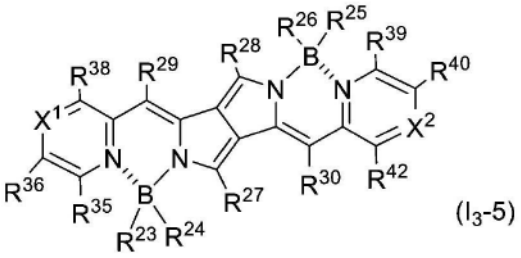
(q4)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基，或者

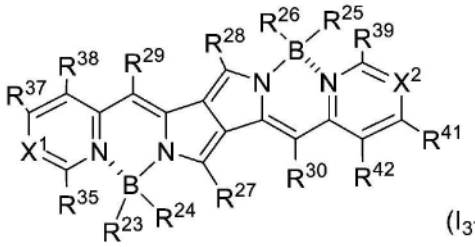
(q5)R^{33}和R^{34}一同形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环；


(I3-2)


(I3-3)


(I3-4)


(I3-5)


(I3-6)

式(I_3-2)～(I_3-6)中，R^{23}～R^{30}与所述式(I_3-1)中相同；

X^1和X^2相互独立地表示氮原子或磷原子；

关于R^{35}、R^{36}、R^{37}和R^{38}，

(p6)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基，

(p7)R^{35}和R^{36}一同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}和R^{38}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基，

(p8)R^{36}和R^{37}一同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}和R^{38}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基，或者

(p9)R^{37}和R^{38}一同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}和R^{36}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基；

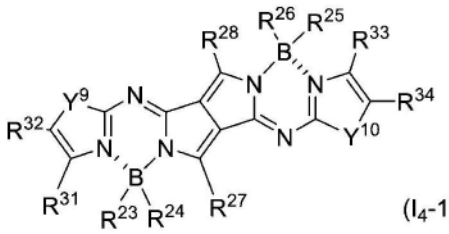
关于R^{39}、R^{40}、R^{41}和R^{42}，

(q6)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基，

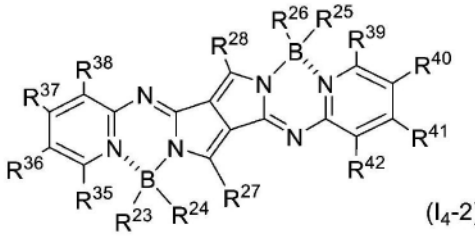
(q7)R^{39}和R^{40}一同形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环，R^{41}和R^{42}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基，

(q8)R^{40}和R^{41}一同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}和R^{42}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基，或者

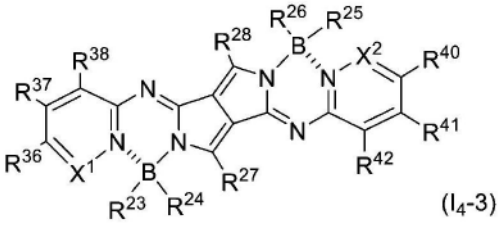
(q9)R^{41}和R^{42}一同形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R^{39}和R^{40}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,



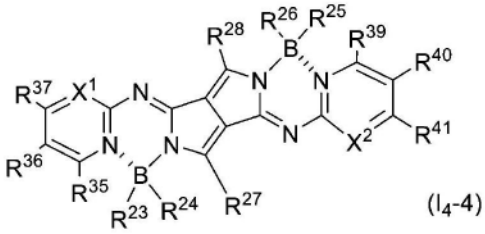
(I_4-1)



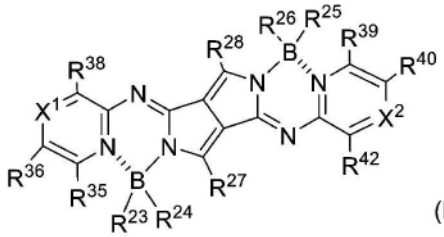
(I_4-2)



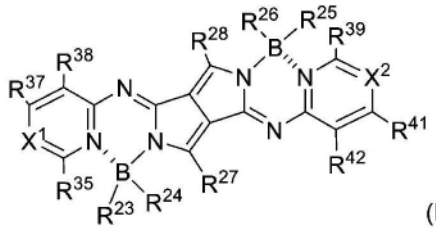
(I_4-3)



(I_4-4)



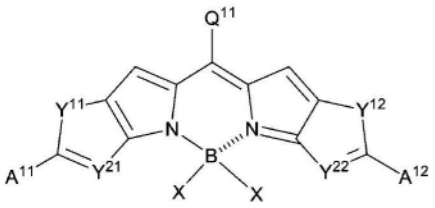
(I_4-5)



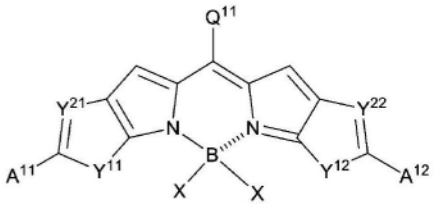
(I_4-6)

式(I_4-1)~(I_4-6)中,R^{23}~R^{28}与所述式(I_3-1)中相同;式(I_4-1)中,R^{31}~R^{34}、Y^9和Y^{10}与所述式(I_3-1)中相同,式(I_4-2)~(I_4-6)中,R^{35}~R^{42}与所述式(I_3-2)中相同;式(I_4-3)~(I_4-6)中,X^1和X^2与所述式(I_3-3)中相同。

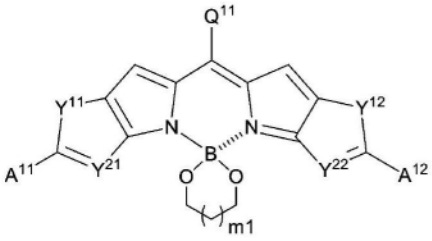
5.根据权利要求1所述的粉末状色素组合物,其含有选自由下述通式(I_1-1-1)~(I_1-1-6)、(I_1-2-1)~(I_1-2-12)、(I_2-1-1)~(I_2-1-6)和(I_2-2-1)~(I_2-2-12)中任一者所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物,



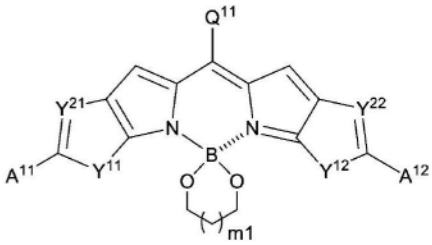
(I_1-1-1)



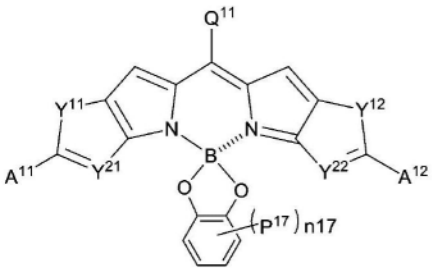
(I_1-1-2)



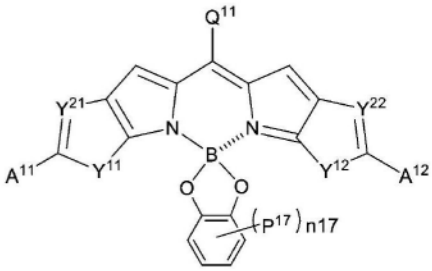
(I_1-1-3)



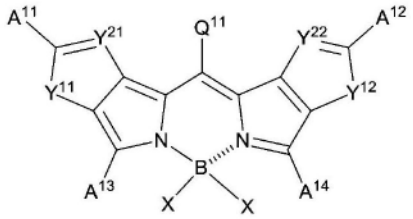
(I_1-1-4)



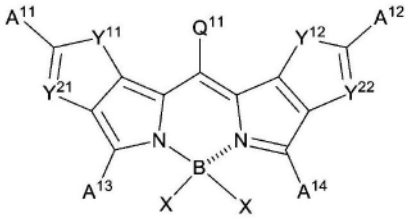
(I_1-1-5)



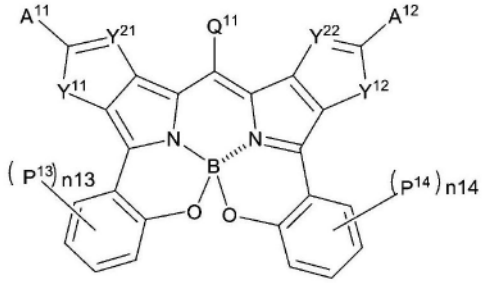
(I_1-1-6)



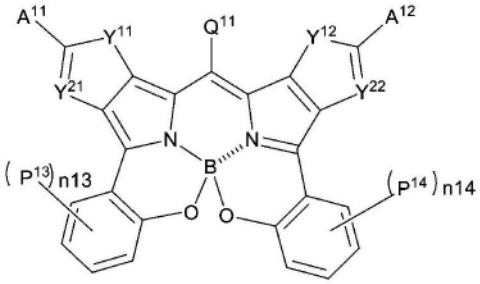
(I_1-2-1)



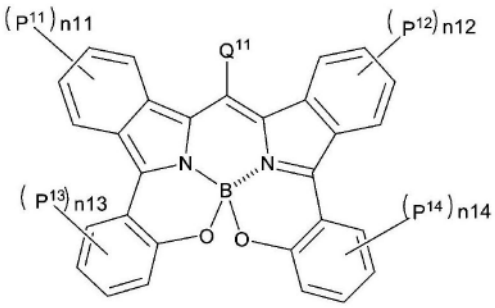
(I_1-2-2)



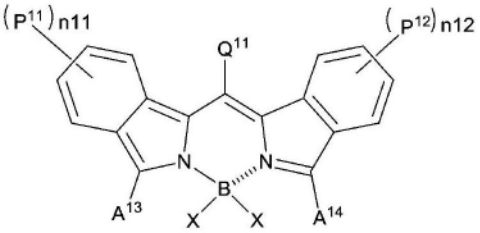
(I_1-2-3)



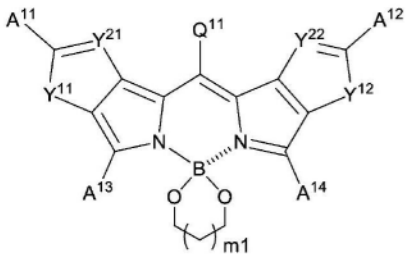
(I_1-2-4)



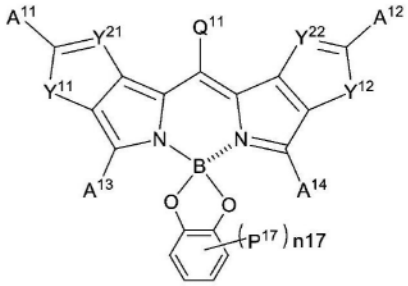
(I_1-2-5)



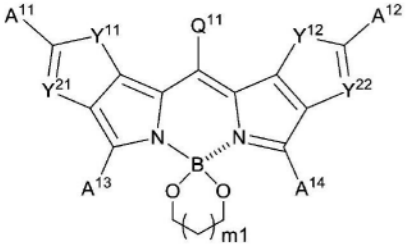
(I_1-2-6)



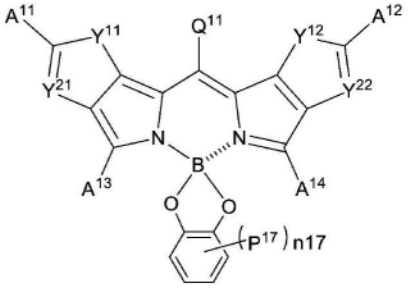
(I_1-2-7)



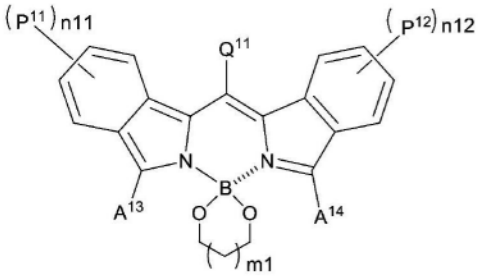
(I_1-2-8)



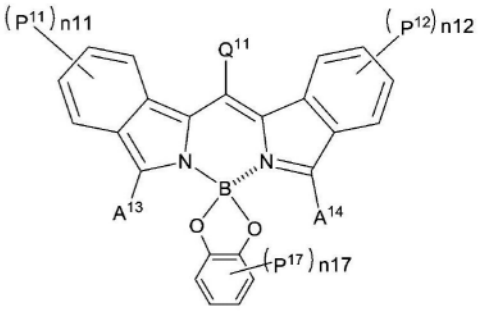
(I_1-2-9)



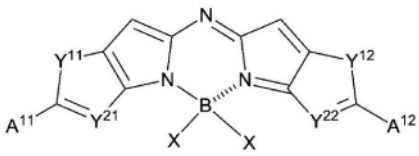
(I_1-2-10)



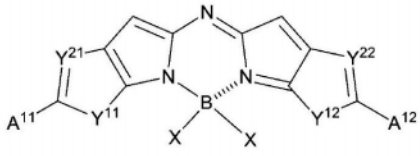
(I_1-2-11)



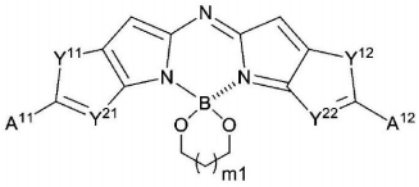
(I_1-2-12)



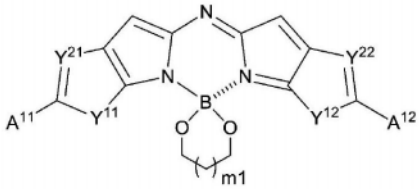
(I_2-1-1)



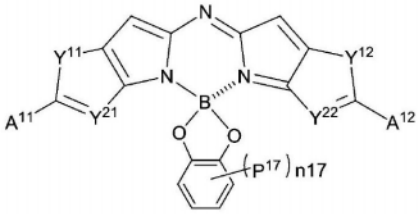
(I_2-1-2)



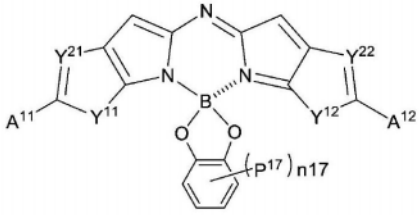
(I_2-1-3)



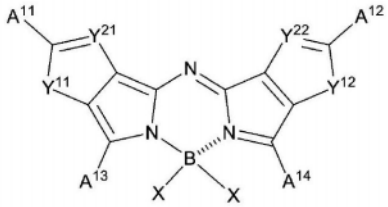
(I_2-1-4)



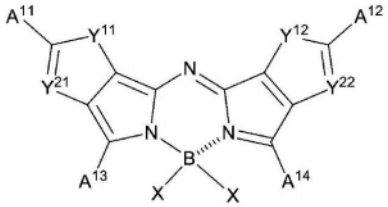
(I_2-1-5)



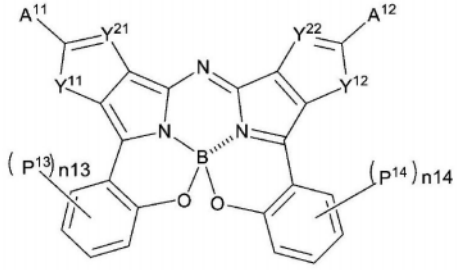
(I_2-1-6)



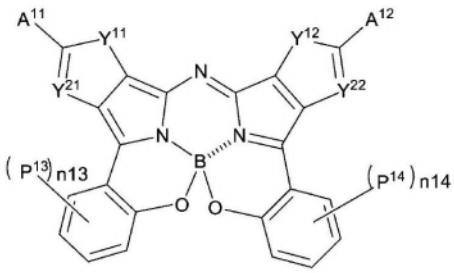
(I_2-2-1)



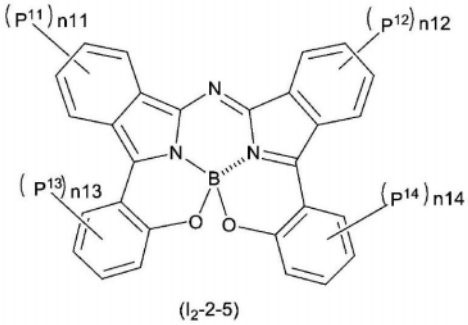
(I_2-2-2)



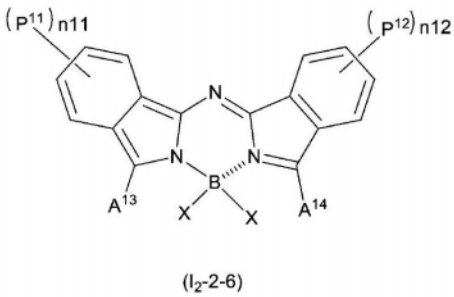
(I_2-2-3)



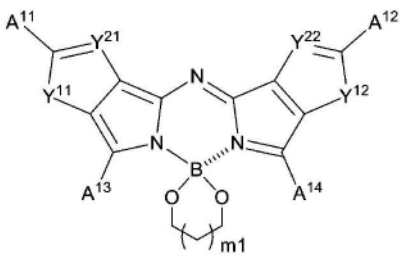
(I_2-2-4)



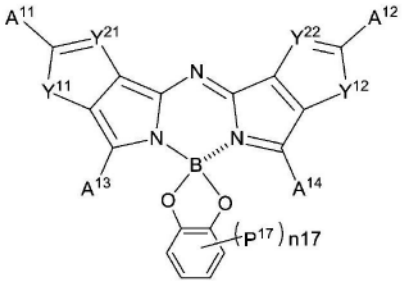
(I_2-2-5)



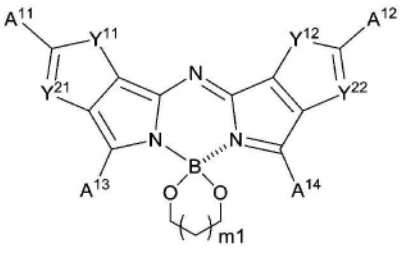
(I_2-2-6)



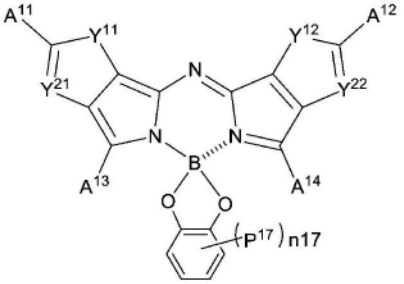
(I_2-2-7)



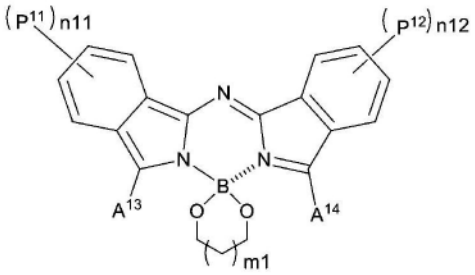
(I_2-2-8)



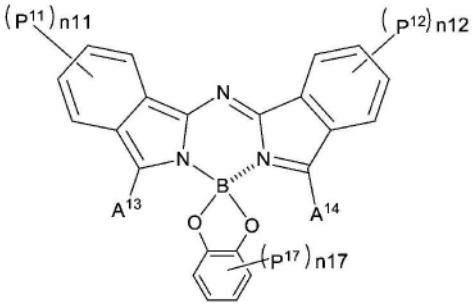
(I_2-2-9)



(I_2-2-10)



(I_2-2-11)



(I_2-2-12)

式中,Y^{11}和Y^{12}相互独立地表示氧原子或硫原子;

Y^{21}和Y^{22}相互独立地表示碳原子或氮原子;

Q^{11}表示三氟甲基、氰基、硝基或苯基;

X相互独立地表示卤素原子、C_{1-20}烷氧基、芳氧基或酰氧基;

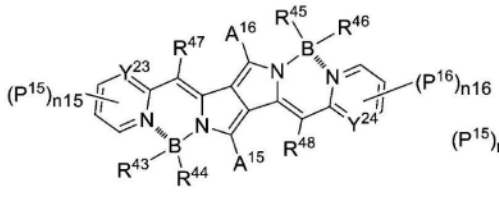
P^{11}～P^{14}和P^{17}相互独立地表示卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基;

A^{11}～A^{14}相互独立地表示任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1～3个取代基的苯基,或者,任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1～3个取代基的杂芳基;

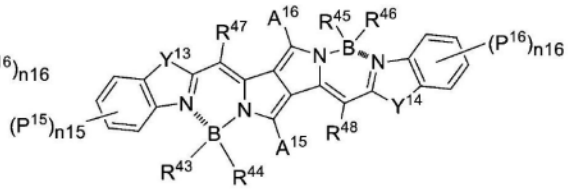
n11～n14和n17相互独立地表示0～3的整数;

m1表示0或1。

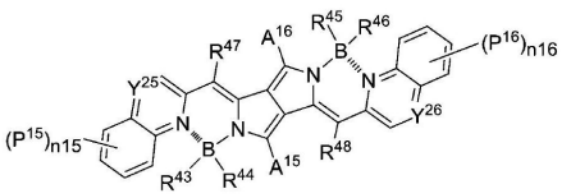
6.根据权利要求1所述的粉末状色素组合物,其含有选自由下述通式(I_3-7)～(I_3-9)和(I_4-7)～(I_4-9)中任一者所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物,



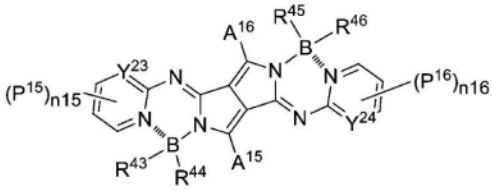
(I_3-7)



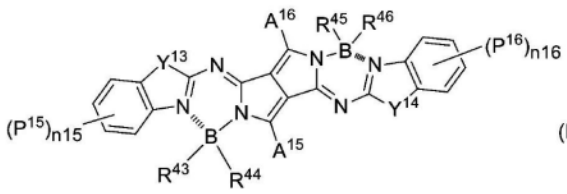
(I_3-8)



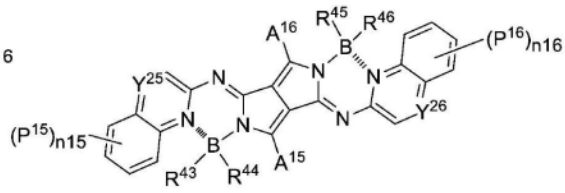
(I_3-9)



(I_4-7)



(I_4-8)



(I_4-9)

式中,Y^{23}和Y^{24}相互独立地表示碳原子或氮原子;

Y^{13}和Y^{14}相互独立地表示氧原子或硫原子;

Y^{25}和Y^{26}相互独立地表示碳原子或氮原子;

R^{47}和R^{48}相互独立地表示氢原子或吸电子性基团;

R^{43}、R^{44}、R^{45}和R^{46}表示卤素原子或任选具有取代基的芳基;

P^{15}和P^{16}相互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;

n15和n16相互独立地表示0～3的整数;

A^{15}和A^{16}相互独立地表示氢原子、任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1～3个取代基的苯基。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的粉末状色素组合物,其中,所述反射光谱是通过使用积分球的漫反射测定而得到的光谱。

8.一种粉末状色素组合物的制造方法,其为制造包含近红外荧光色素的粉末状色素组合物的方法,具有如下的工序:

结晶化工序,在使所述近红外荧光色素加热溶解于低极性溶剂后,缓慢冷却而进行重结晶;以及

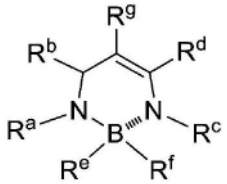
粉末化工序,将所述结晶化工序中得到的晶体进行粉末化,制造粉末状色素组合物,

所述粉末状色素组合物的反射光谱中,

在520～560nm的范围内不存在具有峰顶的峰;或者

在520～560nm的范围内存在具有峰顶的峰,但自该范围内的相对反射率的最大值减去300～400nm的范围内的相对反射率的平均值而得到的值为5%以下,

所述近红外荧光色素为选自由下述通式(I_1)、下述通式(I_2)所示的化合物、下述通式(I_3)所示的化合物和下述通式(I_4)所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物，



(I_1)

式(I_1)中，

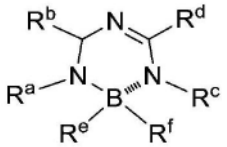
R^a和R^b与R^a所键合的氮原子和R^b所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环；

R^c和R^d与R^c所键合的氮原子和R^d所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环；

R^e和R^f表示卤素原子或氧原子；

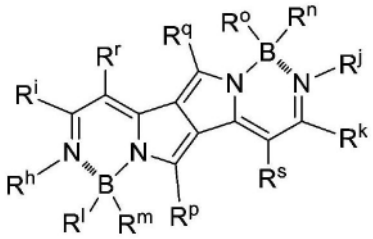
R^g表示氢原子或吸电子性基团，

其中，R^e和R^f为氧原子时，R^e、与R^e键合的硼原子、R^a以及R^a所键合的氮原子任选一同形成环，R^f、与R^f键合的硼原子、R^c以及R^c所键合的氮原子任选一同形成环，R^e为氧原子且未形成环时，R^e为具有取代基的氧原子，R^f为氧原子且未形成环时，R^f为具有取代基的氧原子，



(I_2)

式(I_2)中，R^a～R^f与所述式(I_1)中相同，



(I_3)

式(I_3)中，

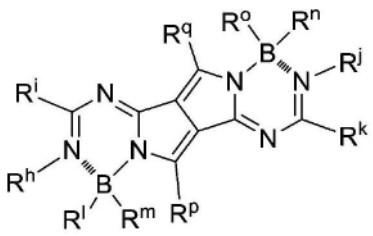
R^h和R^i与R^h所键合的氮原子和R^i所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环；

R^j和R^k与R^j所键合的氮原子和R^k所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环；

R^l、R^m、R^n和R^o相互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和R^q相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基；

R^r和R^s相互独立地表示氢原子或吸电子性基团，



(I_4)

式(I_4)中,R^h～R^q与所述式(I_3)中相同。

9.根据权利要求8所述的粉末状色素组合物的制造方法,其中,所述低极性溶剂为甲苯。

10.根据权利要求8或9所述的粉末状色素组合物的制造方法,其中,所述低极性溶剂含有30wt%以下的极性溶剂。

11.根据权利要求10所述的粉末状色素组合物的制造方法,其中,所述极性溶剂为碳原子数1～4的醇。

12.一种树脂组合物,其特征在于,其含有权利要求1～7中任一项所述的粉末状色素组合物和树脂,

所述树脂组合物的极大荧光波长为650nm以上。

13.根据权利要求12所述的树脂组合物,其中,所述树脂为热塑性树脂。

14.根据权利要求12或13所述的树脂组合物,其是将所述近红外荧光色素与所述树脂进行熔融混炼而成的。

15.根据权利要求12～14中任一项所述的树脂组合物,其极大荧光波长为700nm以上。

16.根据权利要求12～15中任一项所述的树脂组合物,其被用作医疗用材料。

17.一种成型体,其是将权利要求12～16中任一项所述的树脂组合物加工而得到的。

18.根据权利要求17所述的成型体,其是至少一部分在患者体内使用的医疗用具。

粉末状色素组合物、粉末状色素组合物的制造方法、树脂组合物和成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及包含近红外荧光色素的粉末状色素组合物及其制造方法、发出近红外荧光的树脂组合物、以及将该树脂组合物加工而得到的成型体。

背景技术

[0002] 近红外荧光色素被用于各种制品的识别、以防伪为重点的工业制品,近年来也被用于生物成像用探针、检测药等医疗用途。作为近红外波长区域的特征,已知的是:无法用人的肉眼进行观察、对生物体造成的影响小、皮肤等的生物体透过性高等。通过使医疗用具自身含有近红外荧光色素,从而能够利用这种特征。例如公开了一种系统,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置在生物体内的医疗用具的位置(例如参照专利文献1)。

[0003] 为了使埋置在皮下等的医疗用植入体可视化,需要利用皮肤透过性高的近红外光进行激发,进而,自该医疗用植入体发出的荧光也需要为皮肤透过性高的近红外区域。即,通常为了确保视觉辨识性,医疗用植入体中含有的近红外荧光色素自身必须在近红外区域强烈吸收光,并且,需要发出强荧光。因此,作为被用作医疗用植入体的原料的树脂组合物中包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] 如果能够使近红外荧光色素混合/分散至树脂,则能够以该树脂作为原料来制造发出近红外荧光的各种成型体。作为分散有近红外荧光色素的树脂,例如专利文献2中公开了一种近红外荧光树脂,其是使向酞菁色素、萘酞菁色素或方酸菁色素中导入有聚酯反应性基团的含反应性基团的近红外荧光色素在PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)中进行共聚而得到的。另外,专利文献3中公开了:通过将耐热性和发光量子收率优异且发出近红外荧光的BODIPY色素或DPP系硼络合物混合至树脂并使其分散,从而得到发光强度强的近红外荧光树脂组合物和将该组合物加工而成的成型体。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-115535号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2003-176289号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2015/056779号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在制造含有近红外荧光色素的树脂组合物时,近红外荧光色素在树脂中的分散性低时,有时近红外荧光色素也在树脂组合物中不均匀地存在,产生近红外荧光色素的聚集物。由这种树脂组合物成型得到的成型体容易产生点状、条纹状的外观缺陷。

[0012] 本发明的目的在于,提供在树脂中的分散性良好的近红外荧光色素、含有该近红

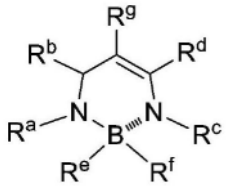
外荧光色素的树脂组合物、以及将该树脂组合物加工而得到的成型体。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明所述的粉末状色素组合物及其制造方法、树脂组合物、以及成型体为下述[1]～[18]。

[0015] [1]一种粉末状色素组合物,其包含近红外荧光色素,

[0016] 前述近红外荧光色素为选自由下述通式(I_1)、下述通式(I_2)、下述通式(I_3)所示的化合物和下述通式(I_4)所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物,

[0017]  (I_1)

[0018] (式(I_1)中,

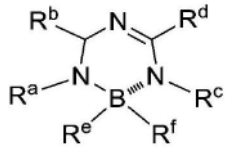
[0019] R^a和R^b与R^a所键合的氮原子和R^b所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环;

[0020] R^c和R^d与R^c所键合的氮原子和R^d所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环;

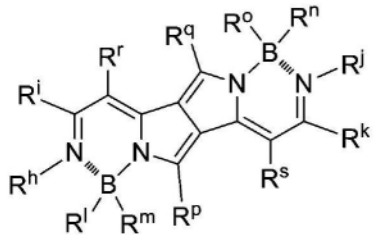
[0021] R^e和R^f表示卤素原子或氧原子;

[0022] R^g表示氢原子或吸电子性基团。

[0023] 其中,R^e和R^f为氧原子时,R^e、与R^e键合的硼原子、R^a以及R^a所键合的氮原子任选一同形成环,R^f、与R^f键合的硼原子、R^c以及R^c所键合的氮原子任选一同形成环。R^e为氧原子且未形成环时,R^e为具有取代基的氧原子,R^f为氧原子且未形成环时,R^f为具有取代基的氧原子。)

[0024]  (I_2)

[0025] (式(I_2)中,R^a～R^f与前述式(I_1)中相同。)

[0026]  (I_3)

[0027] (式(I_3)中,

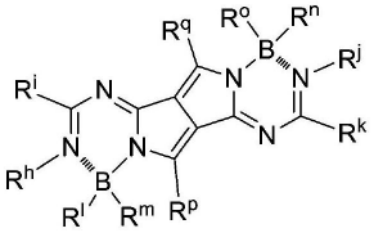
[0028] R^h和R^i与R^h所键合的氮原子和R^i所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环;

[0029] R^j和R^k与R^j所键合的氮原子和R^k所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环;

[0030] R^l、R^m、R^n和R^o相互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;

[0031] R^p和R^q相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基;

[0032] R^r和R^s相互独立地表示氢原子或吸电子性基团。)

[0033] 

(I_4)

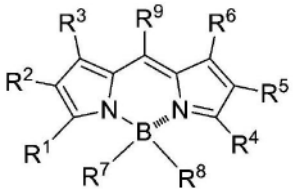
[0034] (式(I_4)中,R^h～R^q与前述式(I_3)中相同。)

[0035] 前述粉末状色素组合物的反射光谱中,

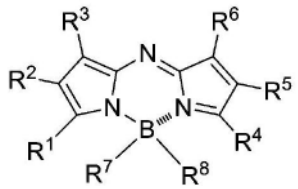
[0036] 在520～560nm的范围内不存在具有峰顶的峰;或者

[0037] 在520～560nm的范围内存在具有峰顶的峰,但自该范围内的相对反射率的最大值减去300～400nm的范围内的相对反射率的平均值而得到的值为5%以下。

[0038] [2]根据前述[1]的粉末状色素组合物,其含有选自由下述通式(I_1-0)所示的化合物和下述通式(I_2-0)所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物。

[0039] 

(I_1-0)



(I_2-0)

[0040] (式(I_1-0)中,

[0041] 关于R^1、R^2和R^3,

[0042] (p1)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,

[0043] (p2)R^1和R^2一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R^3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

[0044] (p3)R^2和R^3一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R^1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。

[0045] 关于R^4、R^5和R^6,

[0046] (q1)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,

[0047] (q2)R^4和R^5一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R^6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

[0048] (q3)R^5和R^6一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R^4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。

[0049] R^7和R^8表示卤素原子或氧原子;

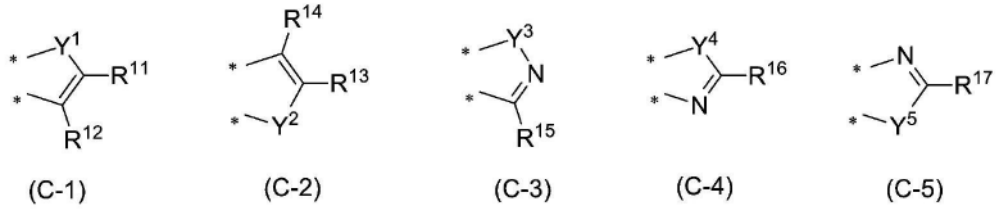
[0050] R^9表示氢原子或吸电子性基团。

[0051] 其中,R^7和R^8为氧原子时,R^7、与R^7键合的硼原子、硼原子所键合的氮原子、R^1、以及与R^1键合的碳原子任选一同形成环,R^8、与R^8键合的硼原子、硼原子所键合的氮原子、R^4、以及与R^4键合的碳原子任选一同形成环。R^7为氧原子且未形成环时,R^7为具有取代基的氧原子,R^8为氧原子且未形成环时,R^8为具有取代基的氧原子。)

[0052] (式(I_2-0)中,R^1～R^8与前述式(I_1-0)中相同。)

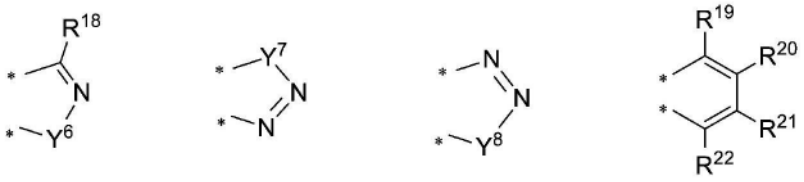
[0053] [3]根据前述[2]的粉末状色素组合物,其中,在前述通式(I_1-0)或前述通式(I_2-0)

中,R^1和R^2形成环,R^4和R^5形成环,或者,R^2和R^3形成环,R^5和R^6形成环,前述环用下述通式(C-1)~(C-9)中任一者表示。



(C-1) (C-2) (C-3) (C-4) (C-5)

[0054]

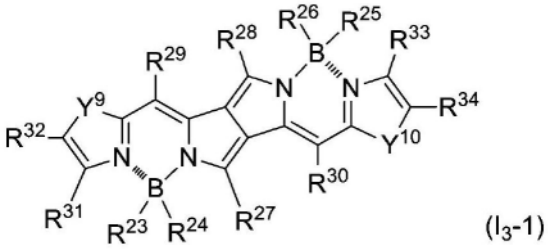


(C-6) (C-7) (C-8) (C-9)

[0055] (式(C-1)~(C-9)中,Y^1~Y^8相互独立地表示硫原子、氧原子、氮原子或磷原子,R^{11}~R^{22}相互独立地表示氢原子或不阻碍前述化合物的荧光的任意基团。)

[0056] [4]根据前述[1]的粉末状色素组合物,其含有选自由下述通式(I_3-1)~(I_3-6)中任一者所示的化合物和下述通式(I_4-1)~(I_4-6)中任一者所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物。

[0057]



(I_3-1)

[0058] (式(I_3-1)中,

[0059] R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}相互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;

[0060] R^{27}和R^{28}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基;

[0061] R^{29}和R^{30}相互独立地表示氢原子或吸电子性基团;

[0062] Y^9和Y^{10}相互独立地表示硫原子、氧原子、氮原子或磷原子;

[0063] 关于R^{31}和R^{32},

[0064] (p4)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,或者

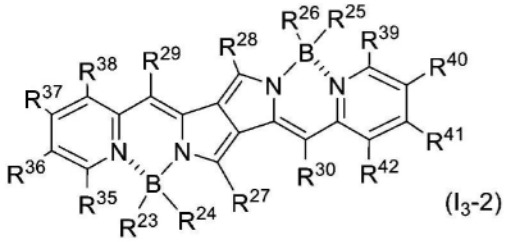
[0065] (p5)R^{31}和R^{32}一同形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环;

[0066] 关于R^{33}和R^{34},

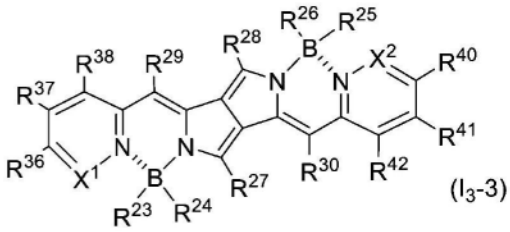
[0067] (q4)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,或者

[0068] (q5)R^{33}和R^{34}一同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。)

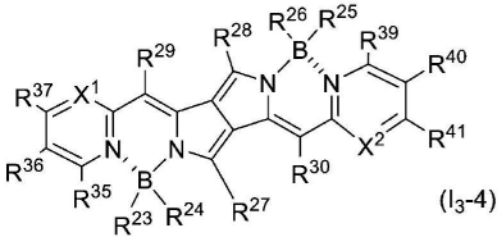
[0069]



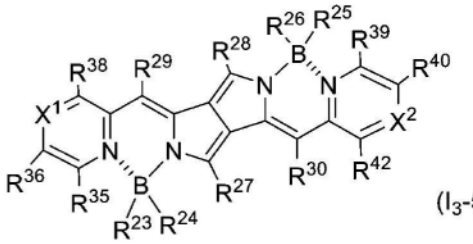
(I3-2)



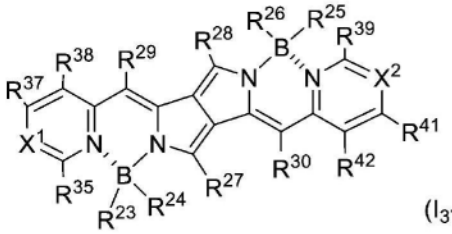
(I3-3)



(I3-4)



(I3-5)



(I3-6)

[0070] (式(I3-2)～(I3-6)中,R^{23}～R^{30}与前述式(I3-1)中相同;

[0071] X^1和X^2相互独立地表示氮原子或磷原子;

[0072] 关于R^{35}、R^{36}、R^{37}和R^{38},

[0073] (p6)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,

[0074] (p7)R^{35}和R^{36}一同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}和R^{38}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,

[0075] (p8)R^{36}和R^{37}一同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}和R^{38}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,或者

[0076] (p9)R^{37}和R^{38}一同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}和R^{36}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基;

[0077] 关于R^{39}、R^{40}、R^{41}和R^{42},

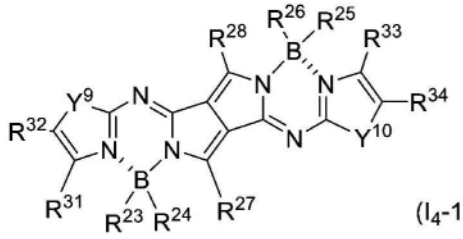
[0078] (q6)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,

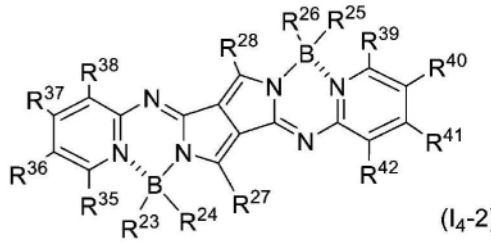
[0079] (q7)R^{39}和R^{40}一同形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R^{41}和R^{42}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,

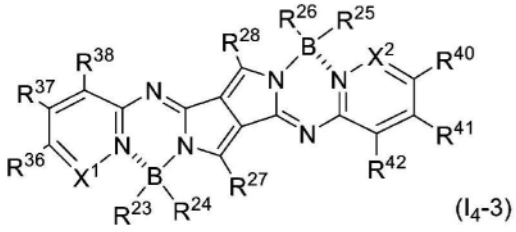
[0080] (q8)R^{40}和R^{41}一同形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R^{39}和R^{42}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基,或者

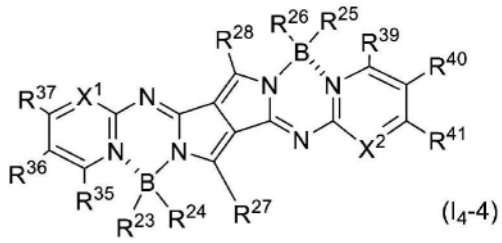
[0081] (q9)R^{41}和R^{42}一同形成任选具有取代基的芳香族五元环或任选具有取代基的芳香族六元环,R^{39}和R^{40}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳

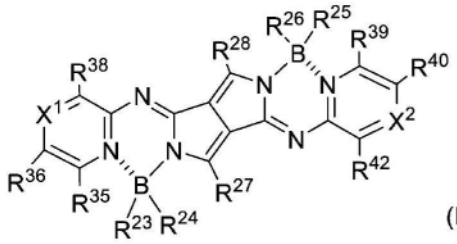
基。)

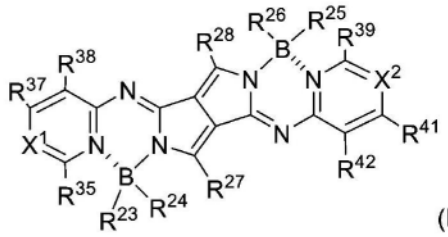
[0082] 
(I4-1)


(I4-2)


(I4-3)


(I4-4)

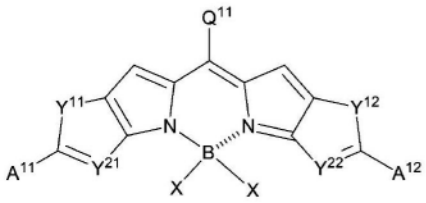

(I4-5)


(I4-6)

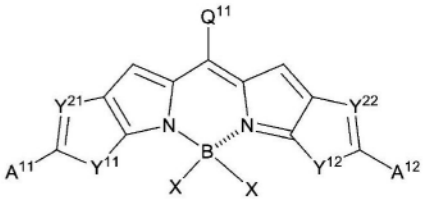
[0083] (式(I4-1)～(I4-6)中,R23～R28与前述式(I3-1)中相同。式(I4-1)中,R31～R34、Y9和Y10与前述式(I3-1)中相同,式(I4-2)～(I4-6)中,R35～R42与前述式(I3-2)中相同,式(I4-3)～(I4-6)中,X1和X2与前述式(I3-3)中相同。)。

[0084] [5]根据前述[1]的粉末状色素组合物,其含有选自由下述通式(I1-1-1)～(I1-1-6)、(I1-2-1)～(I1-2-12)、(I2-1-1)～(I2-1-6)和(I2-2-1)～(I2-2-12)中任一者所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物。

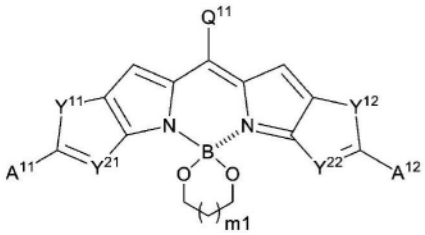
[0085]



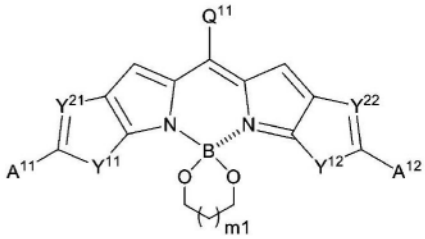
(I_1-1-1)



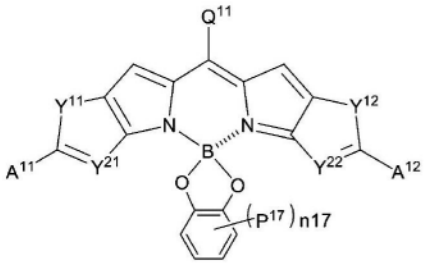
(I_1-1-2)



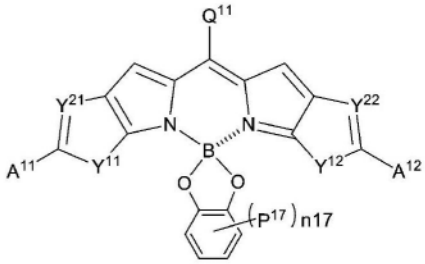
(I_1-1-3)



(I_1-1-4)

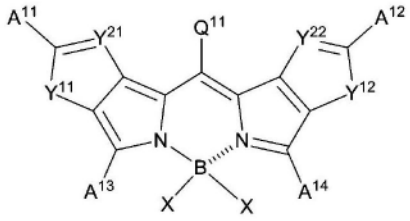


(I_1-1-5)

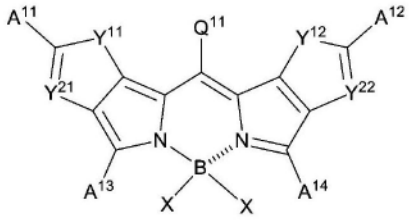


(I_1-1-6)

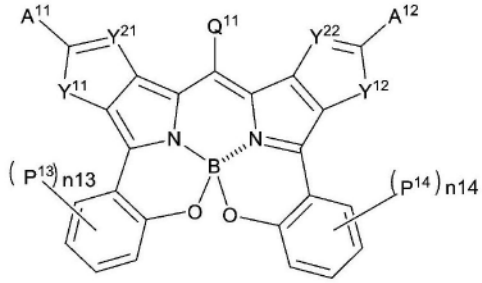
[0086]



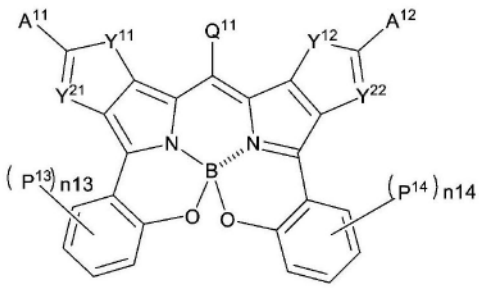
(I_1-2-1)



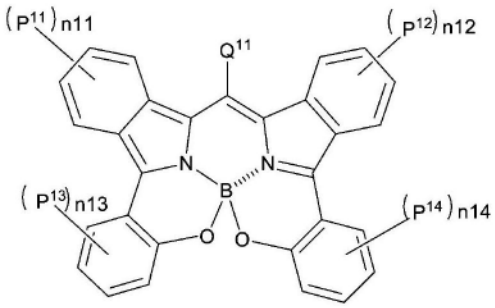
(I_1-2-2)



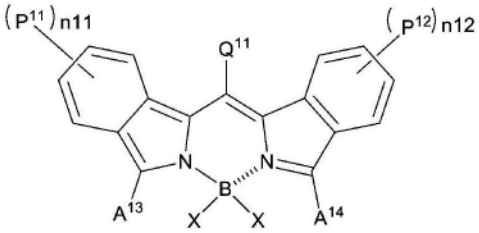
(I_1-2-3)



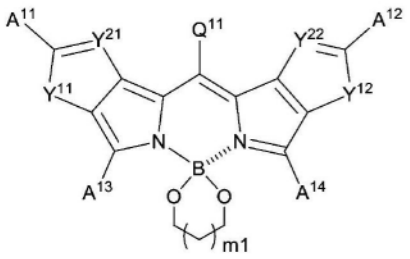
(I_1-2-4)



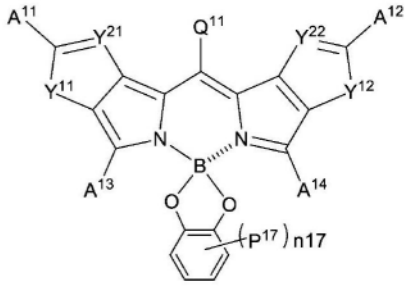
(I_1-2-5)



(I_1-2-6)

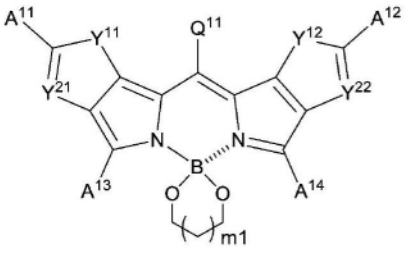


(I_1-2-7)

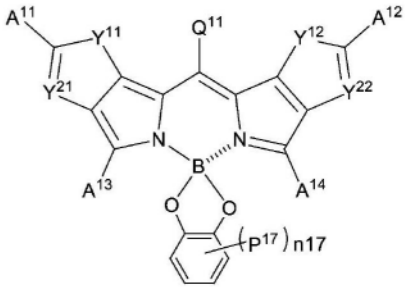


(I_1-2-8)

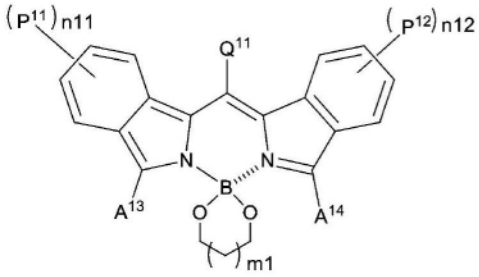
[0087]



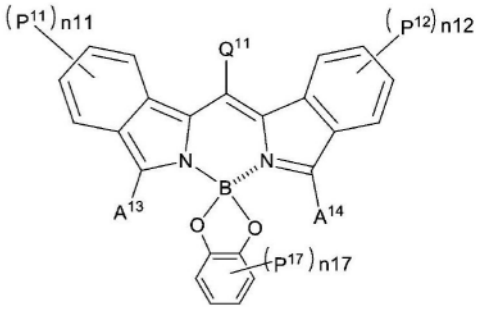
(I_1-2-9)



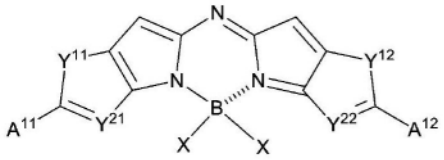
(I_1-2-10)



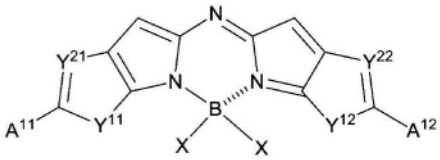
(I_1-2-11)



(I_1-2-12)

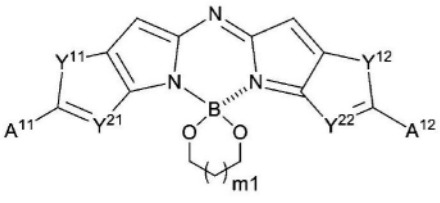


(I_2-1-1)

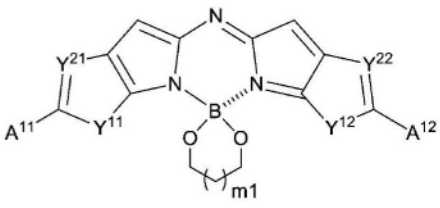


(I_2-1-2)

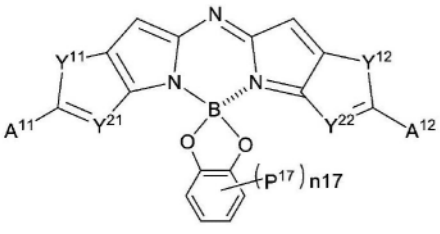
[0088]



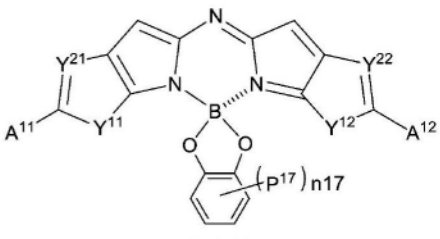
(I_2-1-3)



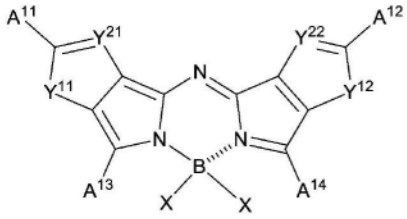
(I_2-1-4)



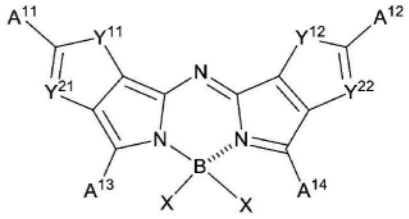
(I_2-1-5)



(I_2-1-6)

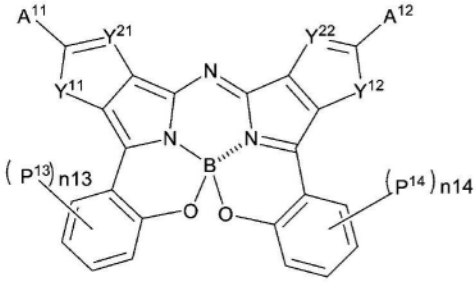


(I_2-2-1)

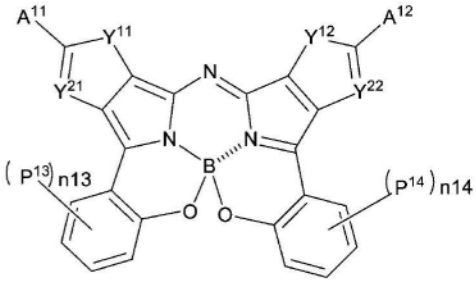


(I_2-2-2)

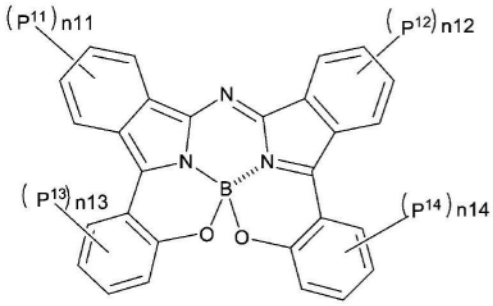
[0089]



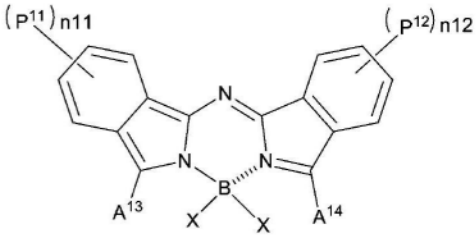
(I_2-2-3)



(I_2-2-4)

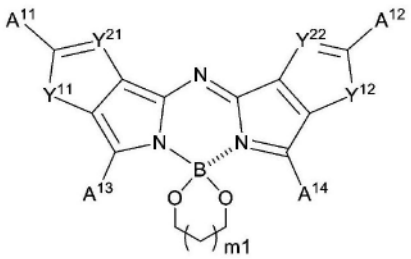


(I_2-2-5)

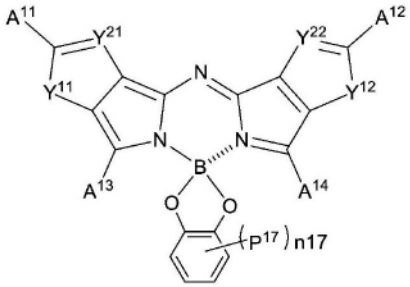


(I_2-2-6)

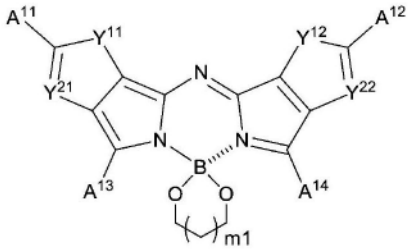
[0090]



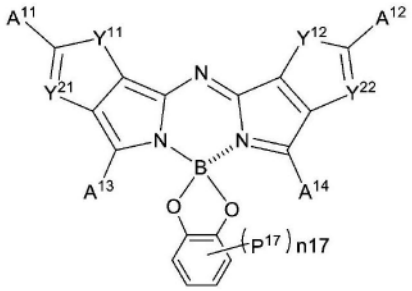
(I_2-2-7)



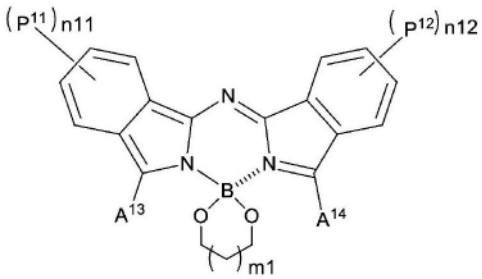
(I_2-2-8)



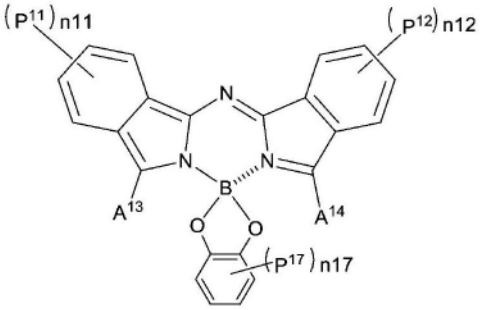
(I_2-2-9)



(I_2-2-10)



(I_2-2-11)



(I_2-2-12)

[0091] [式中,Y^{11}和Y^{12}相互独立地表示氧原子或硫原子;

[0092] Y^{21}和Y^{22}相互独立地表示碳原子或氮原子;

[0093] Q^{11}表示三氟甲基、氰基、硝基或苯基;

[0094] X相互独立地表示卤素原子、C_{1-20}烷氧基、芳氧基或酰氧基;

[0095] P^{11}～P^{14}和P^{17}相互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;

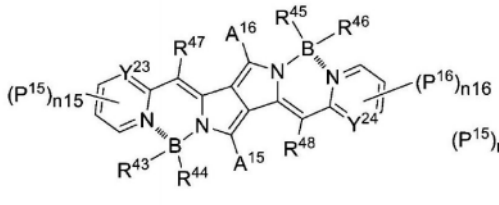
[0096] A^{11}～A^{14}相互独立地表示任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1～3个取代基的苯基,或者,任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1～3个取代基的杂芳基;

[0097] n11～n14和n17相互独立地表示0～3的整数;

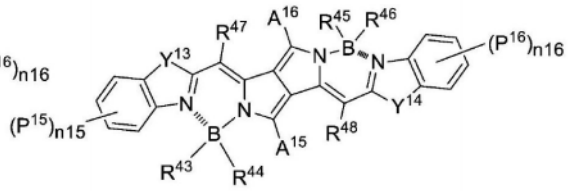
[0098] m1表示0或1。]

[0099] [6]根据前述[1]的粉末状色素组合物,其含有选自由下述通式(I_3-7)～(I_3-9)和(I_4-7)～(I_4-9)中任一者所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物。

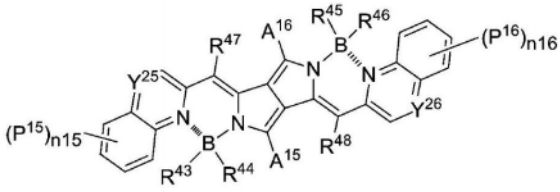
[0100]



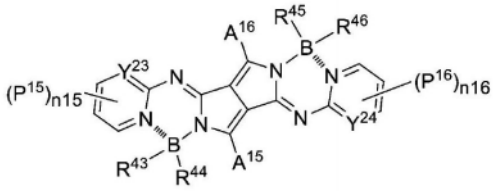
(I_3-7)



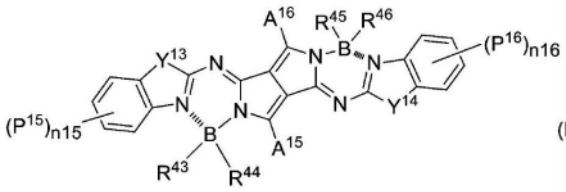
(I_3-8)



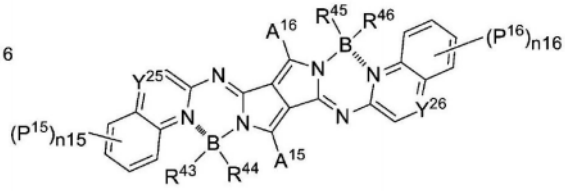
(I_3-9)



(I_4-7)



(I_4-8)



(I_4-9)

[0101] [式中,Y^{23}和Y^{24}相互独立地表示碳原子或氮原子;

[0102] Y^{13}和Y^{14}相互独立地表示氧原子或硫原子;

[0103] Y^{25}和Y^{26}相互独立地表示碳原子或氮原子;

[0104] R^{47}和R^{48}相互独立地表示氢原子或吸电子性基团;

[0105] R^{43}、R^{44}、R^{45}和R^{46}表示卤素原子或任选具有取代基的芳基;

[0106] P^{15}和P^{16}相互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;

[0107] n15和n16相互独立地表示0~3的整数;

[0108] A^{15}和A^{16}相互独立地表示氢原子、任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1~3个取代基的苯基。]

[0109] [7]根据前述[1]~[6]中任一项的粉末状色素组合物,其中,前述反射光谱是通过使用积分球的漫反射测定而得到的光谱。

[0110] [8]一种粉末状色素组合物的制造方法,其为制造包含近红外荧光色素的粉末状色素组合物的方法,具有如下的工序:

[0111] 结晶化工序,在使前述近红外荧光色素加热溶解于低极性溶剂后,缓慢冷却而进行重结晶;以及

[0112] 粉末化工序,将前述结晶化工序中得到的晶体进行粉末化,制造粉末状色素组合物,

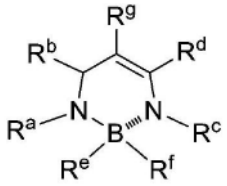
[0113] 前述粉末状色素组合物的反射光谱中,

[0114] 在520~560nm的范围内不存在具有峰顶的峰;或者

[0115] 在520~560nm的范围内存在具有峰顶的峰,但自该范围内的相对反射率的最大值

减去300～400nm的范围内的相对反射率的平均值而得到的值为5%以下，

[0116] 前述近红外荧光色素为选自由下述通式(I_1)、下述通式(I_2)所示的化合物、下述通式(I_3)所示的化合物和下述通式(I_4)所示的化合物组成的组中的1种或2种以上的化合物。

[0117] 

(I_1)

[0118] (式(I_1)中，

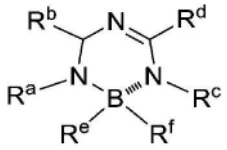
[0119] R^a和R^b与R^a所键合的氮原子和R^b所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环；

[0120] R^c和R^d与R^c所键合的氮原子和R^d所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环；

[0121] R^e和R^f表示卤素原子或氧原子；

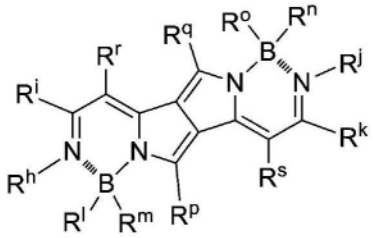
[0122] R^g表示氢原子或吸电子性基团。

[0123] 其中，R^e和R^f为氧原子时，R^e、与R^e键合的硼原子、R^a以及R^a所键合的氮原子任选一同形成环，R^f、与R^f键合的硼原子、R^c以及R^c所键合的氮原子任选一同形成环。R^e为氧原子且未形成环时，R^e为具有取代基的氧原子，R^f为氧原子且未形成环时，R^f为具有取代基的氧原子。)

[0124] 

(I_2)

[0125] (式(I_2)中，R^a～R^f与前述式(I_1)中相同。)

[0126] 

(I_3)

[0127] (式(I_3)中，

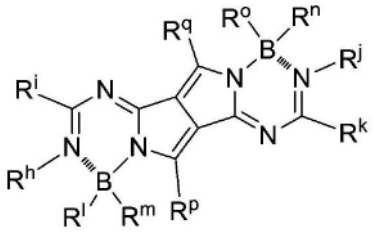
[0128] R^h和R^i与R^h所键合的氮原子和R^i所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环；

[0129] R^j和R^k与R^j所键合的氮原子和R^k所键合的碳原子一同形成芳香族五元环、芳香族六元环、或者2～3个五元环或六元环缩合而成的稠合芳香环；

[0130] R^l、R^m、R^n和R^o相互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；

[0131] R^p和R^q相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基；

[0132] R^r和R^s相互独立地表示氢原子或吸电子性基团。)

[0133] 

(I4)

[0134] (式(I4)中,Rh～Rq与前述式(I3)中相同。)。

[0135] [9]根据前述[8]的粉末状色素组合物的制造方法,其中,前述低极性溶剂为甲苯。

[0136] [10]根据前述[8]或[9]的粉末状色素组合物的制造方法,其中,前述低极性溶剂含有30wt%以下的极性溶剂。

[0137] [11]根据前述[10]的粉末状色素组合物的制造方法,其中,前述极性溶剂为碳原子数1～4的醇。

[0138] [12]一种树脂组合物,其特征在于,其含有前述[1]～[7]中任一项的粉末状色素组合物和树脂,所述树脂组合物的极大荧光波长为650nm以上。

[0139] [13]根据前述[12]的树脂组合物,其中,前述树脂为热塑性树脂。

[0140] [14]根据前述[12]或[13]的树脂组合物,其是将前述近红外荧光色素与前述树脂进行熔融混炼而成的。

[0141] [15]根据前述[12]～[14]中任一项的树脂组合物,其极大荧光波长为700nm以上。

[0142] [16]根据前述[12]～[15]中任一项的树脂组合物,其被用作医疗用材料。

[0143] [17]一种成型体,其是将前述[12]～[16]中任一项的树脂组合物加工而得到的。

[0144] [18]根据前述[17]的成型体,其是至少一部分在患者体内使用的医疗用具。

[0145] 发明的效果

[0146] 本发明所述的粉末状色素组合物包含在耐热性和发光量子收率优异的基础上,在树脂中的分散性也良好的近红外荧光色素。含有该粉末状色素组合物的树脂组合物中,在组合物中均匀分散有近红外荧光色素,在使用该树脂组合物进行成型的情况下,成型体不易产生点状、条纹状的外观缺陷。因此,含有该粉末状色素组合物的树脂组合物特别适合作为尤其要求制品品质均质性的医疗用材料。

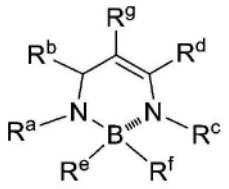
附图说明

[0147] 图1为近红外荧光色素A2和近红外荧光色素A3的300～600nm的反射光谱。

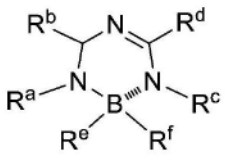
具体实施方式

[0148] <近红外荧光色素>

[0149] 本发明所述的粉末状色素组合物是包含近红外荧光色素的粉末状色素组合物。具体而言,本发明所述的粉末状色素组合物中含有的近红外荧光色素是下述通式(I1)、通式(I2)、通式(I3)或通式(I4)所示的化合物。以下,有时将该化合物称为“本发明所述的近红外荧光色素”。

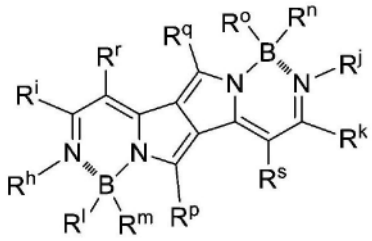


(I1)

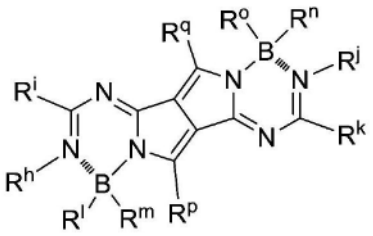


(I2)

[0150]



(I3)



(I4)

[0151] 通式(I1)或通式(I2)中,Ra和Rb与Ra所键合的氮原子和Rb所键合的碳原子一同形成包含1~3个环的芳香环。同样地,在通式(I1)或通式(I2)中,Rc和Rd与Rc所键合的氮原子和Rd所键合的碳原子一同形成包含1~3个环的芳香环。Ra和Rb所形成的芳香环以及Rc和Rd所形成的芳香环的各环为五元环或六元环。通式(I1)或通式(I2)所示的化合物具有Ra和Rb所形成的芳香环与Rc和Rd所形成的芳香环借助包含与2个氮原子键合的硼原子的环进行缩合而得到的环结构。即,通式(I1)或通式(I2)所示的化合物具有包含宽阔共轭平面的坚实的稠环结构。

[0152] 通式(I3)或通式(I4)中,Rh和Ri与Rh所键合的氮原子和Ri所键合的碳原子一同形成包含1~3个环的芳香环。同样地,在通式(I3)或通式(I4)中,Rj和Rk与Rj所键合的氮原子和Rk所键合的碳原子一同形成包含1~3个环的芳香环。Rh和Ri所形成的芳香环以及Rj和Rk所形成的芳香环的各环为五元环或六元环。通式(I3)或通式(I4)所示的化合物具有下述环结构:Rh和Ri所形成的芳香环以及包含与2个氮原子键合的硼原子的环以及包含1个氮原子的五元杂环进行缩合而得到的三环同Rj和Rk所形成的芳香环以及包含与2个氮原子键合的硼原子的环以及包含1个氮原子的五元杂环进行缩合的三环在五元杂环彼此进行缩合而得到的环结构,即,具有至少六环进行缩合而得到的环结构。像这样,通式(I3)或通式(I4)所示的化合物具有包含非常宽阔的共轭平面的坚实的稠环结构。

[0153] 作为Ra和Rb所形成的芳香环、Rc和Rd所形成的芳香环、Rh和Ri所形成的芳香环、以及Rj和Rk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,可列举出吡咯环、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、嘧啶环、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,尤其在通式(I1)或通式(I3)的情况下,作为该芳香环,稠环数优选为2或3,从合成方面的复杂度等观点出发,更优选为2。其中,在该芳香环的稠环数为1的情况下,通过改进环上的取代基、硼上的取代基,也能够实现长波长化。另外,尤其在通式(I2)或通式(I4)的情况下,仅使取代芳基、杂芳基发生键合就能够长波长化至近红外区域为止。

[0154] 作为Ra和Rb所形成的芳香环、Rc和Rd所形成的芳香环、Rh和Ri所形成的芳香环、以及Rj和Rk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。作为该芳香环所具有的取代基,只要是“不阻碍化合物的荧光的任意基团”即可。

[0155] 将本发明所述的树脂组合物用作医疗用材料(医疗用具的原材料)时,作为本发明所述的近红外荧光色素,优选为在必要的生物学安全性试验中没有致突变性、细胞毒性、致敏性、皮肤刺激性等的色素。另外,从安全性的观点出发,本发明所述的近红外荧光色素优选不会因血液、组织液等体液而从将本发明所述的树脂组合物加工而得到的成型体中溶出。因此,本发明所述的近红外荧光色素优选在血液等生物成分等中的溶解性低。其中,即便本发明所述的近红外荧光色素自身为水溶性,在本发明所述的树脂组合物中的树脂成分自身几乎不溶出至体液等的情况且近红外荧光色素自身的含量为微量的情况下,本发明所述的树脂组合物的成型体在生物体内也能够避免近红外荧光色素溶出地加以使用。考虑到这些,作为该取代基,优选选择难以表现出致突变性等的取代基、使水溶性降低的取代基。

[0156] 作为该取代基,可列举出例如卤素原子、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、芳基和杂芳基等。作为R^a和R^b所形成的芳香环、R^c和R^d所形成的芳香环、R^h和R^i所形成的芳香环、以及R^j和R^k所形成的芳香环所具有的取代基,从对于生物体的安全性的观点出发,优选为氰基、羟基、羧基、烷硫基、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,这些取代基任选进一步具有取代基。其中,即便是除这些取代基之外的取代基,通过进一步导入适当的取代基也能够提高安全性,因此,不限定于这些取代基。

[0157] 作为卤素原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子,优选为氟原子、氯原子和溴原子,更优选为氟原子。

[0158] 作为烷基、烯基和炔基,可以为直链状,可以为支链状,可以为环状(脂肪族环基)。这些基团的碳原子数优选为1~20,更优选为1~12,进一步优选为1~6。作为烷基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基(tert-butyl group)、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,可列举出例如乙烯基、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,可列举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、异丙炔基、1-丁炔基、异丁炔基等。

[0159] 作为烷基磺酰基、烷硫基、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、二烷氧基甲硅烷基和三烷氧基甲硅烷基中的烷基部分,可列举出与前述烷基相同的基团。例如,作为烷氧基,可列举出甲氧基、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,可列举出甲基氨基、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,可列举出二甲基氨基、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。

[0160] 作为芳基,可列举出例如苯基、萘基、茚基、联苯基等。优选为苯基。

[0161] 作为杂芳基,可列举出例如吡咯基、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;吲哚基、异吲哚基、吲唑基、喹嗪基、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。

[0162] 烷基、烯基、炔基、芳基和杂芳基可以为未取代基团,也可以1个以上的氢原子被取代基取代。作为取代基,可列举出例如卤素原子、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。

[0163] 荧光色素的吸收波长和荧光波长取决于周围的环境。因此,树脂中的荧光色素的吸收波长与其在溶液中相比有时短波长化,有时也长波长化。本发明所述的近红外荧光色素自身的吸收波长发生长波长化时,使得其在各种树脂之中极大吸收波长也处于近红外区域,故而优选。通过向分子内的适当位置导入供电子性基团和吸电子性基团来缩窄最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)之间的带隙,由此荧光色素的极大吸收波长可能够实现更长波长化。

[0164] 例如,在通式(I_1)所示的化合物之中,通过向R^a和R^b所形成的芳香环以及R^c和R^d所形成的芳香环中导入供电子性基团,向R^g中导入吸电子性基团,从而能够使该化合物的极大吸收波长和极大荧光波长实现更长波长化。同样地,在通式(I_3)所示的化合物之中,通过向R^h和R^i所形成的芳香环以及R^j和R^k所形成的芳香环中导入供电子性基团,在R^p和R^q为芳香环的情况下,通过向该芳香环中导入供电子性基团或者向R^r和R^s中导入吸电子性基团,从而能够使该化合物的极大吸收波长和极大荧光波长实现更长波长化。通过将这些设计加以组合,从而能够调整至目标波长。

[0165] 具有氮杂BODIPY骨架的通式(I_2)所示的化合物是即便R^a和R^b所形成的芳香环以及R^c和R^d所形成的芳香环未经取代也在较长波长处具有吸收的骨架。与通式(I_1)所示的化合物不同,在该骨架中,由于吡咯的桥联部分为氮原子,因此,无法向氮上导入取代基,但通过向吡咯部分(R^a和R^b所形成的芳香环以及R^c和R^d所形成的芳香环)导入供电子性基团,从而能够使该化合物的极大吸收波长和极大荧光波长实现更长波长化。同样地,在通式(I_4)所示的化合物的情况下,通过向吡咯部分(R^h和R^i所形成的芳香环以及R^j和R^k所形成的芳香环)导入供电子性基团,或者,在R^p和R^q为芳香环的情况下,通过向该芳香环导入供电子性基团,从而能够使该化合物的极大吸收波长和极大荧光波长实现更长波长化。

[0166] 因此,作为R^a和R^b所形成的芳香环、R^c和R^d所形成的芳香环、R^h和R^i所形成的芳香环、以及R^j和R^k所形成的芳香环所具有的取代基,在“不阻碍化合物的荧光的任意基团”之中,优选为对于该芳香环而言作为供电子性基团而发挥功能的基团。通过向该芳香环中导入供电子性基团,从而通式(I_1)、通式(I_2)、通式(I_3)或通式(I_4)所示的化合物的荧光变为更长波长侧。关于作为供电子性基团而发挥功能的基团,可列举出例如烷基;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,优选为碳原子数1~10的直链状或支链状的烷基。需要说明的是,烷基部分的碳原子数、支链的有无只要鉴于色素的各物性进行适当选择即可。从溶解性、相容性等观点出发,也存在碳原子数优选为6以上的情况、优选分枝的情况。作为R^a和R^b所形成的芳香环、R^c和R^d所形成的芳香环、R^h和R^i所形成的芳香环、以及R^j和R^k所形成的芳香环所具有的取代基,优选为C_{1-6}烷基、C_{1-6}烷氧基、芳基或杂芳基,更优选为甲基、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，进一步优选为甲基、乙基、甲氧基、苯基或对甲氧基苯基。由于BODIPY骨架的平面性高，因此，因π-π堆叠而使分子彼此容易聚集。通过向BODIPY骨架中导入具有大体积取代基的芳基、杂芳基，从而能够抑制分子聚集，能够提高本发明所述的树脂组合物的发光量子收率。

[0167] 在通式(I_1)或通式(I_2)中，R^a和R^b所形成的芳香环与R^c和R^d所形成的芳香环可以不同，也可以为相同种类。在通式(I_3)或通式(I_4)中，R^h和R^i所形成的芳香环与R^j和R^k所形成的芳香环可以不同，也可以为相同种类。作为本发明所述的近红外荧光色素，从存在在容易合成的基础上发光量子收率更高的倾向出发，R^a和R^b所形成的芳香环与R^c和R^d所形成的芳香环、或者R^h和R^i所形成的芳香环与R^j和R^k所形成的芳香环优选为相同种类。

[0168] 在通式(I_1)或通式(I_2)中，R^e和R^f相互独立地表示卤素原子或氧原子。R^e和R^f为卤素原子时，优选为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，更优选为氟原子或氯原子，从与硼原子具有牢固的键的方面出发，特别优选为氟原子。R^e和R^f为氟原子的化合物的耐热性高，因此，在高温下与树脂进行熔融混炼时是有利的。需要说明的是，作为通式(I_1)或通式(I_2)所示的化合物，即便R^e和R^f为包含能够与硼原子键合的原子的取代基而不是卤素原子或氧原子，也能够与本发明所述的近红外荧光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。

[0169] 在通式(I_1)或通式(I_2)中，R^e和R^f为氧原子时，R^e、与R^e键合的硼原子、R^a以及R^a所键合的氮原子任选一同形成环，R^f、与R^f键合的硼原子、R^c以及R^c所键合的氮原子任选一同形成环。换言之，在形成环结构的情况下，R^e、与R^e键合的硼原子、R^a以及R^a所键合的氮原子所形成的环同R^a和R^b所形成的芳香环发生缩合，R^f、与R^f键合的硼原子、R^c以及R^c所键合的氮原子所形成的环同R^c和R^d所形成的芳香环发生缩合。R^e等所形成的环和R^f等所形成的环优选为六元环。

[0170] 在通式(I_1)或通式(I_2)中，R^e为氧原子且未形成环时，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，可列举出C_{1-20}烷基、芳基、杂芳基、烷基羰基、芳基羰基或杂芳基羰基等。同样地，在通式(I_1)或通式(I_2)中，R^f为氧原子且未形成环时，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，可列举出C_{1-20}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和R^f均为具有取代基的氧原子时，R^e所具有的取代基与R^f所具有的取代基可以为相同种类，也可以为不同种类。

[0171] 在通式(I_1)或通式(I_2)中，R^e和R^f为氧原子时，R^e、R^f、以及与R^e和R^f键合的硼原子任选一同形成环。作为该环结构，可列举出例如R^e和R^f与相同的芳基环或杂芳基环连接的结构、R^e和R^f借助亚烷基进行了连接的结构。

[0172] 在通式(I_3)或通式(I_4)中，R^1、R^m、R^n和R^o相互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^1、R^m、R^n或R^o为卤素原子时，优选为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，更优选为氟原子或氯原子，从与硼原子具有牢固的键的方面出发，特别优选为氟原子。R^1、R^m、R^n和R^o为氟原子的化合物的耐热性高，因此，在高温下与树脂进行熔融混炼时是有利的。

[0173] 需要说明的是，在本申请发明和本申请说明书中，“C_{1-20}烷基”是指碳原子数1～20的烷基，“C_{1-20}烷氧基”是指碳原子数1～20的烷氧基。

[0174] R^1、R^m、R^n或R^o为C_{1-20}烷基时，作为该烷基，可以为直链状，可以为支链状，可以为环

状(脂肪族环基)。作为该烷基,可列举出例如甲基、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。

[0175] R^l、R^m、R^n或R^o为C_{1-20}烷氧基时,作为该烷氧基的烷基部分,可以为直链状,可以为支链状,可以为环状(脂肪族环基)。作为该烷氧基,可列举出甲氧基、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。

[0176] R^l、R^m、R^n或R^o为芳基时,作为该芳基,可列举出苯基、萘基、茚基、联苯基等。

[0177] R^l、R^m、R^n或R^o为杂芳基时,作为该杂芳基,可列举出吡咯基、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;吲哚基、异吲哚基、吲唑基、喹嗪基、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。

[0178] R^l、R^m、R^n或R^o所示的C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基和杂芳基可以为未取代的基团,也可以是1个以上的氢原子被取代基取代。作为取代基,可列举出例如卤素原子、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。

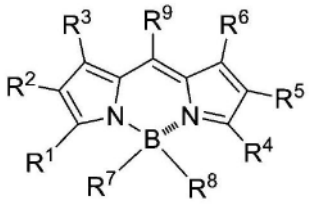
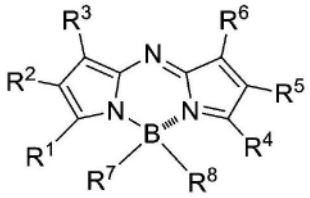
[0179] 作为通式(I_3)或通式(I_4)所示的化合物,R^l、R^m、R^n和R^o优选为卤素原子、未取代的芳基或具有取代基的芳基,优选为氟原子、氯原子、溴原子、未取代的苯基、或者被C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基取代的苯基,更优选为氟原子、氯原子、未取代的苯基、或者被C_{1-10}烷基或C_{1-10}烷氧基取代的苯基,特别优选为氟原子或未取代的苯基。

[0180] 在通式(I_3)或通式(I_4)中,R^p和R^q相互独立地表示氢原子、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和R^q所示的卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基和杂芳基,可列举出与前述通式(I_3)的R^l、R^m、R^n或R^o相同的基团。

[0181] 作为通式(I_3)或通式(I_4)所示的化合物,R^p和R^q优选为氢原子或芳基,优选为未取代的苯基、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,特别优选为未取代的苯基或者被C_{1-10}烷氧基取代的苯基。

[0182] 通式(I_1)中,R^g表示氢原子或吸电子性基团。另外,通式(I_3)中,R^r和R^s相互独立地表示氢原子或吸电子性基团。作为该吸电子性基团,可列举出例如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;亚砜基;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性基团作为取代基的芳基、杂芳基等。这些吸电子性基团之中,从极大荧光波长的长波长化的观点出发,优选为可作为强吸电子性基团而发挥功能的三氟甲基、硝基、氰基、苯基、磺酰基等。

[0183] 作为本发明所述的近红外荧光色素,优选为下述通式(I_1-0)或通式(I_2-0)所示的化合物。具有硼二吡咯甲烷骨架的化合物因极大荧光波长变为更长波长而优选,尤其是满足下述(p2)、(p3)、(q2)或(q3)且吡咯环与芳香环或杂芳香环进行缩合而得到的化合物的极大波长进一步变为长波长,因此,优选作为近红外荧光色素。

[0184]  (I_1-0)  (I_2-0)

[0185] 在通式(I_1-0)或通式(I_2-0)中,R^1、R^2和R^3满足下述(p1)~(p3)中的任一者。

[0186] (p1)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基;

[0187] (p2)R^1和R^2一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R^3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

[0188] (p3)R^2和R^3一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R^1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。

[0189] 在通式(I_1-0)或通式(I_2-0)中,R^4、R^5和R^6满足下述(q1)~(q3)中的任一者。

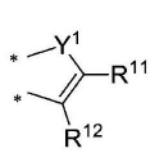
[0190] (q1)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基;

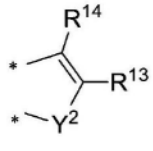
[0191] (q2)R^4和R^5一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R^6表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基;或者

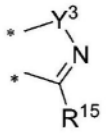
[0192] (q3)R^5和R^6一同形成芳香族五元环或芳香族六元环,R^4表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

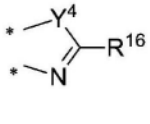
[0193] 作为前述(p1)~(p3)或(q1)~(q3)中的卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基和杂芳基,可以分别使用在R^a和R^b中作为"不阻碍化合物的荧光的任意基团"而例示出的基团。

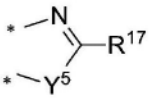
[0194] 在前述(p2)~(p3)或(q2)~(q3)中,作为R^1和R^2一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^4和R^5一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^2和R^3一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^5和R^6一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环,优选用下述通式(C-1)~(C-9)中任一者表示,更优选用下述通式(C-1)、(C-2)、或(C-9)中任一者表示。在下述通式(C-1)~(C-9)中,标有星号的部位是与通式(I_1-0)或通式(I_2-0)中的硼二吡咯甲烷骨架键合的部分。


(C-1)

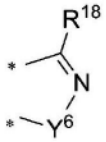

(C-2)

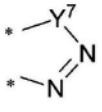

(C-3)

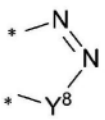

(C-4)

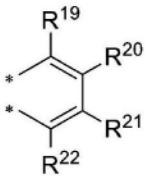

(C-5)

[0195]


(C-6)


(C-7)


(C-8)


(C-9)

[0196] 在前述通式(C-1)~(C-8)中,Y^1~Y^8相互独立地表示硫原子、氧原子、氮原子或磷原子。作为该Y^1~Y^8,相互独立地优选为硫原子、氧原子或氮原子,相互独立地更优选为硫原子或氧原子。

[0197] 在前述通式(C-1)~(C-9)中,R^{11}~R^{22}相互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”,可以使用在R^a和R^b的“不阻碍化合物的荧光的任意基团”中例示出的基团。作为R^{11}～R^{22},相互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,更优选为氢原子、(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、噻吩基或呋喃基,进一步优选为氢原子、(未取代的)苯基或对甲氧基苯基。从能够提高供电子性和利用大体积取代基来抑制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。

[0198] 作为通式(I_1-0)或通式(I_2-0)的化合物,R^1与R^4、R^2与R^5、以及R^3与R^6可以彼此不同,优选为同种的基团。换言之,在R^1、R^2和R^3满足前述(p1)的情况下,R^4、R^5和R^6优选满足前述(q1),在R^1、R^2和R^3满足前述(p2)的情况下,R^4、R^5和R^6优选满足前述(q2),在R^1、R^2和R^3满足前述(p3)的情况下,R^4、R^5和R^6优选满足前述(q3)。

[0199] 作为通式(I_1-0)或通式(I_2-0)的化合物,优选的是:R^1和R^2形成环,R^4和R^5形成环;或者,R^2和R^3形成环,R^5和R^6形成环。即优选的是:R^1、R^2和R^3满足前述(p2)或(p3),R^4、R^5和R^6满足前述(q2)或(q3)。这是因为:通过使硼二吡咯甲烷骨架上进一步缩合有芳香环或杂芳香环,从而极大荧光波长变为更长波长侧。

[0200] 在通式(I_1-0)或通式(I_2-0)中,R^7和R^8表示卤素原子或氧原子。R^7和R^8为氧原子时,R^7、与R^7键合的硼原子、硼原子所键合的氮原子、R^1、以及与R^1键合的碳原子任选一同形成环,R^8、与R^8键合的硼原子、硼原子所键合的氮原子、R^4、以及与R^4键合的碳原子任选一同形成环。换言之,R^7和硼原子和R^1等所形成的环与R^8和硼原子和R^4等所形成的环均与硼二吡咯甲烷骨架进行缩合。R^7和硼原子和R^1等所形成的环以及R^8和硼原子和R^4等所形成的环优选为六元环。

[0201] 在通式(I_1-0)或通式(I_2-0)中,R^7为氧原子且未形成环时,R^7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,可列举出C_{1-20}烷基、芳基或杂芳基等。同样地,在通式(I_1-0)或通式(I_2-0)中,R^8为氧原子且未形成环时,R^8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,可列举出C_{1-20}烷基、芳基或杂芳基等。需要说明的是,R^7和R^8均为具有取代基的氧原子时,R^7所具有的取代基与R^8所具有的取代基可以为相同种类,也可以为不同种类。

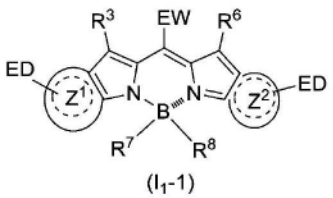
[0202] 通式(I_1-0)中,R^9表示氢原子或吸电子性基团。作为吸电子性基团,可列举出与前述R^g中列举的基团相同的基团。其中,从极大荧光波长的长波长化的观点出发,优选为可作为强吸电子性基团而发挥功能的氟烷基、硝基、氰基、芳基、磺酰基,更优选为三氟甲基、硝基、氰基、苯基、磺酰基等,从对于生物体的安全性的观点出发,进一步优选为三氟甲基、氰基、苯基、磺酰基。但不限定于这些取代基。

[0203] 作为本发明所述的近红外荧光色素,在通式(I_1-0)或通式(I_2-0)所示的化合物之中,优选的是:R^1和R^2一同形成上述通式(C-1)所示的环之中的R^{11}和R^{12}中任一者为氢原子且剩余一者为1～3个氢原子任选被卤素原子、C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基取代的苯基、噻吩基或呋喃基的环,R^4和R^5一同形成与R^1和R^2所形成的环种类相同的环,R^3和R^6为氢原子,R^7和R^8为卤素原子的化合物;R^1和R^2一同形成上述通式(C-2)所示的环之中的R^{13}和R^{14}中任一者为氢原子且剩余一者为1～3个氢原子任选被卤素原子、C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基取代的苯基、噻吩基或呋喃基的环,R^4和R^5一同形成与R^1和R^2所形成的环种类相同的环,R^3和R^6为氢原子,R^7和R^8

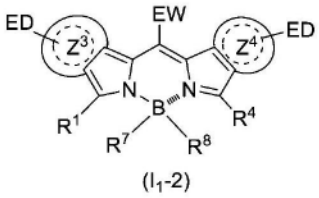
为卤素原子的化合物;R^2和R^3一同形成上述通式(C-1)所示的环之中的R^{11}和R^{12}中任一者为氢原子且剩余一者为1～3个氢原子任选被卤素原子、C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基取代的苯基、噻吩基或呋喃基的环,R^5和R^6一同形成与R^2和R^3所形成的环种类相同的环,R^1和R^4为氢原子,R^7和R^8为卤素原子的化合物;R^2和R^3一同形成下述通式(C-2)所示的环之中的R^{13}和R^{14}中任一者为氢原子且剩余一者为1～3个氢原子任选被卤素原子、C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基取代的苯基、噻吩基或呋喃基的环,R^5和R^6一同形成与R^2和R^3所形成的环种类相同的环,R^1和R^4为氢原子,R^7和R^8为卤素原子的化合物;R^2和R^3一同形成下述通式(C-9)所示的环之中的R^{19}～R^{22}之中的任1个为1～3个氢原子任选被卤素原子、C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基取代的苯基、噻吩基或呋喃基且剩余3个为氢原子的环,R^5和R^6一同形成与R^2和R^3所形成的环种类相同的环,R^1和R^4为氢原子、任选被卤素原子、C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基取代的苯基、噻吩基或呋喃基,R^7和R^8为卤素原子的化合物。这些化合物为通式(I_1-0)所示的化合物时,R^9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。

[0204] 作为本发明所述的近红外荧光色素的优选化合物,可列举出下述通式(I_1-1)、(I_1-2)、(I_1-3)、(I_2-1)、(I_2-2)、(I_2-3)。在下述通式(I_1-1)等中,R^1、R^3、R^4和R^6～R^8与上述的含义相同,ED表示供电子性基团,EW表示吸电子性基团,Z^1～Z^4环各自独立地表示五元环或六元环的芳基、或者五元环或六元环的杂芳基。

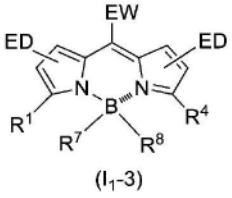
[0205]



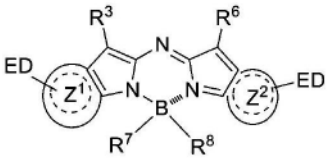
(I_1-1)



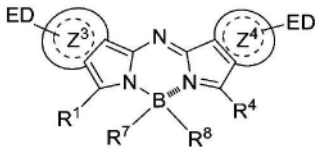
(I_1-2)



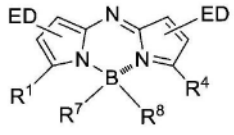
(I_1-3)



(I_2-1)



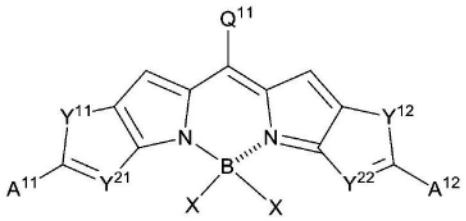
(I_2-2)



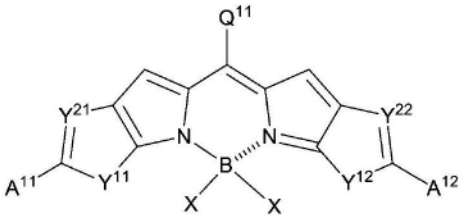
(I_2-3)

[0206] 作为下述通式(I_1-1),优选为下述通式(I_1-1-1)～(I_1-1-6)所示的化合物,作为下述通式(I_1-2),优选为下述通式(I_1-2-1)～(I_1-2-12)所示的化合物,作为下述通式(I_2-1),优选为下述通式(I_2-1-1)～(I_2-1-6)所示的化合物,作为下述通式(I_2-2),优选为下述通式(I_2-2-1)～(I_2-2-12)所示的化合物。

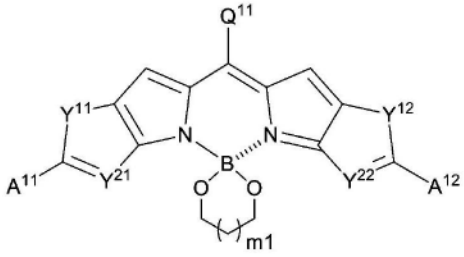
[0207]



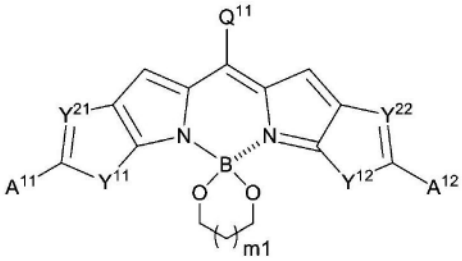
(I_1-1-1)



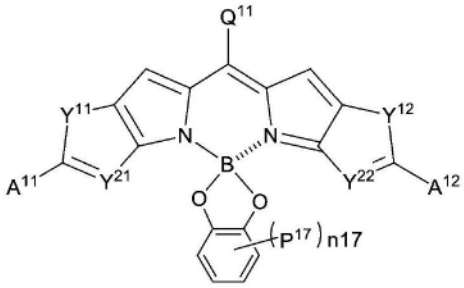
(I_1-1-2)



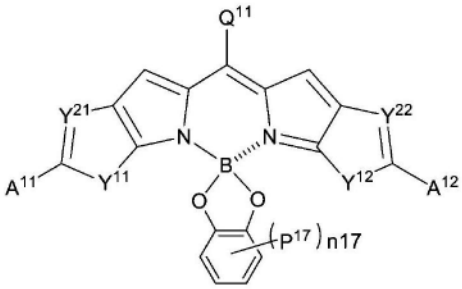
(I_1-1-3)



(I_1-1-4)

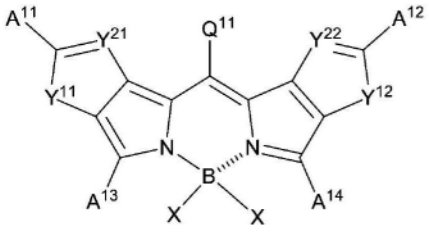


(I_1-1-5)

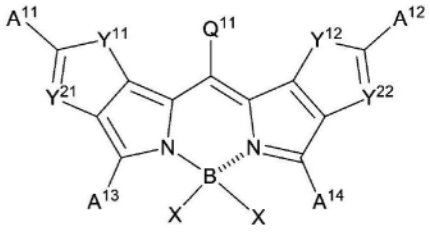


(I_1-1-6)

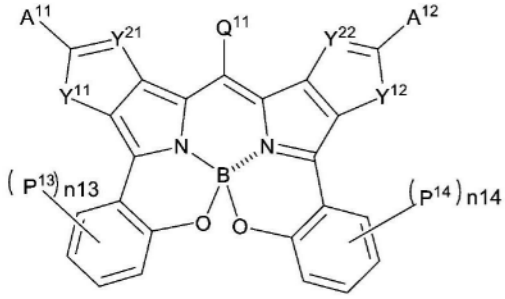
[0208]



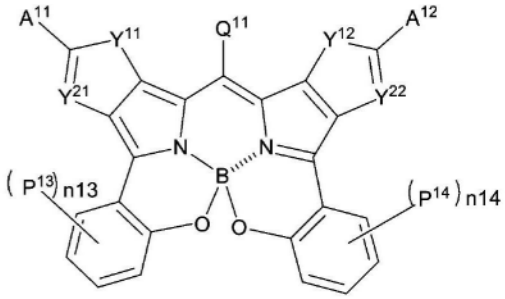
(I_1-2-1)



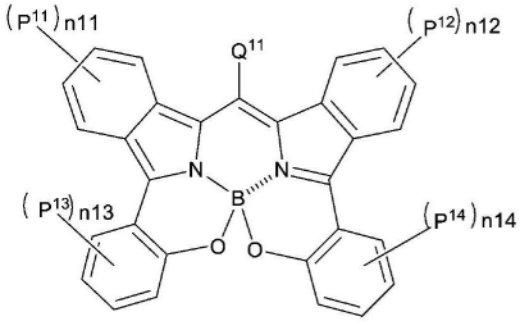
(I_1-2-2)



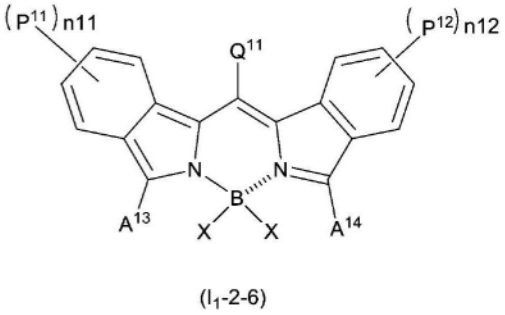
(I_1-2-3)



(I_1-2-4)

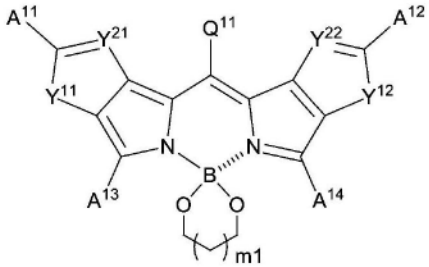


(I_1-2-5)

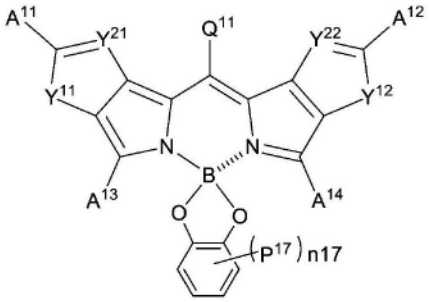


(I_1-2-6)

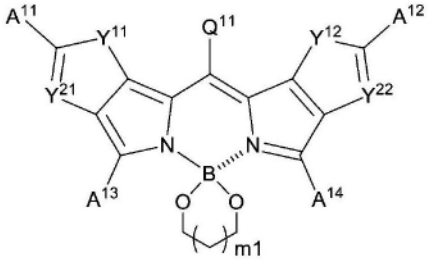
[0209]



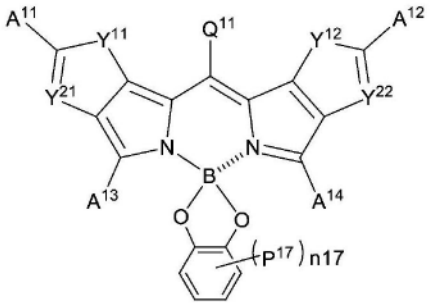
(I_1-2-7)



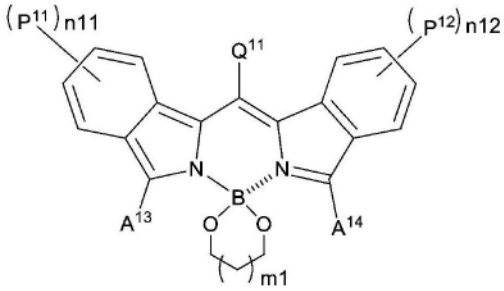
(I_1-2-8)



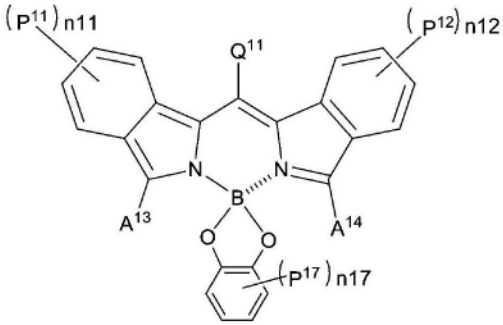
(I_1-2-9)



(I_1-2-10)

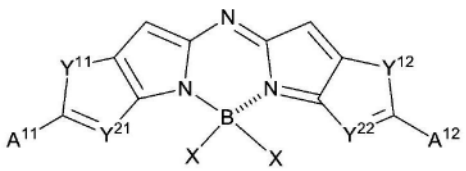


(I_1-2-11)

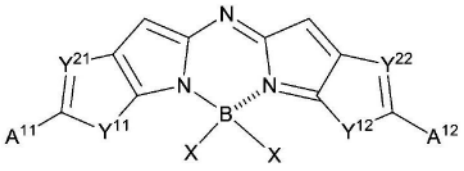


(I_1-2-12)

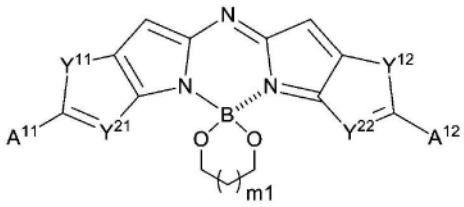
[0210]



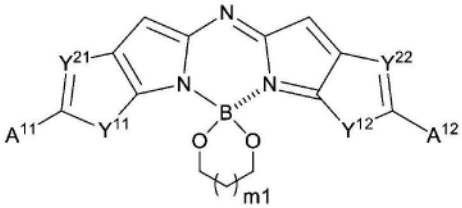
(I_2-1-1)



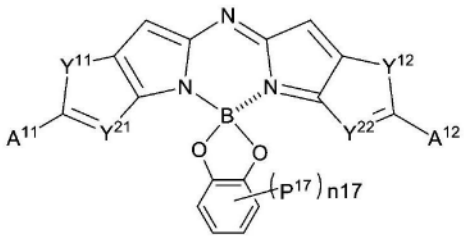
(I_2-1-2)



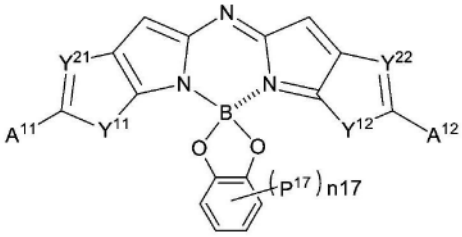
(I_2-1-3)



(I_2-1-4)

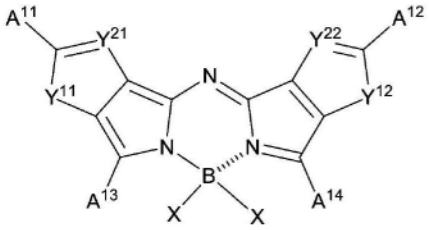


(I_2-1-5)

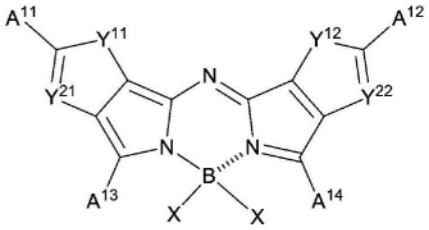


(I_2-1-6)

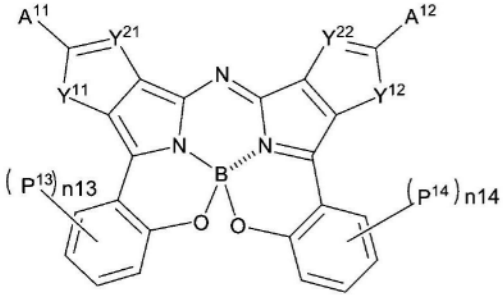
[0211]



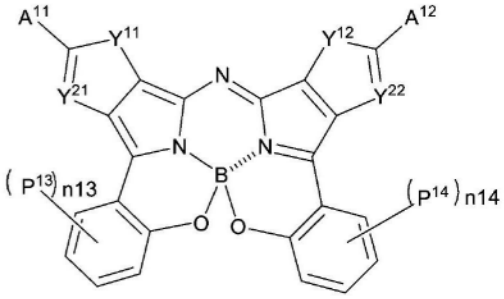
(I_2-2-1)



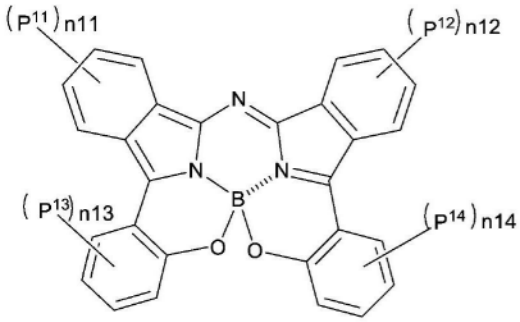
(I_2-2-2)



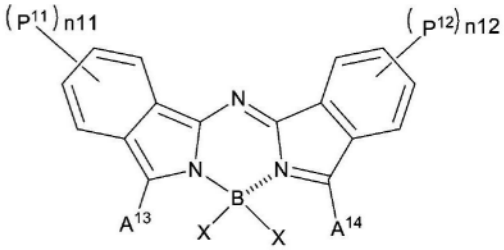
(I_2-2-3)



(I_2-2-4)

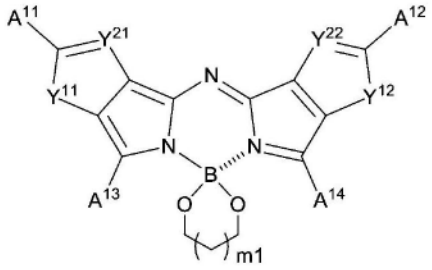


(I_2-2-5)

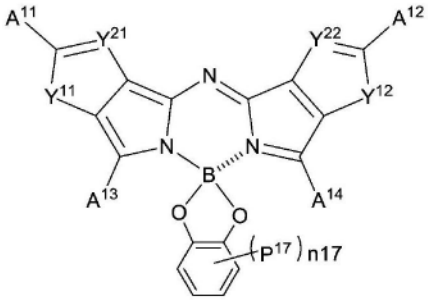


(I_2-2-6)

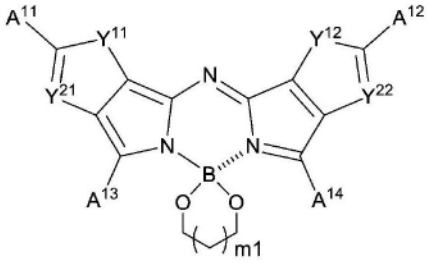
[0212]



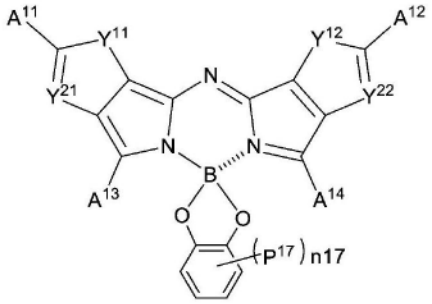
(I_2-2-7)



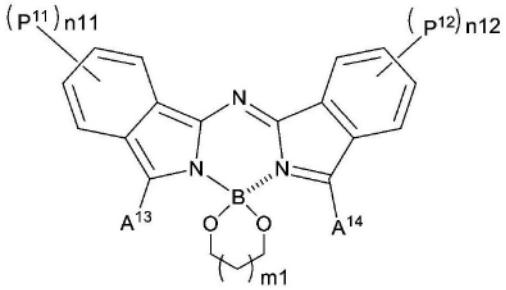
(I_2-2-8)



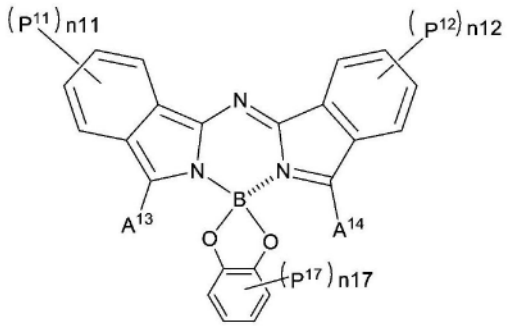
(I_2-2-9)



(I_2-2-10)



(I_2-2-11)



(I_2-2-12)

[0213] 通式(I_1-1-1)～(I_1-1-6)、(I_1-2-1)～(I_1-2-4)、(I_1-2-7)～(I_1-2-10)、(I_2-1-1)～(I_2-1-6)、(I_2-2-1)～(I_2-2-4)和(I_2-2-7)～(I_2-2-10)中,Y^{11}和Y^{12}相互独立地表示氧原子或硫原子,Y^{21}和Y^{22}相互独立地表示碳原子或氮原子。作为通式(I_1-1-1)等所示的化合物,Y^{11}和Y^{12}优选为相同种类的原子,Y^{21}和Y^{22}优选为相同种类的原子。

[0214] 通式(I_1-1-1)～(I_1-1-6)、(I_1-2-1)～(I_1-2-12)中,Q^{11}表示氢原子或吸电子性基团。作为吸电子性基团,可列举出与前述R^g中列举出的基团相同的基团。作为通式(I_1-1-1)等所示的化合物,优选为Q^{11}为三氟甲基、氰基、硝基或任选具有取代基的苯基的化合物,更优选为Q^{11}为三氟甲基或任选具有取代基的苯基的化合物。

[0215] 通式(I_1-1-1)～(I_1-1-2)、(I_1-2-1)～(I_1-2-2)、(I_1-2-6)、(I_2-1-1)～(I_2-1-2)和(I_2-2-1)～(I_2-2-2)、(I_2-2-6)中,X相互独立地表示卤素原子、C_{1-20}烷氧基、芳氧基或酰氧基。

[0216] 在X为C_{1-20}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,可以为环状(脂肪族环基)。作为该烷氧基,可列举出甲氧基、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。

[0217] 在X为芳氧基的情况下,作为该芳氧基,可列举出苯氧基、萘氧基、茚氧基、联苯氧

基等。

[0218] 在X为酰氧基的情况下,作为该酰氧基,优选为烷基羰氧基或芳基羰氧基。作为该烷基羰氧基,可列举出例如甲基羰氧基(乙酰氧基)、乙基羰氧基、丙基羰氧基、异丙基羰氧基、正丁基羰氧基、异丁基羰氧基、叔丁基羰氧基、戊基羰氧基、异戊基羰氧基、己基羰氧基、庚基羰氧基、辛基羰氧基、壬基羰氧基、癸基羰氧基、十一烷基羰氧基、十二烷基羰氧基等。作为该芳基羰氧基,可列举出例如苯基羰氧基(苯甲酰氧基)、萘基羰氧基、茚基羰氧基、联苯基羰氧基等。

[0219] 作为通式(I_1-1-1)~(I_1-1-2)、(I_1-2-1)~(I_1-2-2)、(I_1-2-6)、(I_2-1-1)~(I_2-1-2)、(I_2-2-1)~(I_2-2-2)和(I_2-2-6)中任一者所示的化合物,优选X均为卤素原子,特别优选X均为氟原子。

[0220] 通式(I_1-1-3)~(I_1-1-4)、(I_1-2-7)、(I_1-2-9)、(I_1-2-11)、(I_2-1-3)~(I_2-1-4)、(I_2-2-7)、(I_2-2-9)和(I_2-2-11)中,m1表示0或1。

[0221] 通式(I_1-1-5)~(I_1-1-6)、(I_1-2-3)~(I_1-2-6)、(I_1-2-8)、(I_1-2-10)~(I_1-2-12)、(I_2-1-5)~(I_2-1-6)、(I_2-2-3)~(I_1-2-6)、(I_2-2-8)和(I_2-2-10)~(I_2-2-12)中,P^{11}~P^{14}和P^{17}相互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^{11}~P^{14}中的C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、单烷基氨基或二烷基氨基,可分别列举出与前述R^g、(p1)~(p3)、(q1)~(q3)中列举的基团相同的基团。作为P^{11}~P^{14}和P^{17},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,从对于生物体的安全性的观点出发,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,这些取代基任选进一步具有取代基。其中,即便是除这些取代基之外的取代基,通过进一步导入适当的取代基也能够提高安全性,因此,不限定于这些取代基。

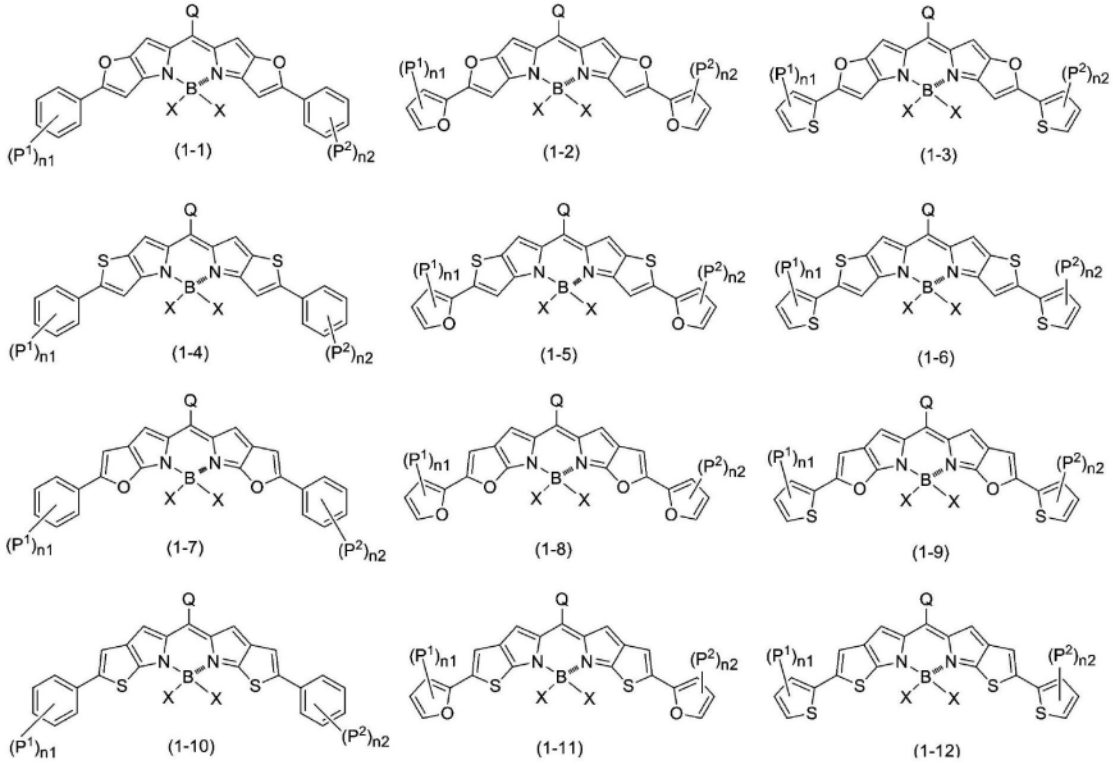
[0222] 通式(I_1-1-5)~(I_1-1-6)、(I_1-2-3)~(I_1-2-6)、(I_1-2-8)、(I_1-2-10)~(I_1-2-12)、(I_2-1-5)~(I_2-1-6)、(I_2-2-3)~(I_1-2-6)、(I_2-2-8)和(I_2-2-10)~(I_2-2-12)中,n11~n14和n17相互独立地表示0~3的整数。在一分子中存在多个P^{11}时(即n11为2或3时),多个P^{11}可以均为相同种类的官能团,也可以为不同种类的官能团。关于P^{12}~P^{14}和P^{17}也同样。

[0223] 通式(I_1-1-1)~(I_1-1-6)、(I_1-2-1)~(I_1-2-4)、(I_1-2-6)~(I_1-2-12)、(I_2-1-1)~(I_2-1-6)、(I_2-2-1)~(I_2-2-4)和(I_2-2-6)~(I_2-2-12)中,A^{11}~A^{14}相互独立地表示任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1~3个取代基的苯基,或者,任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1~3个取代基的杂芳基。作为该杂芳基,可列举出与前述通式(I_3)的R^l、R^m、R^n或R^o相同的基团,优选为噻吩基或呋喃基。作为该苯基或该杂芳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,可分别列举出与前述R^g、(p1)~(p3)、(q1)~(q3)中列举的基团相同的基团。作为A^{11}~A^{14},优选为未取代的苯基、具有1或2个C_{1-20}烷氧基作为取代基的苯基、或者杂芳基,更优选为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,进一步优选为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,更进一步优选为未取代的苯基或具有1个C_{1-6}烷氧基作为取代基的苯基。另外,作为通式(I_1-1-1)等所示的化合物,优选A^{11}~A^{14}均为相同种类的官能团。

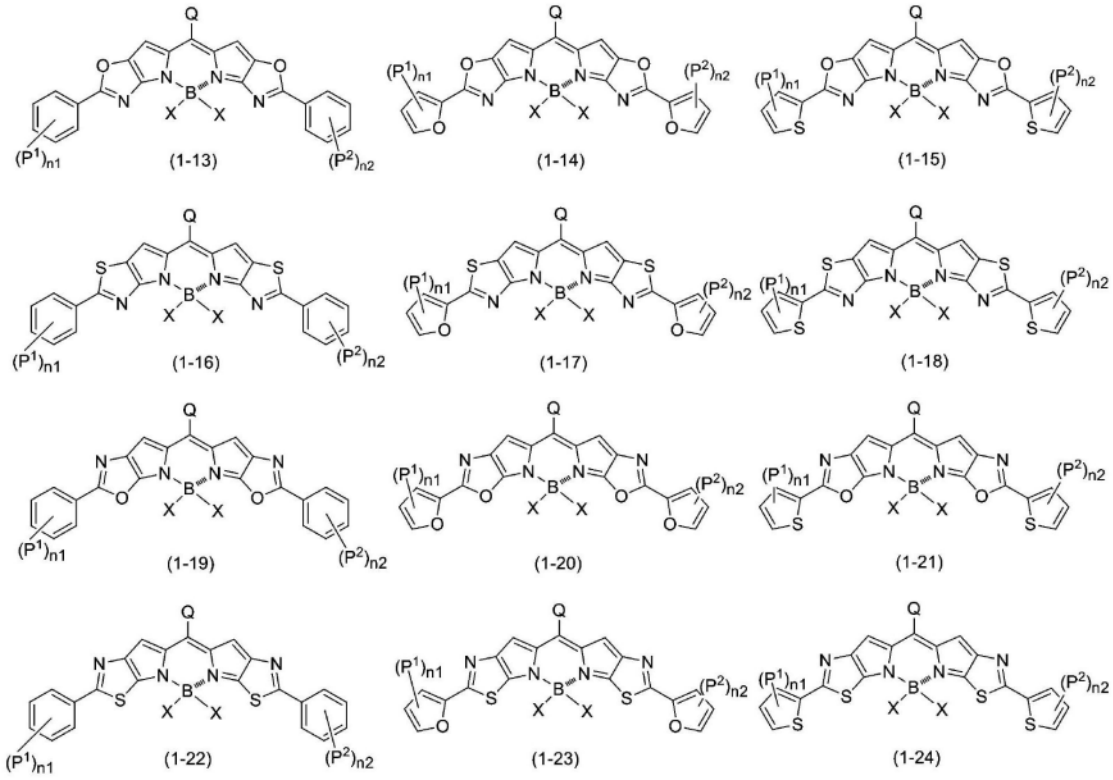
[0224] 作为本发明所述的近红外荧光色素,尤其是优选为下述通式(1-1)~(1-37)、(2-

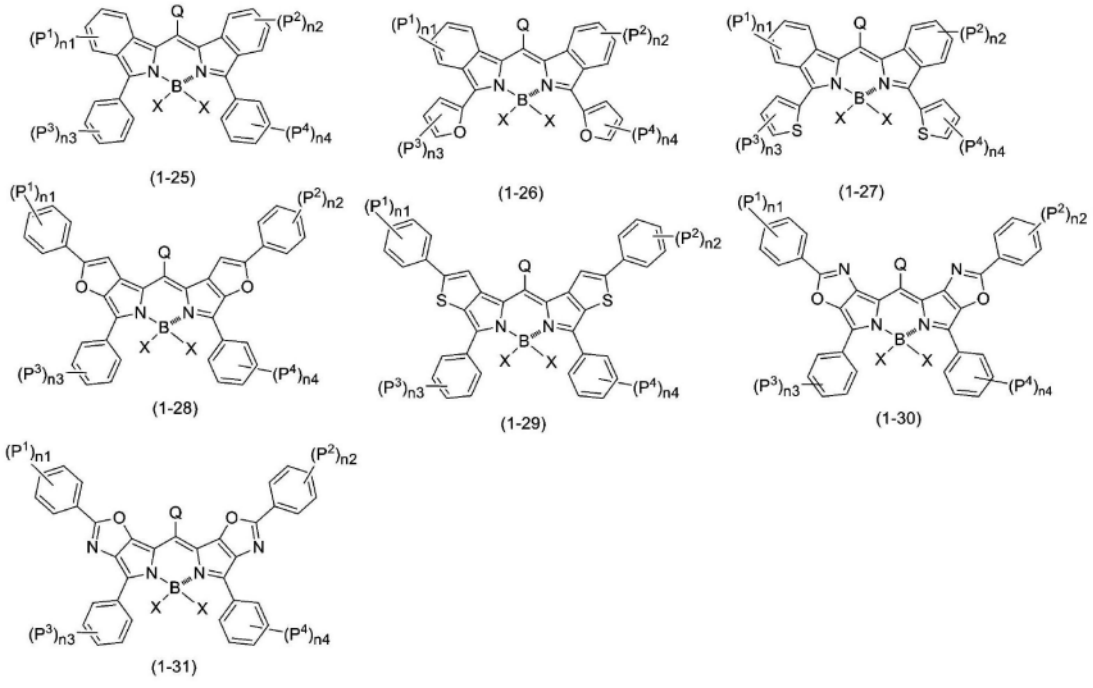
1)～(2-7)、(3-1)～(3-37)、(4-1)～(4-7)、(5-1)～(5-2)中任一者所示的化合物,更优选为下述通式(1-1)～(1-12)、(1-25)～(1-31)、(2-1)～(2-7)、(3-25)～(3-31)中任一者所示的化合物,进一步优选为下述通式(1-1)、(1-3)、(1-4)、(1-6)、(1-25)、(1-27)、(2-1)、(3-1)、(3-3)、(3-4)、(3-6)、(3-25)、(3-27)、(4-1)中任一者所示的化合物。

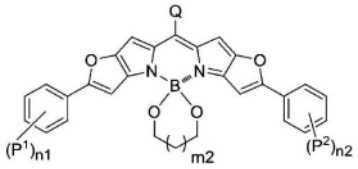
[0225]

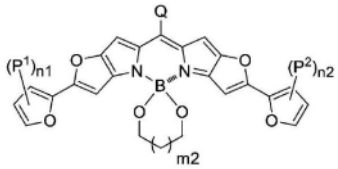


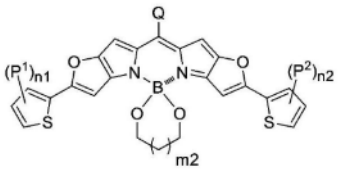
[0226]

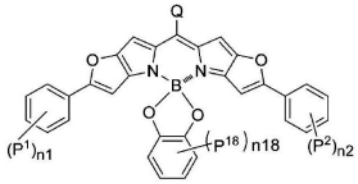

(1-13)
(1-14)
(1-15)
(1-16)
(1-17)
(1-18)
(1-19)
(1-20)
(1-21)
(1-22)
(1-23)
(1-24)

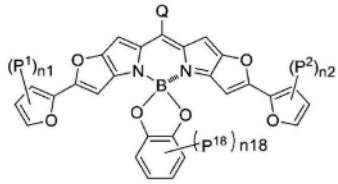

(1-25)
(1-26)
(1-27)
(1-28)
(1-29)
(1-30)
(1-31)

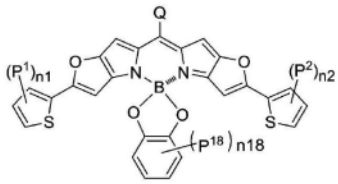

(1-32)


(1-33)

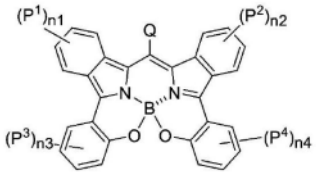

(1-34)

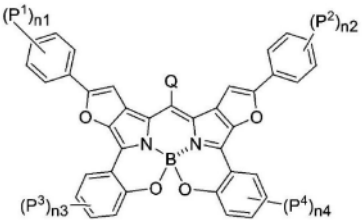

(1-35)

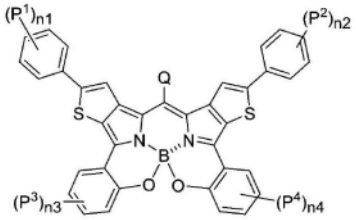

(1-36)

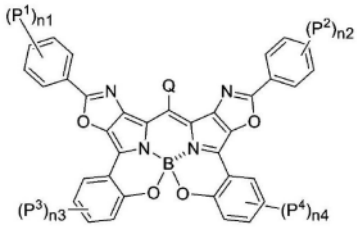

(1-37)

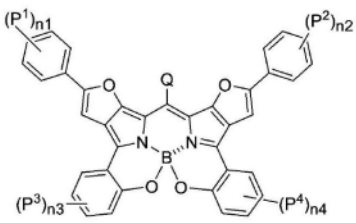
[0227]

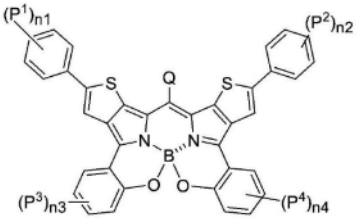

(2-1)

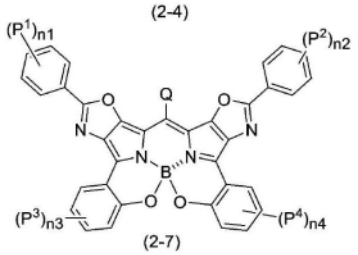

(2-2)

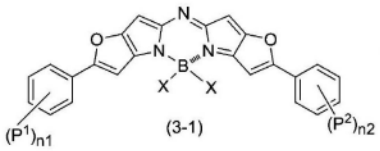

(2-3)

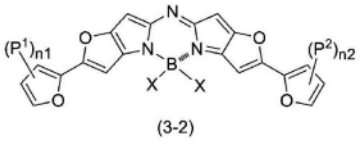

(2-4)

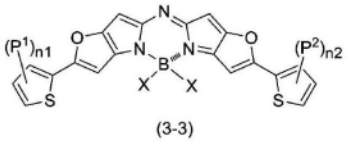

(2-5)

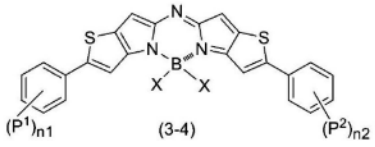

(2-6)

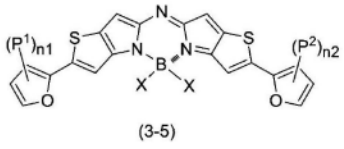

(2-7)

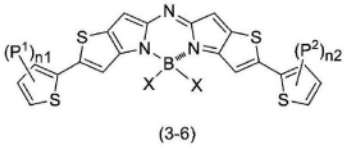

(3-1)

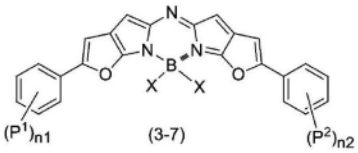

(3-2)

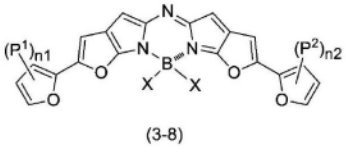

(3-3)

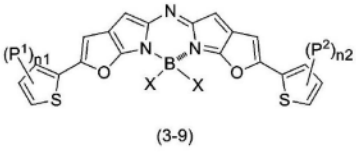

(3-4)

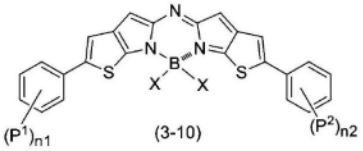

(3-5)

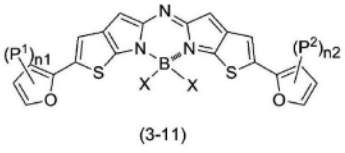

(3-6)

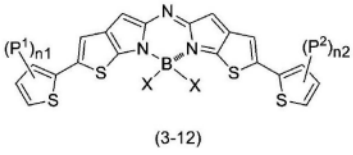

(3-7)


(3-8)

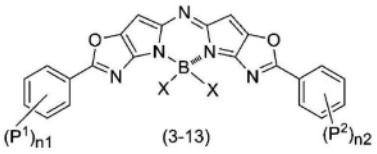

(3-9)

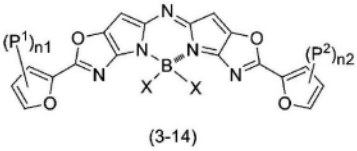

(3-10)

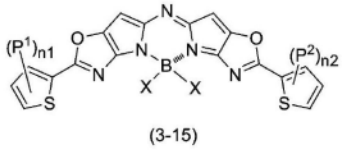

(3-11)

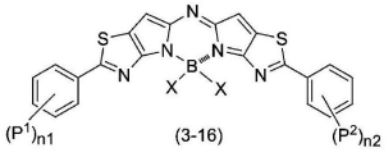

(3-12)

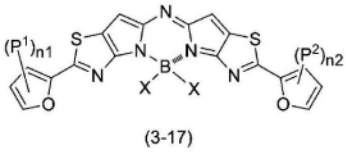
[0228]

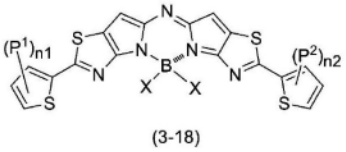

(3-13)

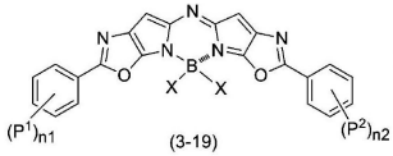

(3-14)

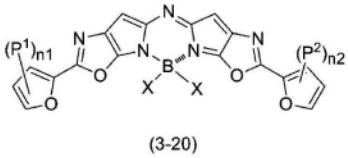

(3-15)

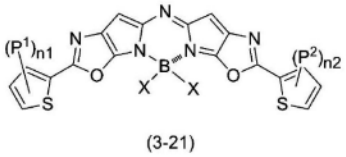

(3-16)

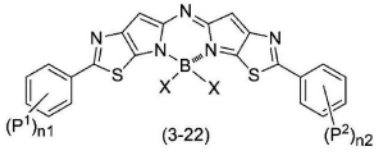

(3-17)

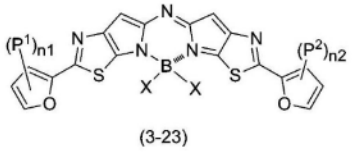

(3-18)

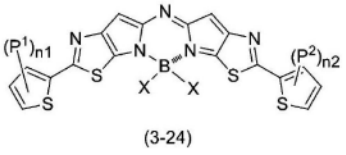

(3-19)


(3-20)

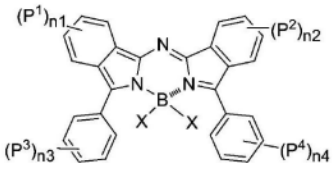

(3-21)


(3-22)

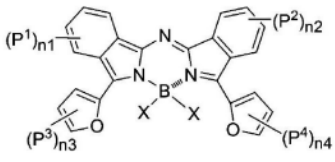

(3-23)


(3-24)

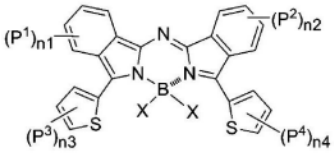
[0229]



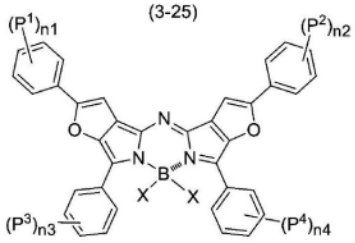
(3-25)



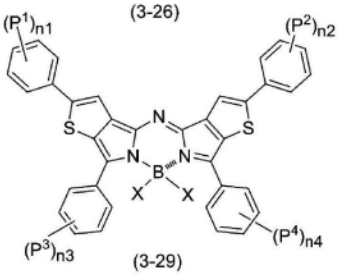
(3-26)



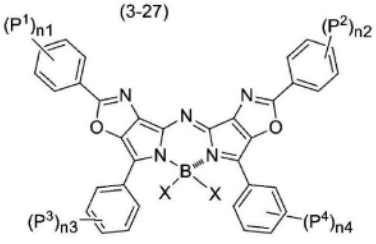
(3-27)



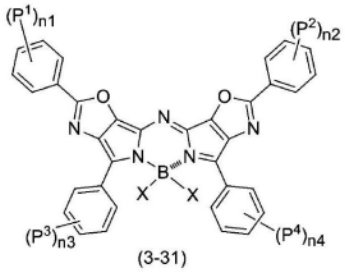
(3-28)



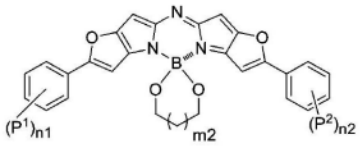
(3-29)



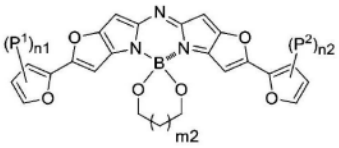
(3-30)



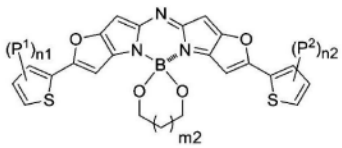
(3-31)



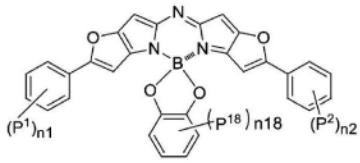
(3-32)



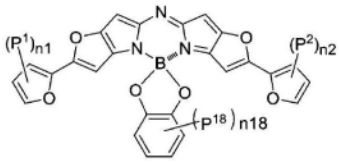
(3-33)



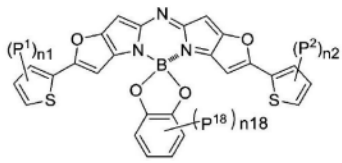
(3-34)



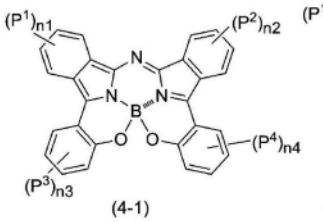
(3-35)

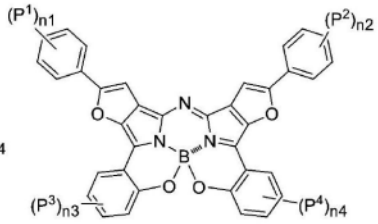


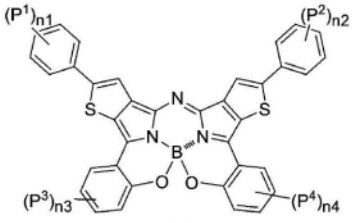
(3-36)

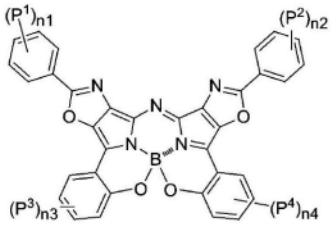


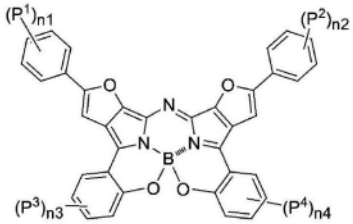
(3-37)

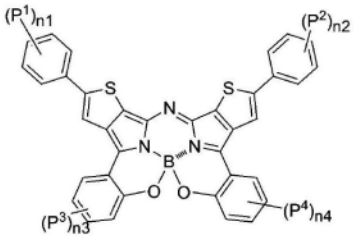

(4-1)


(4-2)

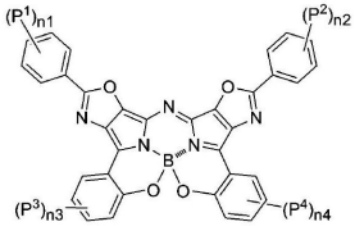

(4-3)

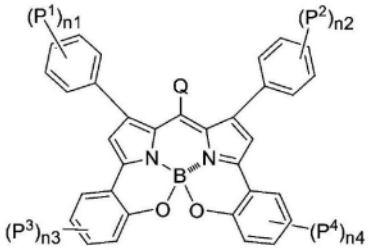

(4-4)

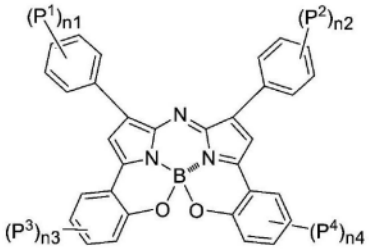

(4-5)


(4-6)

[0230]


(4-7)


(5-1)


(5-2)

[0231] 通式(1-1)～(1-37)、(2-1)～(2-7)、(3-1)～(3-37)、(4-1)～(4-7)、(5-1)～(5-2)中,P^1～P^4和P^{18}相互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^1～P^4中的C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、单烷基氨基或二烷基氨基,可分别列举出与前述R^g、(p1)～(p3)、(q1)～(q3)中列举的基团相同的基团。作为P^1～P^4和P^{18},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,从对于生物体的安全性的观点出发,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,这些取代基任选进一步具有取代基。其中,即便是除这些取代基之外的取代基,通过进一步导入适当的取代基也能够提高安全性,因此,不限定于这些取代基。

[0232] 通式(1-1)～(1-37)、(2-1)～(2-7)、(3-1)～(3-37)、(4-1)～(4-7))、(5-1)～(5-2)中,n1～n4和n18相互独立地表示0～3的整数。在一分子中存在多个P^1时(即n1为2或3时),多个P^1可以均为相同种类的官能团,也可以为不同种类的官能团。关于P^2～P^4和P^{18}也相同。

[0233] 通式(1-1)～(1-37)、(2-1)～(2-7)和(5-1)中,Q表示三氟甲基、氰基、硝基或任选

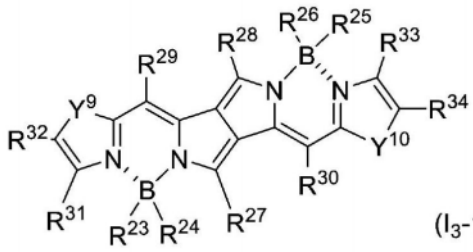
具有取代基的苯基,优选为三氟甲基或任选具有取代基的苯基,更优选为三氟甲基或未取代的苯基。作为苯基任选具有的取代基,可列举出卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基等。

[0234] 通式(1-1)~(1-31)和(3-1)~(3-31)中,X与通式(I_1-1-1)等中相同。作为通式(1-1)等所示的化合物,X优选为卤素原子,特别优选为氟原子。

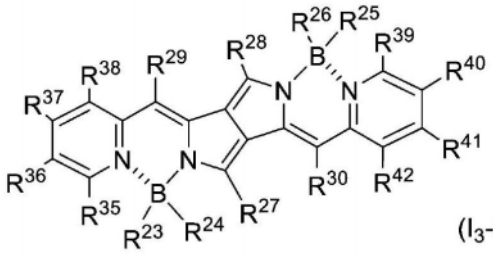
[0235] 通式(1-32)~(1-34)和(3-32)~(3-34)中,m2为0或1。作为通式(1-32)等所示的化合物,m2优选为1。

[0236] 作为通式(1-1)~(1-37)、(2-1)~(2-7)、(5-1)所示的化合物,优选的是:P^1~P^4和P^{18}相互独立地为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,n1~n4和n18相互独立地为0~2,Q为三氟甲基或苯基。同样地,作为通式(3-1)~(3-37)、(4-1)~(4-7)、(5-2)所示的化合物,优选的是:P^1~P^4和P^{18}相互独立地为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,n1~n4和n18相互独立地为0~2。

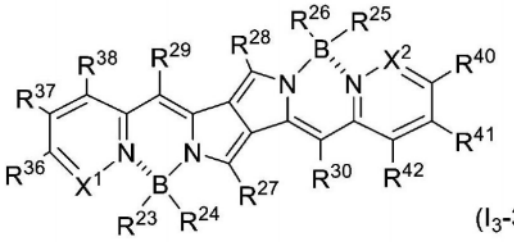
[0237] 作为本发明所述的近红外荧光色素,下述通式(I_3-1)~(I_3-6)中任一者所示的化合物或通式(I_4-1)~(I_4-6)中任一者所示的化合物从极大荧光波长为更长波长的方面出发也是优选的。



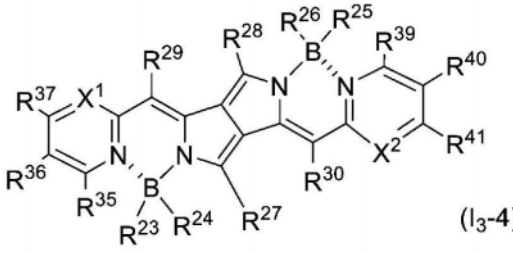
(I3-1)



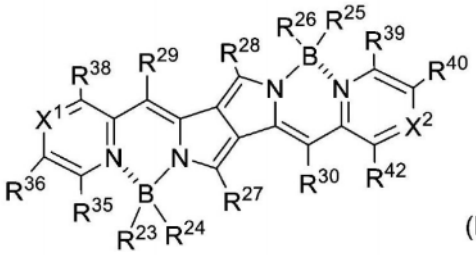
(I3-2)



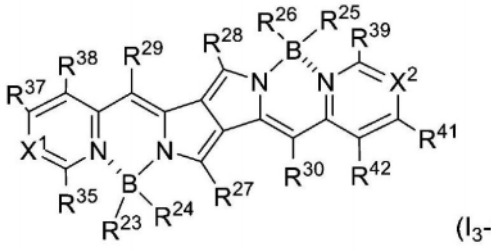
(I3-3)



(I3-4)

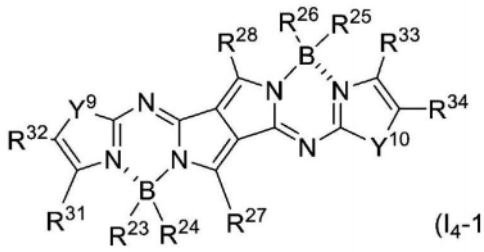


(I3-5)

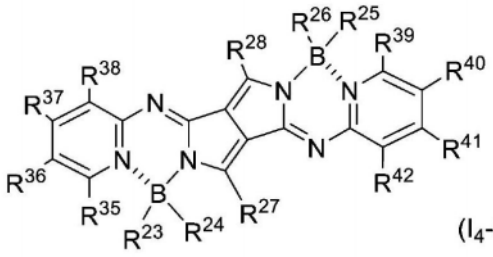


(I3-6)

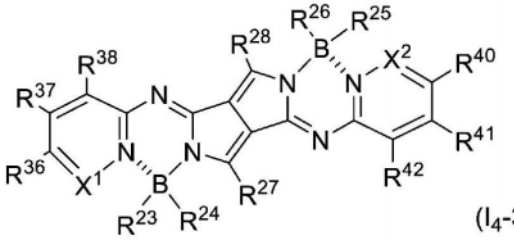
[0238]



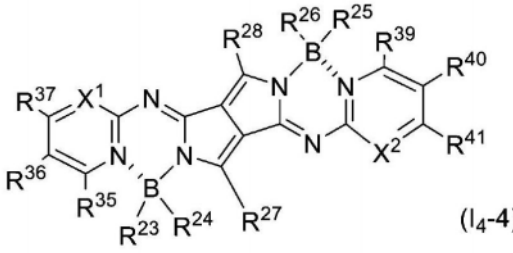
(I4-1)



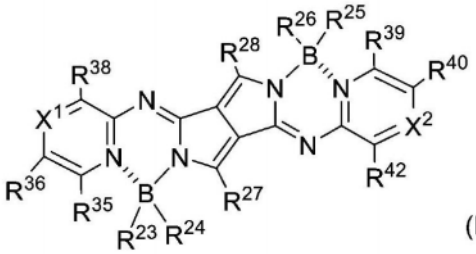
(I4-2)



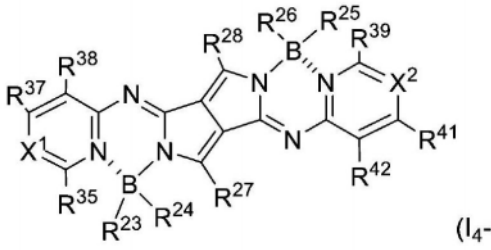
(I4-3)



(I4-4)



(I4-5)



(I4-6)

[0239] 通式(I3-1)～(I3-6)和通式(I4-1)～(I4-6)中,R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}相互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、芳基和杂芳基,可列举出与前述通式(I3)的R^1、R^m、R^n或R^o相同的基团。作

为通式(I_3-1)～(I_3-6)中任一者所示的化合物或通式(I_4-1)～(I_4-6)中任一者所示的化合物,从化合物的热稳定性高的方面出发,优选R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}为卤素原子、未取代的芳基或具有取代基的芳基,具体而言,优选为氟原子、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,更优选为氟原子、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,从能够得到兼具高发光效率和热稳定性的化合物的方面出发,特别优选为氟原子或未取代的苯基。

[0240] 在通式(I_3-1)～(I_3-6)和通式(I_4-1)～(I_4-6)中,R^{27}和R^{28}相互独立地表示氢原子、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、芳基和杂芳基,可列举出与前述通式(I_3)的R^p或R^q相同的基团。作为通式(I_3-1)～(I_3-6)中任一者所示的化合物或通式(I_4-1)～(I_4-6)中任一者所示的化合物,R^{27}和R^{28}优选为氢原子或芳基,从能够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,从能够得到发光效率高且在树脂中的相容性也优异的化合物的方面出发,特别优选为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-10}烷氧基取代的苯基。

[0241] 通式(I_3-1)～(I_3-6)中,R^{29}和R^{30}相互独立地表示氢原子或吸电子性基团。作为R^{29}或R^{30}所表示的吸电子性基团,可列举出与前述通式(I_3)的R^r或R^s相同的基团。作为通式(I_3-1)～(I_3-6)中任一者所示的化合物,从能够得到荧光波长发生长波长化、高发光效率的化合物的方面出发,R^{29}和R^{30}优选为能够作为强吸电子性基团而发挥功能的氟烷基、硝基、氰基、芳基,优选为三氟甲基、硝基、氰基或任选具有取代基的苯基,从能够得到发光效率高且在树脂中的相容性也优异的化合物的方面出发,更优选为三氟甲基或氰基。

[0242] 在通式(I_3-1)和通式(I_4-1)中,Y^9和Y^{10}相互独立地表示硫原子、氧原子、氮原子或磷原子。作为通式(I_3-1)或通式(I_4-1)所示的化合物,从能够得到高发光效率的化合物的方面出发,Y^9和Y^{10}相互独立地优选为硫原子、氧原子或氮原子,相互独立地更优选为硫原子或氧原子,从能够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。

[0243] 在通式(I_3-3)～(I_3-6)和通式(I_4-3)～(I_4-6)中,X^1和X^2相互独立地表示氮原子或磷原子。作为通式(I_3-3)～(I_3-6)或通式(I_4-3)～(I_4-6)所示的化合物,从能够得到高发光效率的化合物的方面出发,X^1和X^2优选均为氮原子或磷原子,从能够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。

[0244] 在通式(I_3-1)和通式(I_4-1)中,R^{31}和R^{32}满足下述(p4)或(p5)。

[0245] (p4)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0246] (p5)R^{31}和R^{32}一同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。

[0247] 在通式(I_3-1)和通式(I_4-1)中,R^{33}和R^{34}满足下述(q4)或(q5)。

[0248] (q4)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基;或者

[0249] (q5)R^{33}和R^{34}一同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。

[0250] 在通式(I_3-2)～(I_3-6)和通式(I_4-2)～(I_4-6)中,R^{35}、R^{36}、R^{37}和R^{38}满足下述(p6)～(p9)中的任一者。

[0251] (p6)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0252] (p7)R^{35}和R^{36}一同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}和R^{38}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0253] (p8)R^{36}和R^{37}一同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}和R^{38}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0254] (p9)R^{37}和R^{38}一同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}和R^{36}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0255] 在通式(I_3-2)～(I_3-6)和通式(I_4-2)～(I_4-6)中,R^{39}、R^{40}、R^{41}和R^{42}满足下述(q6)～(q9)中的任一者。

[0256] (q6)相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0257] (q7)R^{39}和R^{40}一同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}和R^{42}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0258] (q8)R^{40}和R^{41}一同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}和R^{42}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0259] (q9)R^{41}和R^{42}一同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}和R^{40}相互独立地表示氢原子、卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基或杂芳基。

[0260] 作为前述(p4)、(p6)～(p9)和(q4)、(q6)～(q9)中的卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、芳基和杂芳基,可以分别使用在R^a和R^b中作为“不阻碍化合物的荧光的任意基团”而例示的基团。

[0261] 在前述(p5)、(p7)～(p9)、(q5)、(q7)～(q9)中,作为R^{31}和R^{32}一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^{33}和R^{34}一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^{35}和R^{36}一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^{36}和R^{37}一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^{37}和R^{38}一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^{39}和R^{40}一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^{40}和R^{41}一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环、R^{41}和R^{42}一同形成的芳香族五元环或芳香族六元环,优选为前述通式(C-1)～(C-9)中任一者所示的环,从能够得到高热稳定性的化合物的方面出发,更优选为前述通式(C-9)所示的环。

[0262] 作为前述(I_3-1)所示的化合物,优选的是:R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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}和R^{30}均为三氟甲基、硝基、氰基或苯基;Y^9和Y^{10}均为硫原子或氧原子;R^{31}和R^{32}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{31}和R^{32}一同形成任选具有取代基的苯基;R^{33}和R^{34}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{33}和R^{34}一同形成任选具

有取代基的苯基的化合物,R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基;R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基;R^{29}和R^{30}均为三氟甲基、硝基或氰基;Y^{9}和Y^{10}均为硫原子或氧原子;R^{31}和R^{32}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{31}和R^{32}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基;R^{33}和R^{34}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{33}和R^{34}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基的化合物的发光效率高、对于树脂的相容性优异,故而更加优选。

[0263] 作为前述(I_3-2)所示的化合物,优选的是:R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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}和R^{30}均为三氟甲基、硝基、氰基或苯基;R^{35}、R^{36}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{35}和R^{36}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{36}和R^{37}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{35}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{35}和R^{36}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基;R^{39}、R^{40}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{39}和R^{40}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{40}和R^{41}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{39}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{39}和R^{40}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物,R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基;R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基;R^{29}和R^{30}均为三氟甲基、硝基或氰基;R^{35}、R^{36}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{35}和R^{36}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{36}和R^{37}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{35}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{35}和R^{36}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基;R^{39}、R^{40}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{39}和R^{40}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{40}和R^{41}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{39}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{39}和R^{40}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高,对于树脂的相容性优异,故而更加优选。

[0264] 作为前述(I_3-3)所示的化合物,优选的是:R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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}和R^{30}均为三氟甲基、硝基、氰基或苯基;X^{1}和X^{2}均为氮原子;R^{36}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{36}和R^{37}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{38}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{36}为氢原子或C_{1-20}烷基;R^{40}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{40}和R^{41}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{42}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{40}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物,R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基;R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基;R^{29}和R^{30}均为三氟甲基、硝基或氰基;X^{1}和X^{2}均为氮原子;R^{36}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{36}和R^{37}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{38}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{36}为氢原子或C_{1-20}烷基;R^{40}、R^{41}和R^{42}相互独立

地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{40}和R^{41}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{42}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{40}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高，对于树脂的相容性优异，故而更加优选。

[0265] 作为前述(I_3-4)所示的化合物，优选的是：R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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}和R^{30}均为三氟甲基、硝基、氰基或苯基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{36}和R^{37}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{35}和R^{36}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{37}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{36}和R^{37}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{35}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{40}和R^{41}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{39}和R^{40}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{41}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{40}和R^{41}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{39}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物，R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基；R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基；R^{29}和R^{30}均为三氟甲基、硝基或氰基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{36}和R^{37}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{35}和R^{36}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{37}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{36}和R^{37}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{35}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{40}和R^{41}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{39}和R^{40}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{41}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{40}和R^{41}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{39}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高，对于树脂的相容性优异，故而更加优选。

[0266] 作为前述(I_3-5)所示的化合物，优选的是：R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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}和R^{30}均为三氟甲基、硝基、氰基或苯基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{36}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{35}和R^{36}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{38}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{40}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{39}和R^{40}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{42}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物，R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基；R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基；R^{29}和R^{30}均为三氟甲基、硝基或氰基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{36}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{35}和R^{36}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{38}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{40}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{39}和R^{40}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{42}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高，对于树脂的相容性优异，故而更加优选。

[0267] 作为前述(I_3-6)所示的化合物，优选的是：R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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}和R^{30}均为三氟甲基、硝基、氰基或苯基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{35}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{39}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物，R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基；R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基；R^{29}和R^{30}均为三氟甲基、硝基或氰基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯

基,R^{35}为氢原子或C_{1-20}烷基;R^{39}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{39}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高,对于树脂的相容性优异,故而更加优选。

[0268] 作为前述(I_4-1)所示的化合物,优选的是:R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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;Y^9和Y^{10}均为硫原子或氧原子;R^{31}和R^{32}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{31}和R^{32}一同形成任选具有取代基的苯基;R^{33}和R^{34}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{33}和R^{34}一同形成任选具有取代基的苯基的化合物,R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基;R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基;Y^9和Y^{10}均为硫原子或氧原子;R^{31}和R^{32}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{31}和R^{32}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基;R^{33}和R^{34}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{33}和R^{34}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基的化合物的发光效率高,对于树脂的相容性优异,故而更加优选。

[0269] 作为前述(I_4-2)所示的化合物,优选的是:R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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^{35}、R^{36}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{35}和R^{36}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{36}和R^{37}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{35}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{35}和R^{36}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基;R^{39}、R^{40}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{39}和R^{40}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{40}和R^{41}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{39}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{39}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物,R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基;R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、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}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{35}和R^{36}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{36}和R^{37}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{35}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{35}和R^{36}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基;R^{39}、R^{40}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{39}和R^{40}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{40}和R^{41}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{39}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基,R^{39}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高,对于树脂的相容性优异,故而更加优选。

[0270] 作为前述(I_4-3)所示的化合物,优选的是:R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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和X^2均为氮原子;R^{36}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{36}和R^{37}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{38}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{36}为氢原子或C_{1-20}烷基;R^{40}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{40}和R^{41}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{42}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者

R^{41}和R^{42}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{40}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物，R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基；R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、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}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{36}和R^{37}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{38}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{36}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{40}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{40}和R^{41}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{42}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{40}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高，对于树脂的相容性优异，故而更加优选。

[0271] 作为前述(I_4-4)所示的化合物，优选的是：R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{36}和R^{37}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{35}和R^{36}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{37}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{36}和R^{37}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{35}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{40}和R^{41}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{39}和R^{40}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{41}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{40}和R^{41}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{39}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物，R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基；R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{36}和R^{37}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{35}和R^{36}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{37}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{36}和R^{37}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{35}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{40}和R^{41}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、R^{39}和R^{40}一同形成未取代的苯基或者被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{41}为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{40}和R^{41}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{39}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高，对于树脂的相容性优异，故而更加优选。

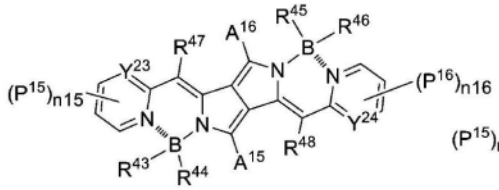
[0272] 作为前述(I_4-5)所示的化合物，优选的是：R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子、未取代的苯基、或者被C_{1-10}烷基或C_{1-10}烷氧基取代的苯基；R^{27}和R^{28}均为氢原子、未取代的苯基、或者被C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基取代的苯基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{36}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{35}和R^{36}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{38}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{40}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{39}和R^{40}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{42}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物，R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基；R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{36}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{35}和R^{36}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{38}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{40}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{39}和R^{40}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{42}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高，对于树脂的相容性优异，故而更加优选。

[0273] 作为前述(I_4-6)所示的化合物，优选的是：R^{23}、R^{24}、R^{25}和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}和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和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{35}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成任选具有取代基的苯基、R^{39}

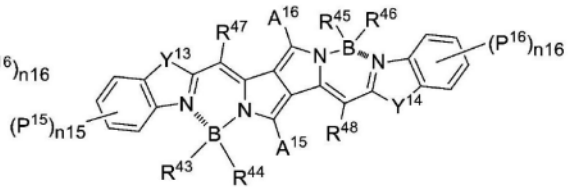
为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物，R^{23}、R^{24}、R^{25}和R^{26}均为卤素原子或未取代的苯基；R^{27}和R^{28}均为未取代的苯基、或者被直链状或支链状的C_{1-20}烷氧基取代的苯基；X^1和X^2均为氮原子；R^{35}、R^{37}和R^{38}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{37}和R^{38}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{35}为氢原子或C_{1-20}烷基；R^{39}、R^{41}和R^{42}相互独立地为氢原子或C_{1-20}烷基、或者R^{41}和R^{42}一同形成未取代的苯基或被C_{1-10}烷基取代的苯基，R^{39}为氢原子或C_{1-20}烷基的化合物的发光效率高，对于树脂的相容性优异，故而更加优选。

[0274] 作为前述(I_3-1)～(I_3-6)中任一者所示的化合物，优选为下述通式(I_3-7)～(I_3-9)中任一者所示的化合物，作为前述(I_4-1)～(I_4-6)中任一者所示的化合物，优选为下述通式(I_4-7)～(I_4-9)中任一者所示的化合物。

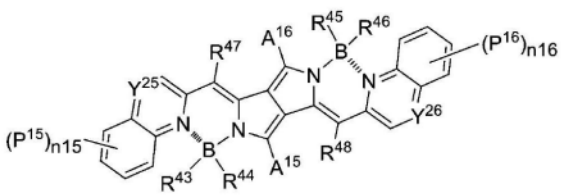
[0275]



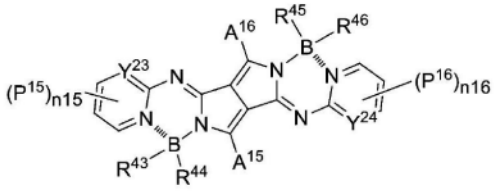
(I_3-7)



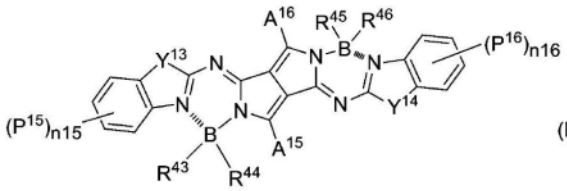
(I_3-8)



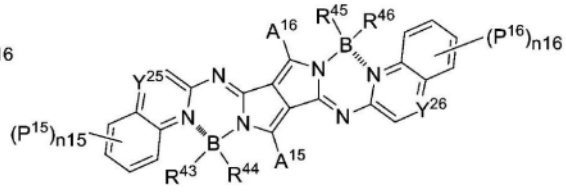
(I_3-9)



(I_4-7)



(I_4-8)



(I_4-9)

[0276] 通式(I_3-7)和(I_4-7)中，Y^{23}和Y^{24}相互独立地表示碳原子或氮原子。通式(I_3-7)等中，Y^{23}和Y^{24}优选为相同种类的原子。

[0277] 通式(I_3-8)和(I_4-8)中，Y^{13}和Y^{14}相互独立地表示氧原子或硫原子。通式(I_3-8)等中，Y^{13}和Y^{14}优选为相同种类的原子。

[0278] 通式(I_3-9)和(I_4-9)中，Y^{25}和Y^{26}相互独立地表示碳原子或氮原子。通式(I_3-9)等中，Y^{25}和Y^{26}优选为相同种类的原子。

[0279] 通式(I_3-7)～(I_3-9)中，R^{47}和R^{48}相互独立地表示氢原子或吸电子性基团，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(I_3-7)等中，R^{47}和R^{48}优选为相同种类的官能团。

[0280] 在通式(I_3-7)～(I_3-9)和(I_4-7)～(I_4-9)中，R^{43}、R^{44}、R^{45}和R^{46}表示卤素原子或任选具有取代基的芳基。作为该芳基，可以使用在R^a和R^b中作为“不阻碍化合物的荧光的任意基团”而例示的基团。另外，作为该芳基任选具有的取代基，只要是“不阻碍化合物的荧光的任

意基团”即可,可列举出例如C_{1-6}烷基、C_{1-6}烷氧基、芳基或杂芳基等。在通式(I_3-7)～(I_3-9)和(I_4-7)～(I_4-9)中,R^{43}～R^{46}可以为彼此不同的基团,优选均为相同种类的基团。作为通式(I_3-7)～(I_3-9)和(I_4-7)～(I_4-9)中任一者所示的化合物,R^{43}～R^{46}优选均为相同种类的卤素原子、或者均为相同种类的任选具有取代基的苯基,更优选均为氟原子或未取代的苯基,特别优选均为氟原子。

[0281] 在通式(I_3-7)～(I_3-9)和(I_4-7)～(I_4-9)中,P^{15}～P^{16}相互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^{15}～P^{16}中的C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、单烷基氨基或二烷基氨基,可分别列举出与前述R^g、(p1)～(p3)、(q1)～(q3)中列举的基团相同的基团。作为P^{15}～P^{16},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,从对于生物体的安全性的观点出发,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,这些取代基任选进一步具有取代基。其中,即便是除这些取代基之外的取代基,通过进一步导入适当的取代基也能够提高安全性,因此,不限定于这些取代基。

[0282] 在通式(I_3-7)～(I_3-9)和(I_4-7)～(I_4-9)中,n15～n16相互独立地表示0～3的整数。在一分子中存在多个P^{15}时(即n15为2或3时),多个P^{15}可以均为相同种类的官能团,也可以为不同种类的官能团。关于P^{16}也相同。

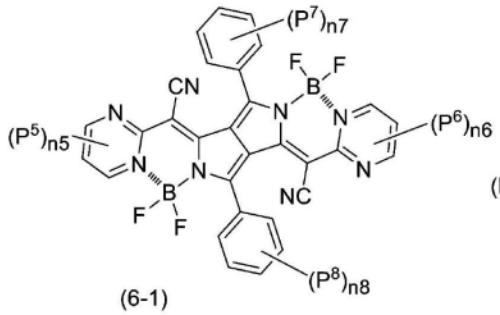
[0283] 在通式(I_3-7)～(I_3-9)和(I_4-7)～(I_4-9)中,A^{15}～A^{16}相互独立地表示氢原子、任选具有选自由卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基和二烷基氨基组成的组中的1～3个取代基的苯基。作为该苯基任选具有的取代基中的C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、单烷基氨基或二烷基氨基,可分别列举出与前述R^g、(p1)～(p3)、(q1)～(q3)中列举的基团相同的基团。作为A^{15}～A^{16},优选为未取代的苯基、具有1或2个C_{1-20}烷氧基作为取代基的苯基,更优选为未取代的苯基或者具有1个C_{1-20}烷氧基作为取代基的苯基,进一步优选为未取代的苯基或者具有1个C_{1-10}烷氧基作为取代基的苯基。另外,作为通式(I_3-7)等所示的化合物,A^{15}～A^{16}优选均为相同种类的官能团。

[0284] 作为前述(I_3-1)～(I_3-6)、(I_4-1)～(I_4-6)中任一者所示的化合物,可列举出下述通式(6-1)～(6-12)、(7-1)～(7-12)中任一者所示的化合物。在通式(6-7)～(6-12)、(7-7)～(7-12)中,Ph是指未取代的苯基。作为前述(I_3-1)～(I_3-6)、(I_4-1)～(I_4-6)中任一者所示的化合物,尤其是优选为通式(6-4)、(6-5)、(6-7)、(6-8)、(7-4)、(7-5)、(7-7)、(7-8)所示的化合物,更优选为通式(6-4)、(6-5)、(6-7)、(6-8)所示的化合物。

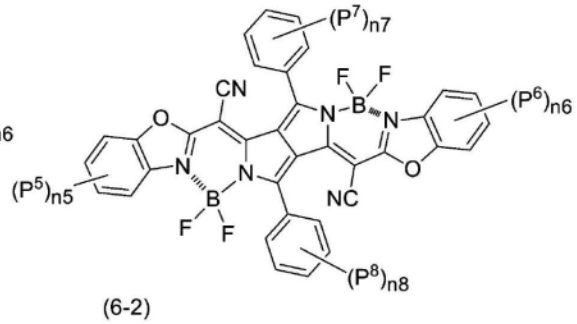
[0285] 在通式(6-1)～(6-12)、(7-1)～(7-12)中,P^5～P^8相互独立地表示卤素原子、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基。作为该P^5～P^8中的C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、单烷基氨基或二烷基氨基,可分别列举出与前述R^g、(p1)～(p3)、(q1)～(q3)中列举的基团相同的基团。作为P^5～P^8,优选为C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、(未取代的)苯基、对甲氧基苯基、对乙氧基苯基、对二甲基氨基苯基、二甲氧基苯基、噻吩基或呋喃基,从对于生物体的安全性的观点出发,更优选为C_{1-20}烷基、C_{1-20}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,这些取代基任选进一步具有取代基。其中,即便是除这些取代基之外的取代基,通过进一步导入适当的取代基也能够提高安全性,因此,不限定于这些取代基。

[0286] 在通式(6-1)～(6-12)、(7-1)～(7-12)中,n5～n8相互独立地表示0～3的整数。在一分子中存在多个P^5时(即n5为2或3时),多个P^5可以均为相同种类的官能团,也可以为不同种类的官能团。关于P^6～P^8也相同。

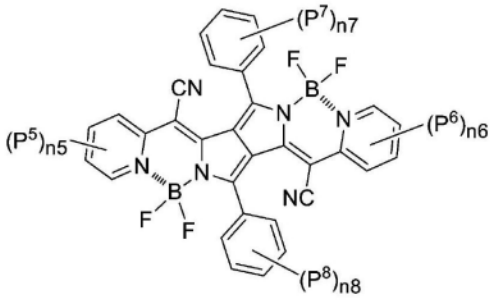
[0287]



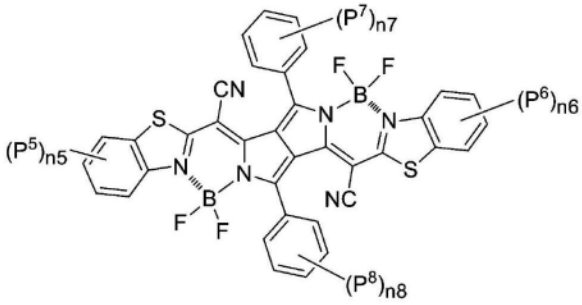
(6-1)



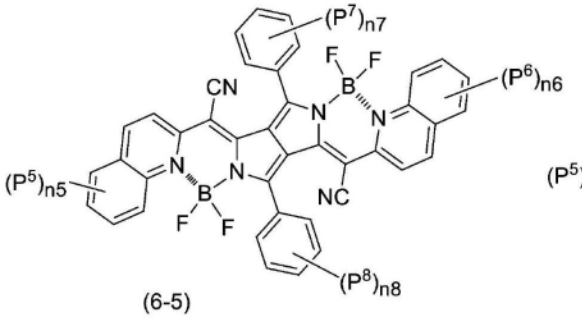
(6-2)



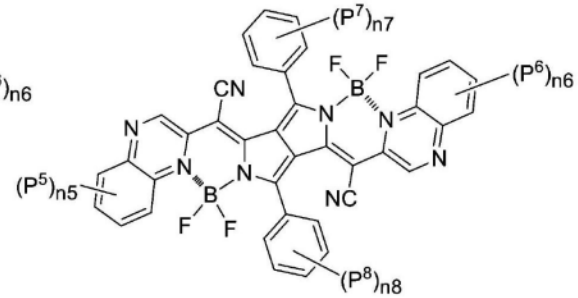
(6-3)



(6-4)

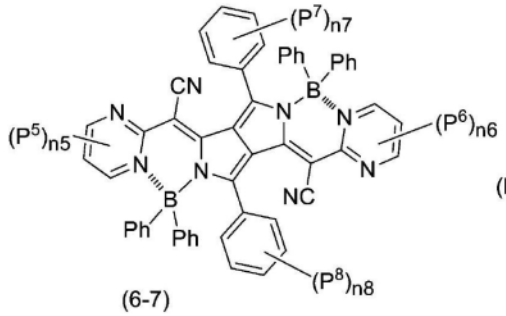


(6-5)

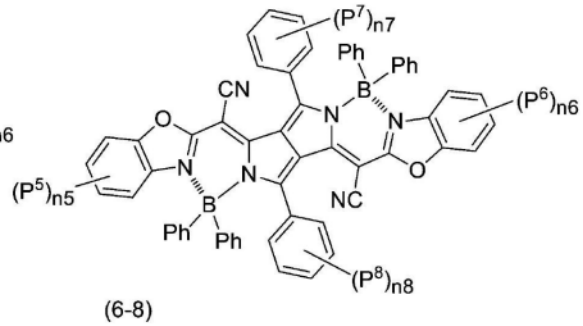


(6-6)

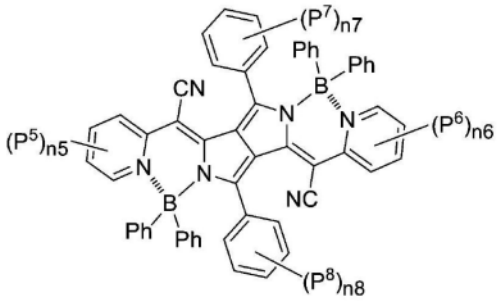
[0288]



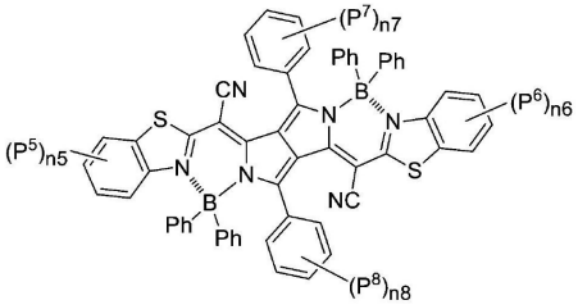
(6-7)



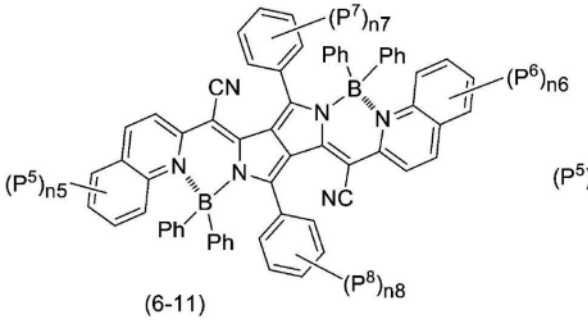
(6-8)



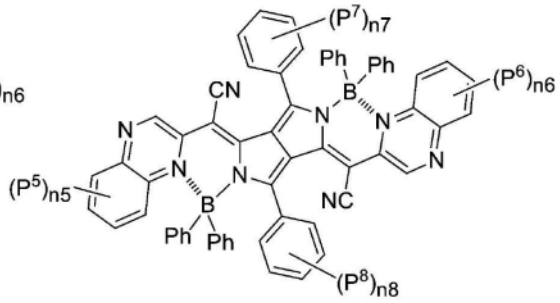
(6-9)



(6-10)

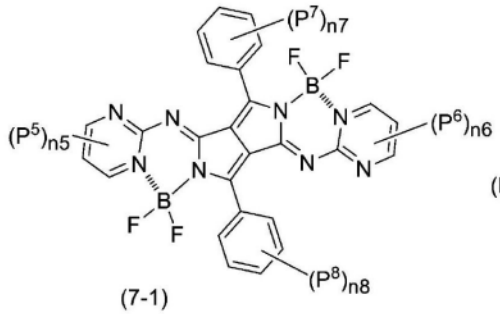


(6-11)

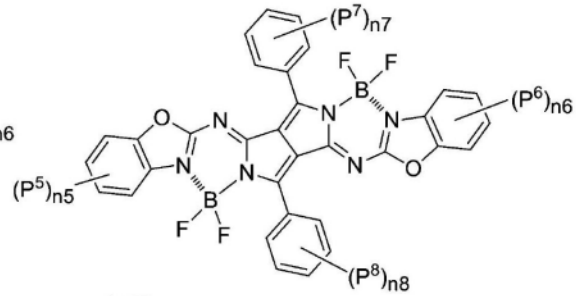


(6-12)

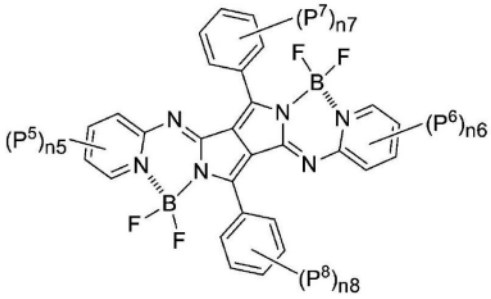
[0289]



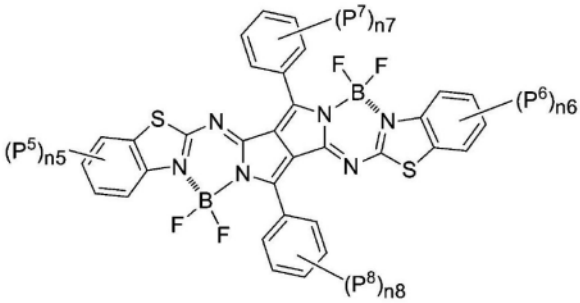
(7-1)



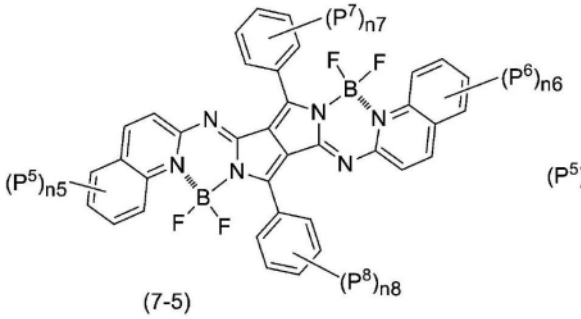
(7-2)



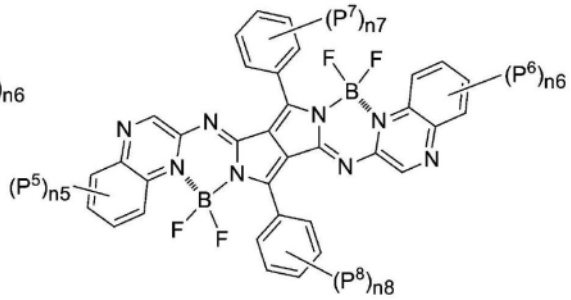
(7-3)



(7-4)

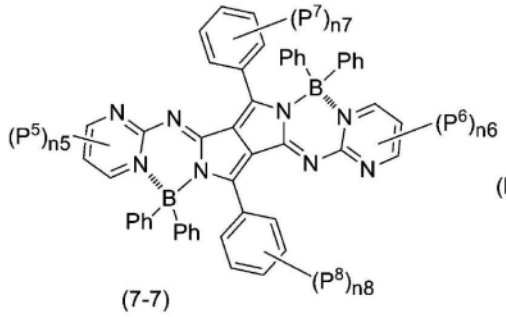


(7-5)

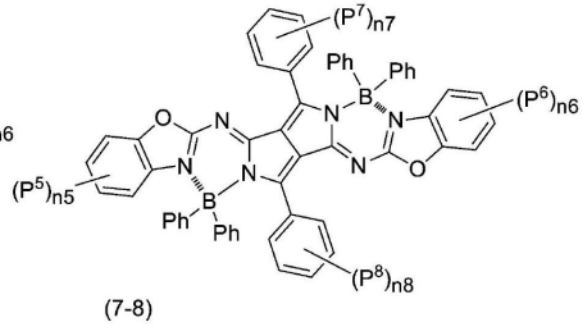


(7-6)

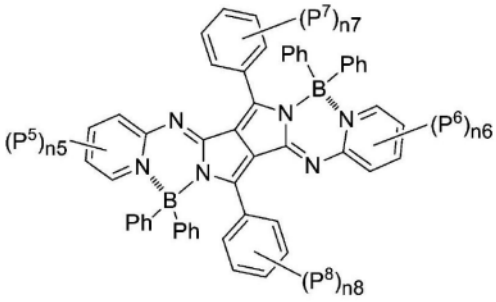
[0290]



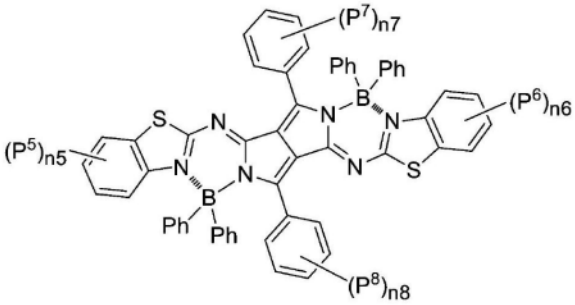
(7-7)



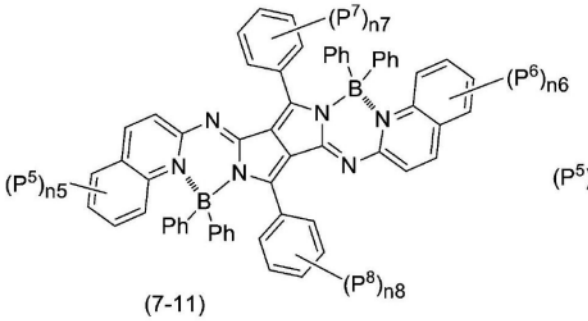
(7-8)



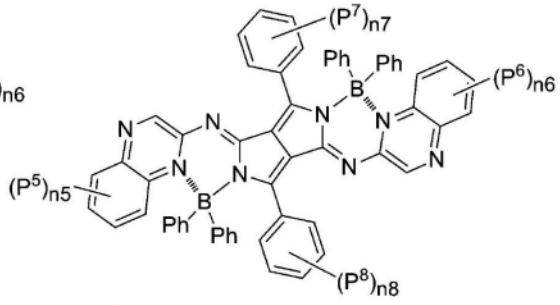
(7-9)



(7-10)



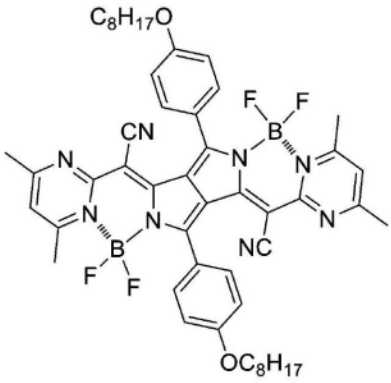
(7-11)



(7-12)

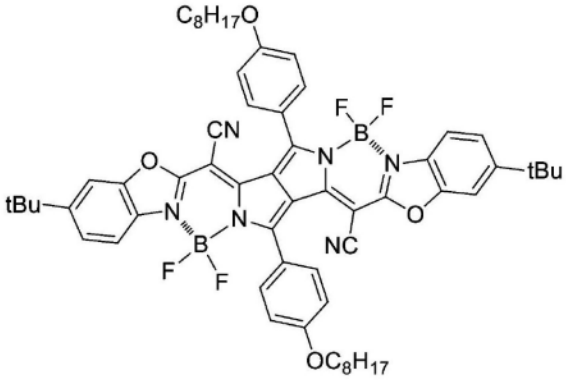
[0291] 作为通式(6-1)～(6-12)、(7-1)～(7-12)所示的化合物,优选的是:P^5～P^8相互独立地为C_{1-20}烷基或C_{1-20}烷氧基,n5～n8相互独立地为0～2,更优选的是:P^5和P^6相互独立地为C_{1-20}烷基,n5和n6相互独立地为0～2,P^7和P^8相互独立地为C_{1-20}烷氧基,n7和n8相互独立地为0～1,进一步优选的是:P^5和P^6相互独立地为C_{1-20}烷基,n5和n6相互独立地为1～2,P^7和P^8相互独立地为C_{1-20}烷氧基,n7和n8为1。

[0292] 作为通式(6-1)～(6-12)所示的化合物,具体而言,可列举出下述式(6-1-1)～(6-12-1)所示的化合物。“λ”为各化合物的吸收光谱的峰波长,“Em”为荧光光谱的峰波长。



λ =684nm Em=708nm

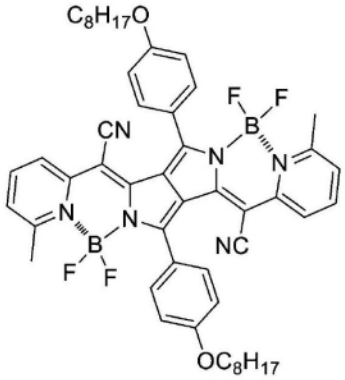
(6-1-1)



λ =690nm Em=712nm

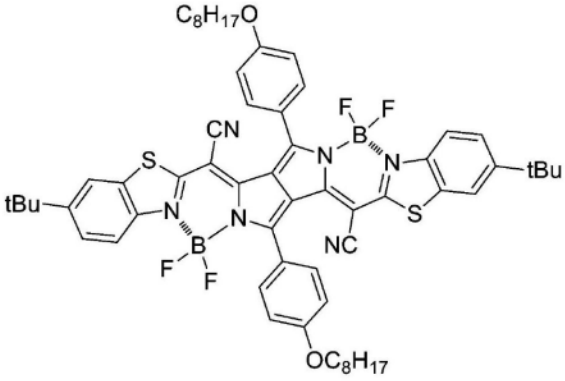
(6-2-1)

[0293]



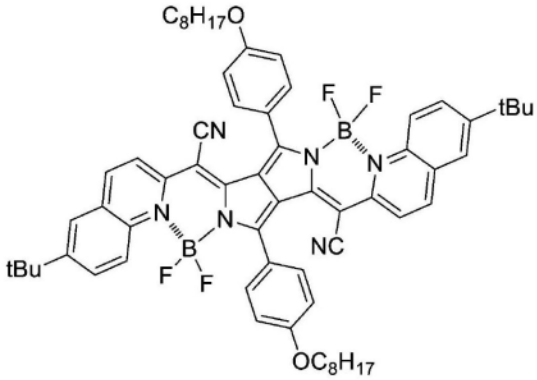
λ =707nm Em=730nm

(6-3-1)



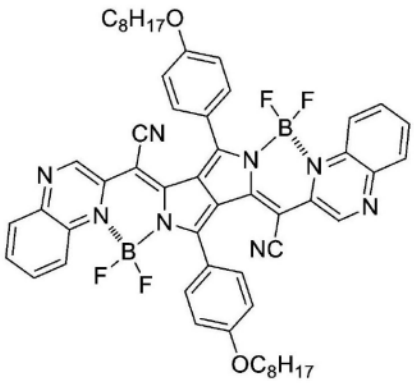
λ =732nm Em=749nm

(6-4-1)



λ =754nm Em=773nm

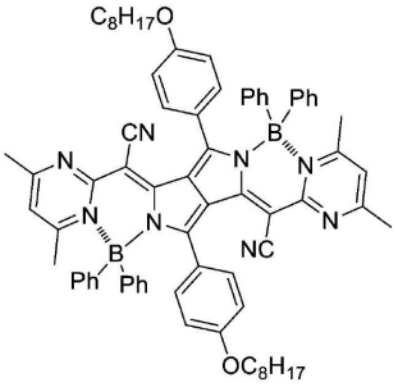
(6-5-1)



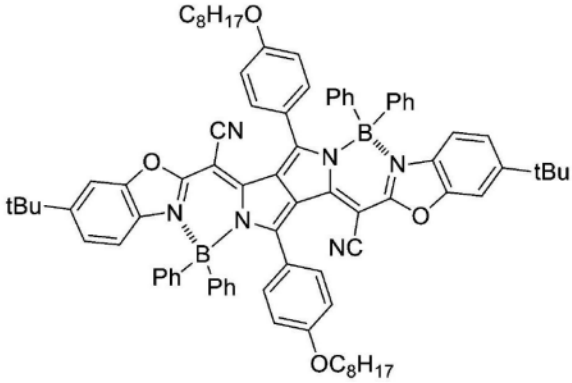
λ =789nm Em=805nm

(6-6-1)

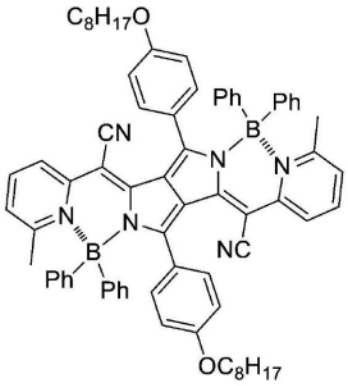
[0294]



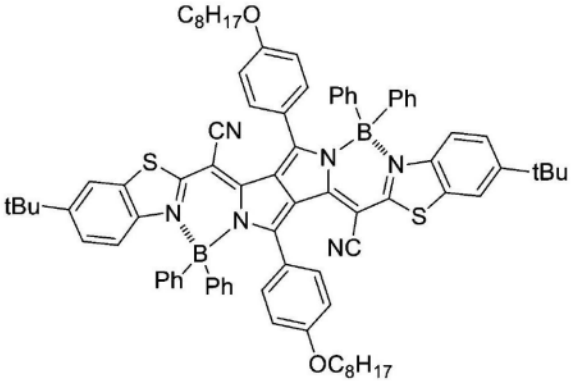
λ =737nm Em=749nm
(6-7-1)



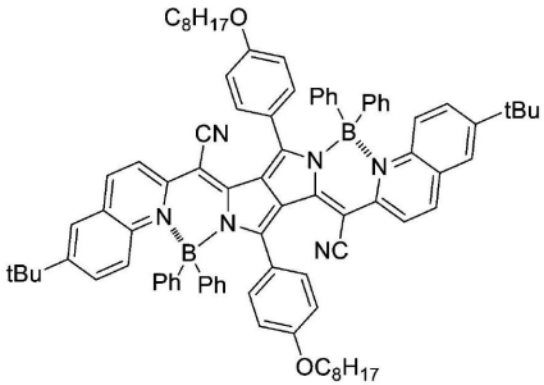
λ =747nm Em=762nm
(6-8-1)



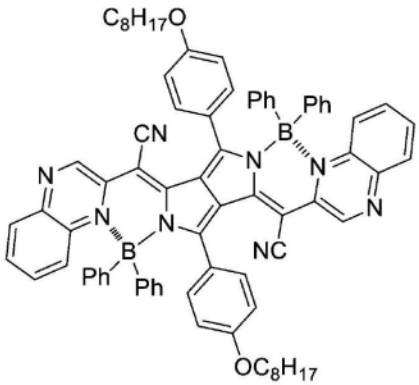
λ =763nm Em=776nm
(6-9-1)



λ =790nm Em=804nm
(6-10-1)



λ =819nm Em=831nm
(6-11-1)



λ =864nm Em=881nm
(6-12-1)

[0295] <粉末状色素组合物>

[0296] 本发明所述的粉末状色素组合物为包含本发明所述的近红外荧光色素的粉末状色素组合物,具有几乎不反射波长在520～560nm这一范围内的光的特征。具体而言,关于本发明所述的粉末状色素组合物的反射光谱,(a)在520～560nm的范围内不存在具有峰顶的峰;或者,(b)在520～560nm的范围内存在具有峰顶的峰,但自该范围内的相对反射率的最大值减去300～400nm的范围内的相对反射率的平均值而得到的值为5%以下。本发明所述的粉末状色素组合物通过在其反射光谱中具有前述特征(a)或(b),从而在树脂中的分散性良好,通过使其混合至树脂并分散,从而均匀分散在树脂组合物中,不易产生近红外荧光色

素的聚集物。

[0297] 关于本发明所述的粉末状色素组合物的反射光谱,只要是能够检测粉末样品在520～560nm这一范围内的反射光的测定方法,就可以通过任意测定方法来测定。作为本发明所述的粉末状色素组合物的反射光谱,优选的是:以白色光(200～870nm)作为测定光,通过使用积分球的漫反射测定而得到的光谱。通过使用积分球的漫反射测定,从而能够以良好的精度测定散射性高的粉末状组合物的反射率(%)。使用积分球的漫反射测定使用在能够检测漫反射光的各种紫外可见分光光度计、紫外可见近红外分光光度计中具备积分球单元的装置,并利用常规方法来测定。

[0298] 通过使用积分球的漫反射测定而得到的反射率是将标准白色板作为基准的相对反射率。作为通常使用的标准白色板,可列举出由硫酸钡、氧化铝、氧化镁等反射率高的材料形成的白色板。本发明所述的粉末状色素组合物的测定中,可以从通常使用的标准白色板中适当选择并使用。

[0299] 本发明所述的包含近红外荧光色素的粉末状色素组合物几乎不反射300～400nm这一范围内的光。因此,在反射光谱中,300～400nm这一范围内的相对反射率几乎采取最低值,在该范围内检测不到峰。另一方面,关于本发明所述的近红外荧光色素,500～700nm这一范围内的反射光谱的形状因其颗粒形状等而发生变化。只要是本发明所述的包含近红外荧光色素的粉末状色素组合物之中的、反射光谱具有前述特征(a)或(b)的粉末组合物,在树脂中的分散性就良好。反射光谱的520～560nm这一范围内的形状成为在树脂中的分散性的指标是本发明人等率先发现的见解。

[0300] 在前述特征(a)中,在520～560nm的范围内不存在具有峰顶的峰是指几乎不反射520～560nm这一范围内的光,具体而言,在反射光谱中,与300～400nm这一范围内的相对反射率同样地,520～560nm这一范围内的相对反射率也几乎采取最低值,意味着在该范围内检测不到峰。因此,自520～560nm的范围内的相对反射率的最大值(Rmax)减去300～400nm的范围内的相对反射率的平均值(Rbase)而得到的值([Rmax(%)]-[Rbase(%)])优选为1%以下、更优选为0%以下。另外,[Rmax(%)]-[Rbase(%)]优选为-3%以上、更优选为-2%以上、进一步优选为-1%以上。

[0301] 在前述特征(b)中,自520～560nm的范围内的相对反射率的最大值(Rmax)减去300～400nm的范围内的相对反射率的平均值(Rbase)而得到的值([Rmax(%)]-[Rbase(%)])为5%以下是指:在520～560nm的范围内观察到反射,但其反射极小,是几乎可以忽视的程度。本发明所述的粉末状色素组合物具有特征(b)时,[Rmax(%)]-[Rbase(%)]优选为2.5%以下。

[0302] 构成本发明所述的粉末状色素组合物的近红外荧光色素颗粒的一次颗粒及其二次颗粒(一次颗粒的聚集物)的大小没有特别限定。作为本发明所述的粉末状色素组合物,优选组合物整体的95%以上的近红外荧光色素颗粒的长径为3μm以下。通过使组合物中的近红外荧光色素颗粒的大小充分小,从而进一步改善在树脂中的分散性。

[0303] 需要说明的是,近红外荧光色素颗粒的长径可通过利用图像分析对透射型电子显微镜(TEM)图像中拍摄到的颗粒长径进行计测来求出。在图像中,确认与颗粒轮廓相切的2条平行线之间的距离达到最短的平行线组合,将该平行线组合的平行线间距离设为该颗粒的短径,设将该平行线组合的2条平行线与该颗粒的轮廓交叉的点彼此连接的直线为该颗

粒的短轴。确认与该短轴正交且与该颗粒的轮廓相切的2条平行线之间的距离达到最长的平行线组合,将该平行线组合的平行线间距离设为该颗粒的长径,设将该平行线组合的2条平行线与该颗粒的轮廓交叉的点彼此连接的直线为该颗粒的长轴。各粉末状色素组合物的近红外荧光色素颗粒的长径的粒度分布优选测定1000个以上的颗粒来求出。

[0304] 本发明所述的近红外荧光色素因其良好的分散性而能够均匀分散/混合至树脂成分中,不易产生会导致成型体外观缺陷的近红外荧光色素的聚集物。因此,分散有本发明所述的近红外荧光色素的树脂组合物、由该树脂组合物加工得到的成型体能够以高的发光量子收率稳定地发出近红外荧光,并且,能够抑制点状、条纹状的外观缺陷的产生。

[0305] <粉末状色素组合物的制造方法>

[0306] 反射光谱具有前述特征(a)或(b)的粉末状组合物例如可通过具有下述工序的方法来制造:结晶化工序,在使本发明所述的近红外荧光色素加热溶解于低极性溶剂后,缓慢冷却而进行重结晶;以及粉末化工序,将前述结晶化工序中得到的晶体进行粉末化,制造粉末状色素组合物。

[0307] 在结晶化工序中,作为使本发明所述的近红外荧光色素加热溶解时使用的溶剂,只要是低极性溶剂就没有特别限定。作为低极性溶剂,可列举出例如甲苯、二甲苯、萘、己烷、苯、四氯甲烷等。本发明中,从沸点在某种程度上高、容易使本发明所述的近红外荧光色素加热溶解的方面出发,特别优选为甲苯、二甲苯。

[0308] 该低极性溶剂可以为包含少量极性溶剂的混合溶剂。作为极性溶剂相对于溶剂总量的含有比例,例如优选为30v/v%以下,更优选为20v/v%以下,进一步优选为10v/v%以下。作为该极性溶剂,可列举出例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙酮、甲酸、甲乙酮、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等。本发明中使用的低极性溶剂为其与极性溶剂的混合溶剂时,优选为含有30v/v%以下的碳原子数1~4的醇的甲苯/醇混合溶剂,更优选为含有选自由30v/v%以下的甲醇、丙醇和异丙醇组成的组中的1种以上的甲苯/醇混合溶剂。

[0309] 在结晶化工序中,使近红外荧光色素加热溶解时的温度只要是使其溶解的溶剂的沸点以下就没有特别限定,优选为比使其溶解的溶剂的沸点低20℃的温度([沸点(℃)]-20℃)~沸点的范围内的温度,更优选为比沸点低10℃的温度([沸点(℃)]-10℃)~沸点的范围内的温度。作为具体温度,优选为50℃以上、更优选为60℃以上、进一步优选为80℃以上、更进一步优选为90℃以上。

[0310] 将在低极性溶剂中加热溶解有近红外荧光色素的溶液缓慢冷却而使其重结晶。该重结晶可通过例如将近红外荧光色素的加热溶解液在室温下放置,使其冷却至室温附近来进行。另外,通过使近红外荧光色素的加热溶解液优选以20℃/分钟以下、更优选以10℃/分钟以下、进一步优选以5℃/分钟以下、更进一步优选以1℃/分钟以下的冷却速度进行冷却,也能够进行该重结晶。

[0311] 通过使结晶化工序中得到的晶体干燥并进行粉末化,从而能够制造本发明所述的粉末状色素组合物。粉末化可通过利用过滤从析出有晶体的溶液中回收后,使其干燥来进行。干燥方法没有特别限定,可以从自然干燥法、加热干燥法、喷雾干燥法、冻结干燥法等各种干燥方法中适当选择来使用。

[0312] <树脂组合物>

[0313] 本发明所述的树脂组合物含有本发明所述的近红外荧光色素和树脂,且极大荧光

波长为650nm以上。本发明所述的树脂组合物是能够以高发光量子收率稳定发出近红外荧光且能够抑制近红外荧光色素的聚集物发生的树脂组合物,因此,可适合地用作在生物体内等使用且强烈要求制品品质稳定性的医疗用具的原料等医疗用材料。

[0314] 本发明所述的树脂组合物可通过向树脂成分中混合/分散本发明所述的近红外荧光色素来制造。本发明所述的树脂组合物中含有的本发明所述的近红外荧光色素可以仅为1种,也可以含有2种以上。

[0315] 本发明所述的树脂组合物中含有的树脂成分没有特别限定,可以考虑要配混的近红外荧光色素的种类、形成成型体时要求的制品品质等,从公知的树脂组合物或其改良物中适当选择并使用。例如,该树脂成分可以为热塑性树脂,也可以为热固性树脂。在用于成型体的情况下,热固化树脂有可能在熔融混炼时发生固化,因此,作为本发明所述的树脂组合物中含有的树脂成分,优选为热塑性树脂。作为本发明中使用的树脂成分,可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。在混合2种以上的情况下,优选将相容性高的树脂彼此组合使用。

[0316] 作为本发明中使用的树脂成分,可列举出例如聚氨酯(PU)、热塑性聚氨酯(TPU)等氨基甲酸酯系树脂;聚碳酸酯(PC);聚氯乙烯(PVC)、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂等氯乙烯系树脂;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系树脂;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1,3-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系树脂;尼龙(注册商标)等聚酰胺系树脂;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)树脂等聚苯乙烯系树脂;聚乙烯(PE)树脂、聚丙烯(PP)树脂、环烯烃树脂等烯烃系树脂;硝基纤维素、乙酸纤维素等纤维素系树脂;有机硅系树脂;氟系树脂等热塑性树脂;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系树脂;三聚氰胺系树脂、尿素树脂等氨基系树脂;酚系树脂;不饱和聚酯系树脂等热固性树脂。

[0317] 作为本发明所述的树脂组合物中含有的树脂成分,从本发明所述的近红外荧光色素的分散性高的方面出发,作为树脂成分,优选为氟系树脂、有机硅系树脂、氨基甲酸酯系树脂、烯烃系树脂、氯乙烯系树脂、聚酯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺系树脂或丙烯酸系树脂,更优选为氨基甲酸酯系树脂、烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酯系树脂和氯乙烯系树脂。尤其是,将本发明所述的树脂组合物用作医疗用材料时,若考虑到在血液等体液中的溶解性低、在使用环境下难以溶出的方面、生物体适应性,则优选为PTFE、特氟隆(注册商标)、有机硅、PU、TPU、PP、PE、PC、PET、PS、聚酰胺、PVC,更优选为TPU、PU、PP、PE、PET、PS。

[0318] 需要说明的是,在本发明所述的树脂组合物为热塑性树脂组合物的情况下,作为树脂成分,只要树脂成分整体为热塑性树脂即可,可以含有少量的非热塑性树脂。同样地,在本发明所述的树脂组合物为热固性树脂组合物的情况下,作为树脂成分,只要树脂成分整体为热固性树脂即可,可以含有少量的非热固性树脂。

[0319] 树脂组合物中的本发明所述的近红外荧光色素的含量只要是该近红外荧光色素能够混合于树脂的浓度就没有特别限定,从荧光强度及其检测灵敏度的观点出发,优选为

0.0001质量%以上,更优选为0.0005质量%以上,进一步优选为0.001质量%以上。本发明所述的近红外荧光色素在树脂中也具有高摩尔吸光系数和高量子收率,因此,即便树脂中的色素浓度较低,也能够利用照相机等充分视觉辨识其发光。从发生溶出的可能性变低、从由树脂组合物加工得到的成型体中渗出的可能性变低、能够加工成要求透明性的成型体等观点出发,色素浓度低是理想的。

[0320] 从检测灵敏度的观点出发,树脂组合物中的本发明所述的近红外荧光色素的含量优选在某种程度上是多的。近红外荧光色素在聚集物的状态下会发生浓度淬灭,但本发明所述的近红外荧光色素在树脂中的分散性良好,因此,在含有较多近红外荧光色素的情况下,也能够避免浓度淬灭。树脂组合物中的本发明所述的近红外荧光色素的含量例如优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0321] 使本发明所述的近红外荧光色素混合/分散于树脂成分的方法没有特别限定,可以利用公知的任意方法来进行,也可以进一步组合使用添加剂。例如,可以向树脂组合物中添加本发明所述的近红外荧光色素并使其熔融混炼,得到本发明所述的树脂组合物。如此操作,能够得到在树脂中均匀分散有本发明所述的近红外荧光色素这一状态的树脂组合物。在这些公知的混合/分散法之中,优选为适合实际生产的熔融混炼。

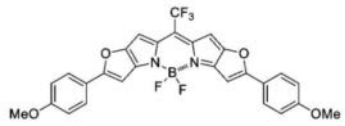
[0322] 本发明所述的近红外荧光色素能够均匀混合/分散于各种树脂成分,在树脂中也能够以高量子收率发出荧光。其原因尚不明确,可如下述那样地进行推测。在利用熔融混炼等方法使色素分散的情况下,为了抑制聚集,树脂与色素的相容性高是理想的。作为相容性是否高的一个指标,可列举出SP值。如果色素的SP值与树脂的SP值之差小,则相容性高,能够使其均匀分散。另一方面,在SP值等不同的情况下,也可以利用其它物性参数来说明。例如,可以根据色素的溶解度、分配系数、相对介电常数、极化率等的计算值或实测值来说明其与树脂的相容性。另外,树脂与荧光色素的相容性有时也因树脂的结晶性而异。

[0323] 除此之外,树脂与荧光色素的相容性也可根据荧光色素的分子自身所具有的官能团来控制。例如,使其分散于聚丙烯、聚乙烯之类的脂溶(疏水)性的聚烯烃系树脂时,荧光色素分子优选具有疏水性基团。例如,通过向色素分子中导入脂环式烷基、长链烷基、卤代烷基或芳香环等疏水性基团,从而能够提高其与树脂的相容性。其中,当然不限定于这些官能团。另外,使其分散于聚氨酯、聚酰胺等极性高的树脂时,荧光色素分子优选具有羧基、羟基、氨基、烷氧基、芳氧基、烷基氨基、酯、酰胺等亲水性基团。但不限定于它们。

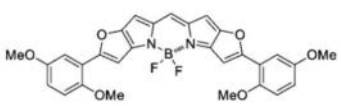
[0324] 为了提高与树脂的相容性,需要抑制色素分子的聚集。在荧光色素的情况下,从共轭体系的延长、确保平面性出发,向分子内导入芳香环、杂环。但是,因这些环的导入而存在平面性高、容易发生堆叠、容易聚集的倾向。可推测:本发明所述的近红外荧光色素具有包含以硼原子为中心的大共轭平面的色素骨架,因此容易聚集,但通过导入供电子性基团、吸电子性取代基而使其极化、导入大体积官能团来抑制色素的聚集,能够实现在各种树脂中的相容性。

[0325] 成为相容性指标的分配系数、SP值可根据由市售软件进行计算而得到的“汉森溶解性参数”,以水/辛醇分配系数、希尔德布兰德的SP值的形式来预估。例如,本发明所述的近红外荧光色素之中的下述化合物(8-1)~(8-8)所示的化合物的分配系数和SP值如下所示。

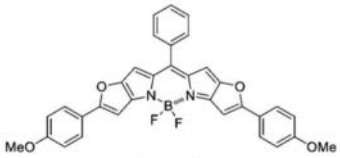
[0326]



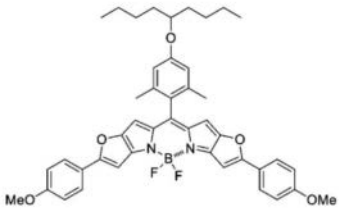
(8－1)
SP值:19.9
分配系数 :6.18



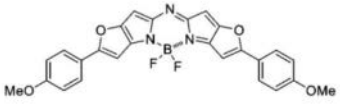
(8－2)
SP值:21.1
分配系数 :3.28



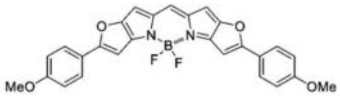
(8－3)
SP值:20.5
分配系数 :7.09



(8－4)
SP值:19.2
分配系数 :10.30



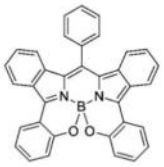
(8－5)
SP值:21.5
分配系数 :4.09



(8－6)
SP值:21.1
分配系数 :5.54



(8－7)
SP值:18.8
分配系数 :8.41



(8－8)
SP值:20.4
分配系数 :8.67

[0327] 本发明所述的树脂组合物即便利用近红外区域的激发光进行激发,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,能够利用检测器进行检测。因此,本发明所述的树脂组合物对于近红外区域的激发光而言只要极大吸收波长为600nm以上即可,从吸收效率的观点出发,极大吸收波长优选接近激发光的波长,更优选为650nm以上,特别优选为680nm以上。进而,在用作植入体等医疗用具的情况下,优选为700nm以上。

[0328] 使用具备用于截除由激发光导致的噪音的过滤器的一般发光检测器时,若本发明所述的树脂组合物的极大吸收波长与极大荧光波长之差(斯托克斯位移)小,则荧光被过滤器截除,因此,难以以高灵敏度进行检测。因此,本发明所述的树脂组合物的极大吸收波长与极大荧光波长之差优选为10nm以上,更优选为20nm以上。斯托克斯位移越大,则使用具备用于截除由激发光导致的噪音的过滤器的一般检测器时,也能够以更高灵敏度检测由该成型体发出的荧光。

[0329] 其中,在斯托克斯位移小的情况下,也能够利用下述那样的条件,以高灵敏度检测由本发明所述的树脂组合物发出的近红外荧光。例如,如果能够利用与极大吸收波长相比波长短的光进行激发,则即便进行噪音截除也能够检测荧光。另外,在荧光光谱宽的情况下,即便进行噪音截除也能够充分检测荧光。另一方面,在荧光色素中也存在具有多个荧光峰的荧光色素。在该情况下,即便斯托克斯位移小,如果在更长波长侧具有荧光峰(第二峰),则在使用具备基于噪音截除的过滤器的检测器的情况下,也能够以高灵敏度进行检测。本发明所述的树脂组合物具有多个荧光时的长波长侧的荧光峰波长与极大吸收波长之差只要为30nm以上即可,如果为50nm以上则是优选的。需要说明的是,如果适当选择激发光源、截止滤光器等,则不限定于上述条件。

[0330] 本发明所述的树脂组合物和由该组合物得到的成型体的极大荧光波长为650nm以

上。被照射物的色彩不发生变化且考虑到检测灵敏度时,只要极大荧光波长为650nm以上,在实用方面就没有问题,优选为700nm以上,更优选为720nm以上。在具有多个荧光峰的情况下,即便极大荧光峰的波长为720nm以下,只要存在在740nm以上具有充分检测灵敏度的荧光峰即可。在该情况下,长波长侧的荧光峰(第二峰)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。

[0331] 作为本发明所述的树脂组合物和由该组合物得到的成型体,优选在650nm～1500nm的范围内具有强吸收,在该范围内发出强荧光。650nm以上的光不易受到由血红蛋白造成的影响,1500nm以下的光不易受到水的影响。换言之,650nm～1500nm这一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,适合作为为了使埋置在皮下等的医疗用植入体可见化而使用的光的波长区域。极大吸收波长与极大荧光波长处于650nm～1500nm的范围时,本发明所述的树脂组合物和由该组合物得到的成型体适合于利用650nm～1500nm这一范围内的光进行检测,适合作为在生物体内使用的医疗用具等。

[0332] 本发明所述的树脂组合物只要不损害本发明的效果,就可以含有除前述树脂成分和近红外荧光色素之外的其它成分。作为该其它成分,可列举出紫外线吸收剂、热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、阻燃助剂、结晶化促进剂、增塑剂、抗静电剂、着色剂、脱模剂等。

[0333] <成型体>

[0334] 通过对本发明所述的树脂组合物进行加工,从而得到能够利用近红外荧光进行检测的成型体。成型方法没有特别限定,可列举出流延(注模法)、使用模具进行的注射成型、压缩成型和基于T模等的挤出成型、吹塑成型等。

[0335] 在成型体的制造中,可以仅由本发明所述的树脂组合物形成,也可以将本发明所述的树脂组合物和其它树脂组合物用作原料。例如,可以是成型体全部利用本发明所述的树脂组合物来成型,也可以是仅成型体的一部分利用本发明所述的树脂组合物来成型。本发明所述的树脂组合物优选用作构成成型体的表面部分的原料。例如,在成型为导管的情况下,仅导管的前端部利用本发明所述的树脂组合物来成型,剩余部分利用不含近红外荧光色素的树脂组合物来成型,由此能够制造仅前端部发出近红外荧光的导管。另外,通过将本发明所述的树脂组合物与不含近红外荧光色素的树脂组合物交替层叠并成型,从而能够制造以条纹状发出近红外荧光的成型体。另外,可以进行用于提高成型体的视觉辨识性的表面涂布。

[0336] 荧光检测可使用市售的荧光检测装置等,通过常规方法来实施。作为荧光检测中使用的激发光,可以使用任意光源,除波长宽度长的近红外线灯之外,可以使用波长宽度窄的激光、LED等。

[0337] 由本发明所述的含有近红外荧光色素的树脂组合物得到的成型体即便照射近红外区域的光其色彩也不变,发出与以往相比能够以高灵敏度进行检测的近红外荧光,因此,该成型体特别适合于至少其一部分插入或留置在患者体内的医疗用具。

[0338] 作为该医疗用具,可列举出例如心脏支架、卷材塞栓子、导管管、医疗用夹具、注射针、留置针、浇口、分流管、排液管、植入体等。作为导管管,可列举出尿管/尿道导管、胆管导管、血管导管等。作为医疗用夹具,可列举出消化道夹具等。

[0339] 对由本发明所述的含有近红外荧光色素的树脂组合物得到的成型体进行荧光检

测时,优选照射近红外区域的激发光,在即便被照射物的色彩略微发红也可以的情况下,未必需要使用近红外线区域的激发光。例如,在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,需要使用在对于皮肤等生物体而言透过性高的波长区域内的激发光,但该情况下,只要使用生物体透过性高的650nm以上的激发光即可。

[0340] 实施例

[0341] 以下,列举出实施例和比较例等,进一步详述本发明,但本发明不限定于这些实施例等。

[0342] [合成例1]近红外荧光色素A1的合成

[0343] 在氩气气流下,向500mL容积的三颈烧瓶中投入4-甲氧基苯基硼酸(2.99g、19.7mmol),溶解于甲苯(120mL),添加[1,1'-双(二苯基膦基)-二茂铁]二氯化钯(II)-二氯甲烷复合体(1:1)(100mg)、乙醇30mL、5-溴-2-呋喃甲醛(3.46g、19.8mmol)和2mol/L碳酸钠水溶液(20mL),在80℃下搅拌14小时。在反应结束后,用水和饱和食盐水清洗有机相,用无水硫酸钠干燥后,滤出干燥剂并将溶剂减压浓缩。通过利用快速硅胶色谱法(洗脱液:己烷/乙酸乙酯=19/1→4/1)对所得粗产物进行分离精制,从而以淡黄色液体的形式得到5-(4-甲氧基苯基)-呋喃-2-甲醛(a-1)(收量:3.39g、收率:84.8%)。

[0344] 接着,在1L容积的三颈烧瓶中,在氩气气流下,使化合物(a-1)(3.39g、16.8mmol)和叠氮乙酸乙酯(8.65g、67.0mmol)溶解于乙醇(300mL)后,在0℃的冰浴中向所得溶液中缓慢滴加20质量%的乙醇钠乙醇溶液(22.8g、67.0mmol),并搅拌2小时。在反应结束后,添加饱和氯化铵水溶液,将pH调整至弱酸性后,添加水来进行抽滤,将所得过滤物进行干燥,由此得到2-叠氮-3-[5-(4-甲氧基苯基)-呋喃-2-基]-丙烯酸乙酯(a-2)的黄色固体(收量:3.31g、收率:63.1%)。

[0345] 进而,向200mL容积的茄型烧瓶中投入化合物(a-2)(3.31g、10.6mmol),在使其溶解于甲苯(60mL)后,回流搅拌1.5小时。将回流搅拌后的溶液减压浓缩后,使所得粗产物重结晶(溶液:己烷、乙酸乙酯)后,进行抽滤,将所得过滤物进行干燥,由此得到2-(4-甲氧基苯基)-4H-呋喃并[3.2-b]吡咯-5-羧酸乙酯(a-3)的褐色晶体(收量:2.32g、收率:76.8%)。

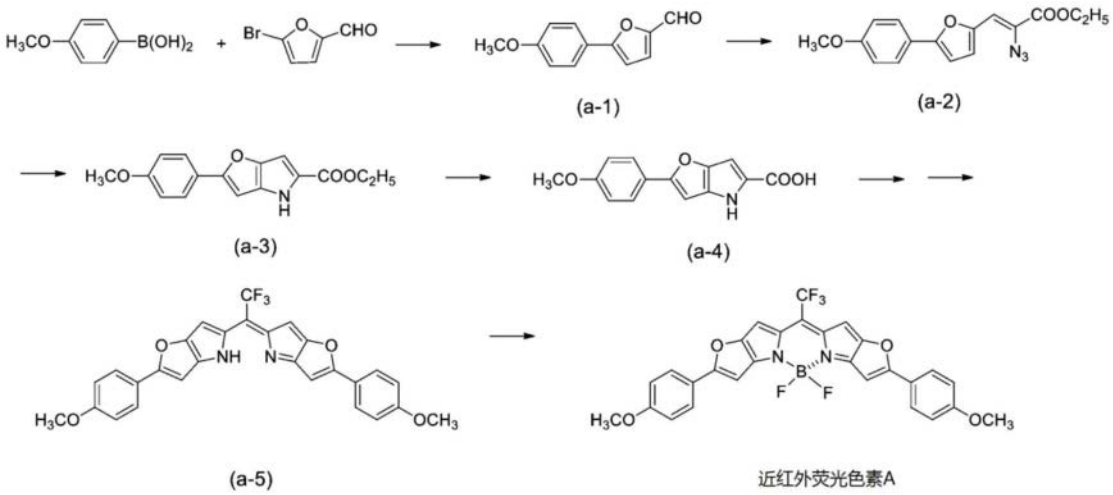
[0346] 接着,向300mL容积的烧瓶中投入化合物(a-3)(1.90g、6.66mmol),添加使乙醇(60mL)、氢氧化钠(3.90g、97.5mmol)溶解于水30mL而得到的水溶液,并回流搅拌1小时。回流搅拌后的溶液在自然冷却后,添加6mol/L盐酸水溶液而调整至酸性后,添加水进行抽滤,将所得过滤物真空干燥,由此得到2-(4-甲氧基苯基)-4H-呋喃并[3.2-b]吡咯-5-羧酸(a-4)的灰色固体(收量:1.56g、收率:91%)。

[0347] 接着,向200mL容积的三颈烧瓶中投入化合物(a-4)(327mg、5.52mmol)、三氟乙酸(16.5mL),在45℃下进行搅拌。在化合物(a-4)溶解后,搅拌15分钟直至发泡平息为止。向搅拌后的溶液中添加三氟乙酸酐(3.3mL),在80℃下使其反应1小时。在反应结束后,添加饱和碳酸氢钠水溶液和冰而将溶液中和后,进行抽滤,将过滤物真空干燥,由此得到化合物(a-5)的黑色固体(收量:320mg)。化合物(a-5)直接用于下一反应而不精制。

[0348] 在氩气气流下,将化合物(a-5)(320mg)投入至200mL容积的三颈烧瓶中,滴加甲苯(70mL)、三乙基胺(1.0mL)和三氟化硼二乙基醚络合物(1.5mL),加热回流30分钟。在反应结束后,在添加饱和碳酸氢钠水溶液后,回收有机相。该有机相用水和饱和食盐水清洗后,用无水硫酸镁干燥后,滤出干燥剂并将溶剂减压浓缩。利用硅胶色谱法(洗脱液:甲苯/乙酸乙

酯＝20/1(体积比))对所得粗产物进行分离精制,得到包含近红外荧光色素A1的绿色晶体的粉末组合物(收量:20mg、收率:6%)。

[0349]



[0350] [合成例2]近红外荧光色素B1的合成

[0351] 近红外荧光色素B1参照Organic Letters、2012年、第4卷、第2670～2673页和Chmestry AEuropean Journal、2009年、第15卷、第4857～4864页,如下述那样地进行。

[0352] 向2L容积的四颈烧瓶中投入4-羟基苯甲腈(25.3g、212mmol)、丙酮800mL、碳酸钾(100g、724mmol)、1-溴辛烷(48g、249mmol),加热回流过夜。在滤出无机盐后,减压去除丙酮,向所得残渣中添加乙酸乙酯,将有机层用水和饱和食盐水清洗,用无水硫酸镁进行处理。滤出硫酸镁,减压去除溶剂,将残渣用硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)进行精制,得到4-辛氧基苯甲腈(b-1)的无色透明液体(收量:45.2g、收率:92%)。

[0353] 接着,在氩气气流下,向500mL容积的四颈烧瓶中投入叔丁醇钾(25.18g、224.4mmol)、叔戊醇160mL。向其中添加将预先合成的化合物(b-1)(14.8g、64mmol)与叔戊醇7mL混合而得到的溶液。在加热回流下,耗时约3小时滴加将琥珀酸二异丙酯(6.5g、32mmol)混合至叔戊醇10mL而得到的溶液,在滴加结束后,加热回流6小时。在返回至室温后,将粘性高的反应液投入至乙酸:甲醇:水＝1:1:1的溶液中,进行几分钟加热回流时,析出红色的固体。滤出固体,用热甲醇和水清洗,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(b-2)的红色固体(收量:5.6g、收率:32%)。

[0354] 另外,向200mL容积的三颈烧瓶中投入4-叔丁基苯胺(10g、67mmol)、乙酸70mL、硫代氰酸钠(13g、160mmol)。边将体系内保持至15℃以下,边耗时约20分钟滴加溴(4.5mL、87mmol),其后,在15℃以下搅拌3.5小时。将反应液投入至28%氨水150mL中,搅拌一会儿,滤出析出的固体后,将该固体用二乙基醚进行萃取,用水清洗有机层。将二乙基醚减压浓缩后,利用硅胶柱色谱(洗脱液:二氯甲烷/乙酸乙酯)对残渣进行精制,以淡黄色固体的形式得到2-氨基-6-叔丁基苯并噻唑(b-3)(收量:10.32g、收率:69%)。

[0355] 接着,在水冷下,向1L容积的四颈烧瓶中投入氢氧化钾(75.4g、1340mmol)、乙二醇(175mL)。将体系内制成氩气气氛下,投入化合物(b-3)(7.8g、37.8mmol),为了去除体系内的氧,利用氩气进行鼓泡后,在110℃下使其反应18小时。将反应液水冷至40℃以下,向体系内滴加预先进行了氩气鼓泡的2mol/L盐酸,并进行中和(pH7附近)。滤出析出的白色固体,在水洗后,进行减压干燥。利用硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)对白色固体进行精制,

得到4-叔丁基-2-巯基苯胺(b-4)的白色固体(收量:2.39g、收率:35%)。

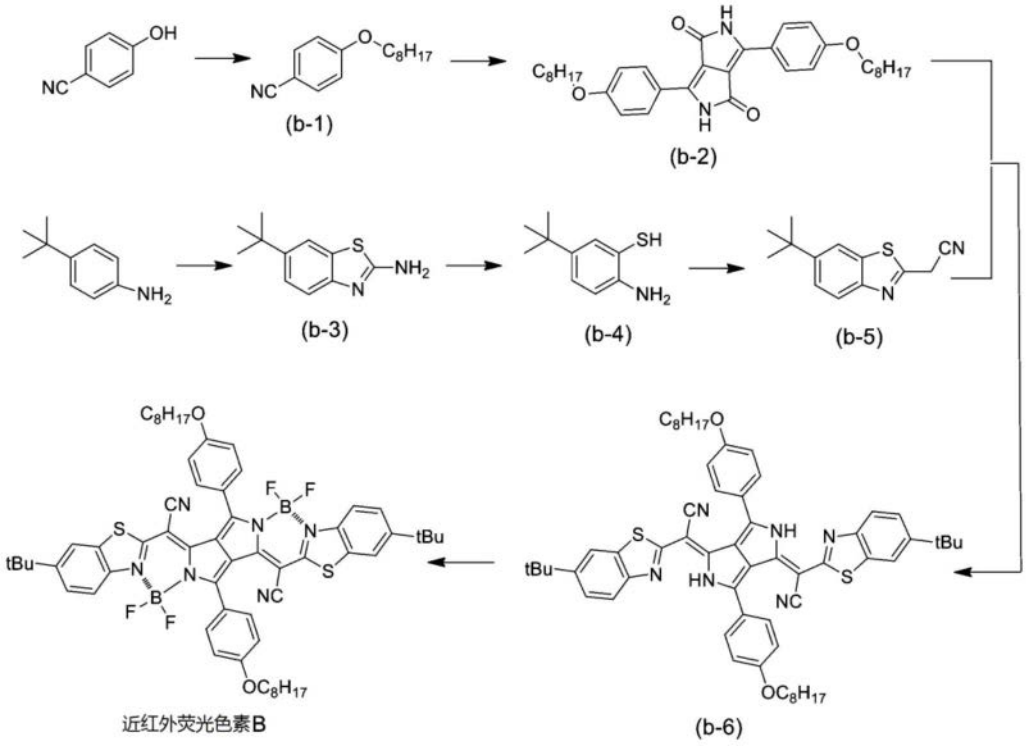
[0356] 进而,向100mL容积的三颈烧瓶中投入乙酸(872mg、14.5mmol)、乙腈30mL,将体系内制成氩气气氛下。在氩气气氛下,添加丙二腈(2.4g、36.3mmol)、化合物(b-4)(2.39g、13.2mmol),加热回流2小时。将乙腈减压去除,将残渣溶解于乙酸乙酯,将有机层用水和饱和食盐水清洗,并用无水硫酸镁处理。滤出硫酸镁,减压去除溶剂,利用硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)对残渣进行精制,得到2-(6-叔丁基苯并噻唑-2-基)乙腈(b-5)的淡黄色固体(收量:1.98g、收率:65%)。

[0357] 接着,在氩气气流下,向200mL容积的三颈烧瓶中添加化合物(b-2)(1.91g、3.5mmol)、化合物(b-5)(1.77g、7.68mmol)、甲苯68mL,进行加热回流。在加热回流下,利用注射器滴加磷酰氯(2.56mL、27.4mmol),进而,加热回流2小时。在反应结束后,边冰冷边添加二氯甲烷40mL和饱和碳酸氢钠水溶液40mL,利用二氯甲烷进行萃取。将有机层用无水硫酸镁进行处理,滤出硫酸镁,减压去除溶剂,残渣利用硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/乙酸乙酯)大致去除杂质。将蒸馏去除溶剂而得到的残渣再次利用硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/二氯甲烷)进行精制,得到前体(b-6)的绿色固体(收量:1.56g、收率:46%)。

[0358] 最后,在氩气气流下,向200mL容积的三颈烧瓶中添加前体(b-6)(1.52g、1.57mmol)、甲苯45mL、三乙基胺(4.35mL、31.4mmol)、三氟化硼二乙基醚络合物(7.88mL、62.7mmol),加热回流1小时。将反应液冰冷,滤出析出的固体,利用水、饱和碳酸氢钠水溶液、50%甲醇水溶液和甲醇进行清洗,使其减压干燥。将所得残渣溶解于甲苯,添加甲醇而使其沉淀,由此得到包含近红外荧光色素B1的深绿色固体的粉末组合物(收量:1.25g、收率:75%)。

[0359] ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ7.90ppm(d、2H)、7.72-7.69(m、6H)、7.51(dd、2H)、7.08(d、2H)、4.07(t、4H)、1.84(m、4H)、1.52(s、18H)、1.35-1.32(m、24H)、0.92(t、6H)。

[0360]



[0361] [合成例3]近红外荧光色素C1的合成

[0362] 近红外荧光色素C1按照Journal of Organic Chemistry、2011年、第76卷、第4489～4505页记载的方法来合成。

[0363] 在氩气气流下,向500mL容积的四颈烧瓶中添加2-乙基噻吩(11.2g、100mmol)、脱水THF(80mL),在-78℃下进行搅拌。向该溶液中滴加正丁基锂(68.8mL、1.6mol/L己烷溶液),在相同温度下搅拌1小时后,滴加氯代甲酸乙酯(10.9mL、120mmol)的脱水THF溶液(50mL),进一步搅拌1小时。将反应液恢复至室温后,添加饱和氯化铵水溶液(110mL),利用二氯甲烷进行萃取。将有机相依次用水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸镁干燥后,进行浓缩。利用硅胶色谱(洗脱液:二氯甲烷/环己烷=6/4(体积比))对残渣进行分离精制,得到5-乙基噻吩-2-羧酸酯(c-1)的无色液体(收量:15.4g、收率:83.7%)。

[0364] 接着,向200mL容积的四颈烧瓶中添加化合物(c-1)(15.0g、81.5mmol)、乙醇(40mL),向该溶液中滴加肼一水合物(12.2g、244mmol),回流搅拌12小时。将反应液冷却后,减压馏去溶剂,将残渣溶解于二氯甲烷,依次用水、饱和食盐水进行清洗,用无水硫酸镁干燥后,进行浓缩。通过用环己烷对残渣进行重结晶,并滤集、干燥,从而得到5-乙基噻吩-2-甲肼(c-2)的白色固体(收量:8.6g、收率:62.1%)。

[0365] 进而,向50mL容积的三颈烧瓶中添加化合物(c-2)(8.5g、50mmol)、2-羟基-4-甲氧基苯乙酮(7.5g、50mmol),在75℃下搅拌1小时。用二氯甲烷/甲醇对残渣进行重结晶,并滤集、干燥,从而得到(E)-5-乙基-N'-(1-(2-羟基-4-甲氧基苯基)乙叉基)-噻吩-2-甲肼(c-3)的白色固体(收量:12.4g、收率:78%)。

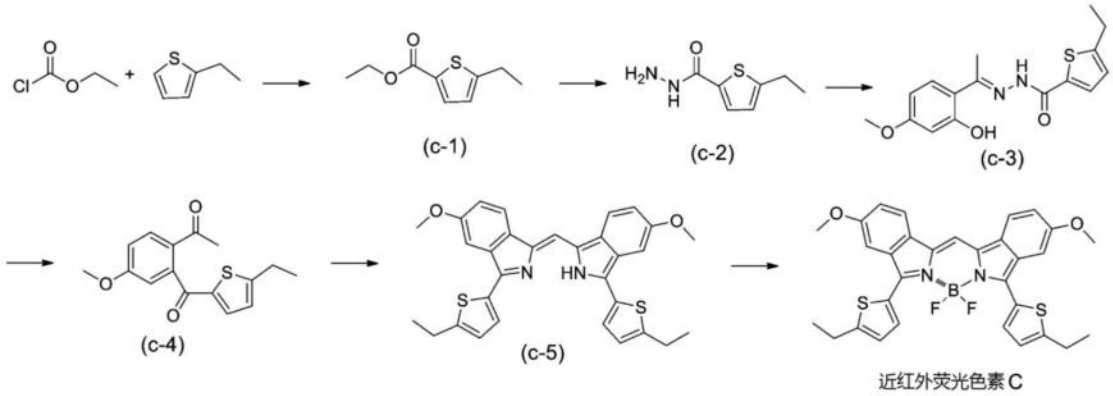
[0366] 接着,向500mL容积的四颈烧瓶中添加化合物(c-3)(9.5g、29.8mmol)、THF(300mL)而使其溶解后,向该溶液中添加乙酸铅(15.9g、35.9mmol),在室温下搅拌1小时。将反应液过滤后,将滤液减压浓缩,将所得残渣用水/二氯甲烷进行萃取。将有机相依次用水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸镁干燥后,进行减压浓缩。利用氧化铝色谱(洗脱液:二氯甲烷/环己烷=4/6(体积比))对残渣进行分离精制,得到(5-乙基-2-噻吩基)(2-乙酰基-5-甲氧基-1-苯基)酮(c-4)的白色固体(收量:7.6g、收率88.6%)。

[0367] 进而,在氩气气流下,向500mL容积的四颈烧瓶中添加化合物(c-4)(6.6g、22.8mmol)、乙酸(48mL)、乙醇(240mL),在65℃下进行搅拌,向该溶液中添加氯化铵(1.22g、22.8mmol)和乙酸铵(10.7g、139mmol)后,回流搅拌30分钟。将反应液过滤后,减压浓缩滤液,将所得残渣用水/二氯甲烷进行萃取。将有机相依次用水、饱和食盐水进行清洗,用无水硫酸镁干燥后,进行减压浓缩。利用硅胶色谱法(洗脱液:二氯甲烷)对残渣进行分离精制,得到化合物(c-5)的深蓝色固体(收量:2.1g、收率:35.2%)。

[0368] 最后,在氩气气流下,向2L容积的烧瓶中添加化合物(c-5)(2.0g、3.8mmol)和二氯甲烷(250mL),在室温下搅拌5分钟。滴加N,N-二异丙基乙基胺(1.48g、11.5mmol)和三氟化硼二乙基醚络合物(3.27g、23mmol),在室温下搅拌1小时。将反应液浓缩,利用硅胶柱色谱(洗脱液:二氯甲烷)对残渣进行分离精制,得到包含近红外荧光色素C1的深绿色固体的粉末组合物(收量:

[0369] 1.66g、收率:76%)。

[0370] ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCl_3/CCl_4$=1/1):δ7.85(s,2H),δ7.64(d,2H),δ7.39(s,1H),δ7.29(s,2H),δ6.98(m,4H),δ3.86(s,6H),δ2.98(q,4H),δ1.43(t,6H)ppm。

[0371] 

[0372] [合成例4]近红外荧光色素D1的合成

[0373] 近红外荧光色素D1按照Chemistry An Asian Journal、2013年、第8卷、第3123～3132页中记载的方法来合成。

[0374] 在2L容积的四颈烧瓶中,在氩气气流下,使5-溴-2-噻吩羧基醛(19.1g、0.1mol)和叠氮乙酸乙酯(51.6g、0.4mol)溶解于乙醇(800mL)后,在0℃的冰浴中向所得溶液中缓慢滴加20质量%乙醇钠乙醇溶液(136g、0.4mol),并搅拌2小时。在反应结束后,添加饱和氯化铵水溶液,将pH调整至弱酸性。进而,添加水,滤集沉淀物并干燥,由此得到2-叠氮-3-(5-溴-噻吩-2-基)-丙烯酸乙酯的黄色固体(收量:18.4g、收率:61.3%)。

[0375] 接着,向500mL容积的茄型烧瓶中投入2-叠氮-3-(5-溴-噻吩-2-基)-丙烯酸乙酯(18.1g、60mmol),使其溶解于邻二甲苯(200mL)后,回流搅拌1.5小时。将回流搅拌后的溶液减压浓缩后,使所得粗产物进行重结晶(溶液:己烷、乙酸乙酯)后,进行抽滤,将所得过滤物进行干燥,由此得到2-溴-4H-噻吩并[3.2-b]吡咯-5-羧酸乙酯(d-1)(收量:12.1g、收率:73.8%)。

[0376] 进而,向500mL容积的烧瓶中投入化合物(d-1)(6.0g、22mmol),添加将乙醇(200mL)、氢氧化钠(12.4g、310mmol)溶解于水100mL而得到的水溶液,回流搅拌1小时。回流搅拌后的溶液在自然冷却后,添加6mol/L盐酸而调整至酸性后,添加水并进行抽滤,将所得过滤物真空干燥,由此得到2-溴-4H-噻吩并[3.2-b]吡咯-5-羧酸(d-2)的灰色固体(收量:4.1g、收率:75.8%)。

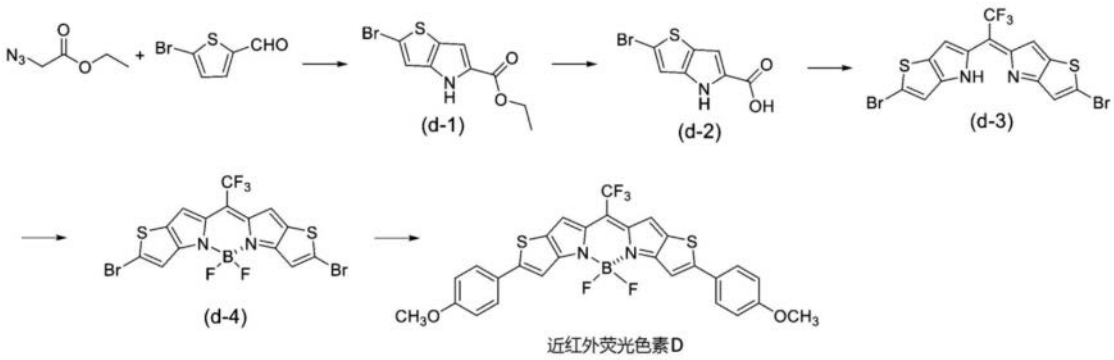
[0377] 接着,向300mL容积的三颈烧瓶中投入化合物(d-2)(4.0g、16.3mmol)、三氟乙酸(100mL),在40℃下进行搅拌。在化合物(d-2)溶解后,搅拌15分钟直至发泡平息为止。向搅拌后的溶液中添加三氟乙酸酐(36mL),在80℃下使其反应4小时。在反应结束后,向装有冰的饱和碳酸氢钠水溶液中添加反应液将溶液中和后,进行抽滤,并进行真空干燥,得到化合物(d-3)的粗制物。

[0378] 进而,在氩气气流下,向2L容积的烧瓶中添加化合物(d-3)和二氯甲烷(1L),在室温下搅拌5分钟。滴加三乙基胺(12mL)和三氟化硼二乙基醚络合物(16mL),在室温下搅拌1小时。将反应液浓缩,利用硅胶柱色谱(洗脱液:二氯甲烷)对残渣进行分离精制,得到2,8-二溴-11-三氟甲基-二噻吩并[2,3-b][3,2-g]-5,5-二氟-5-硼-3a,4a-二硫代-对称引达省(d-4)的深蓝绿色固体(收量:580mg、收率:13.4%)。

[0379] 最后,在氩气气流下,向200mL容积的三颈烧瓶中添加化合物(d-4)(200mg、0.378mmol)、4-甲氧基苯基硼酸(240mg、1.6mmol)、碳酸钠(120mg、1.2mmol)、甲苯/THF/水

＝1:1:1(60mL),用氩气鼓泡30分钟后,添加四(三苯基膦)钯(0)(22mg),在80℃下进行4小时的偶联反应。在冷却后,向反应液中添加水10mL,用二乙基醚萃取3次。将所得有机相用水和饱和食盐水清洗后,用无水硫酸镁干燥,减压浓缩溶剂。利用硅胶色谱(洗脱液:甲苯/乙酸乙酯＝20/1(体积比))对所得粗产物进行分离精制,得到包含近红外荧光色素D1的深绿色晶体的粉末组合物(收量:110mg、收率:49.8%)。

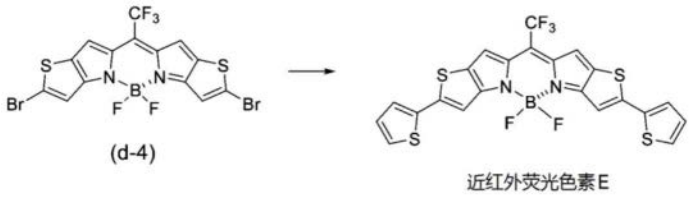
[0380] ^{1}H-NMR(300MHz,CD_2Cl_2):δ7.76(d,4H),δ7.34(s,2H),δ7.32(s,2H),δ7.03(d,4H),δ3.91(s,6H)ppm。

[0381] 

[0382] [合成例5]近红外荧光色素E1的合成

[0383] 在合成例4的偶联反应中,使用噻吩-2-硼酸(205mg、1.6mmol)来代替4-甲氧基苯基硼酸,除此之外,进行与合成例4相同的操作,得到包含近红外荧光色素E1的深绿色晶体的粉末组合物(收量:94mg、收率:46.4%)。

[0384] ^{1}H-NMR(300MHz,CD_2Cl_2):δ7.57(m,4H),δ7.54(d,2H),δ7.53(s,2H),δ7.34(s,2H),δ7.24(m,2H)ppm。

[0385] 

[0386] [合成例6]近红外荧光色素F1的合成

[0387] 近红外荧光色素F1参照Organic Letters、2012年、第4卷、第2670～2673页和Chmestry AEuropean Journal、2009年、第15卷、第4857～4864页,如下述那样地进行。

[0388] 向300mL容积的三颈烧瓶中添加4-叔丁基苯胺(29.8g、0.2mol)、6mol/L盐酸(100mL),边回流边滴加巴豆醛(15.4g、0.22mol),进而回流2小时。停止回流,对于该300mL容积的三颈烧瓶内的反应液,趁热添加氯化锌(27.2g、0.2mol),在室温下搅拌一晚。去除上清液,向黄色的糖浆状残渣中添加异丙醇,并回流2小时。将所得混合物冷却至70℃,添加石油醚(200mL),滤集所析出的晶体,用二乙基醚清洗后,使其干燥,由此得到锌络合物。将该锌络合物添加至水/氨(120mL/60mL)的混合液中,用二乙基醚二乙基醚(80mL)萃取3次。将所得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(f-1)的黄色液体(收量16.2g、收率41%)。

[0389] 接着,向200mL容积的二口烧瓶中投入化合物(f-1)(16.0g、80mmol)、氯仿(50mL)并搅拌,边将三氯异氰脲酸(6.52g、28mmol)分份边添加。将所得混合物回流1小时后,滤出析出的固体,用氯仿清洗,将所得有机层用1mol/L的硫酸萃取3次。将回收的水层合并,用碳

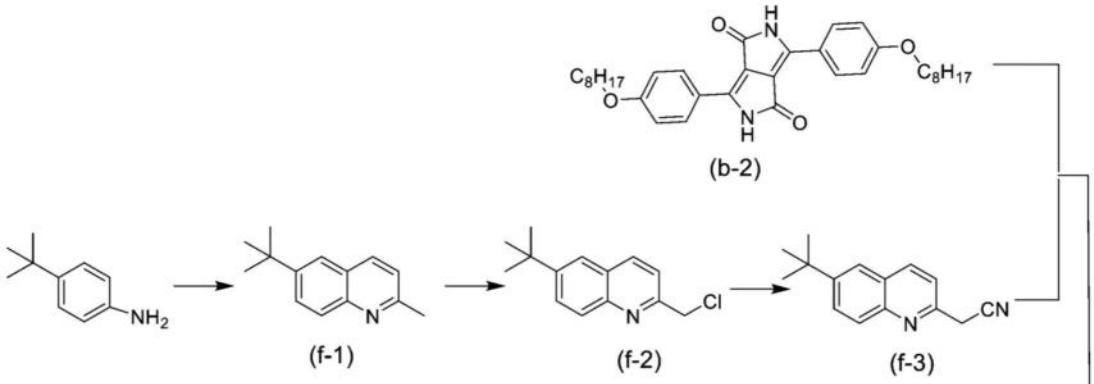
酸钠水溶液以pH成为3的方式进行调整,用二乙基醚萃取3次。将有机层用无水硫酸镁干燥后,进行浓缩,得到2-氯甲基-6-叔丁基-喹啉(f-2)的淡黄色晶体(收量:4.8g、收率:25.7%)。

[0390] 进而,向100mL容积的三颈烧瓶中投入化合物(f-2)(4.7g、20mmol)、氰化钠(1.47g、30mmol)、少量的碘化钠、DMF(50mL),在60℃下反应2小时。将反应液冷却后,用水(200mL)/乙酸乙酯(300mL)进行萃取,将所得乙酸乙酯层进一步用水清洗。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(f-3)的黄色晶体(收量:1.9g、收率:42.4%)。

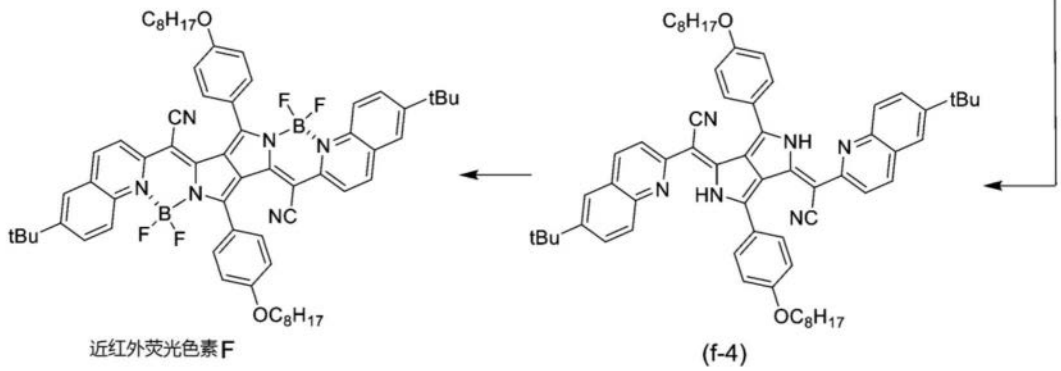
[0391] 接着,在氩气气流下,向200mL容积的三颈烧瓶中添加合成例2中得到的化合物(b-2)(2.18g、4.0mmol)、化合物(f-3)(1.9g、8.5mmol)、脱水甲苯(68mL),进行加热回流。在加热回流下,用注射器滴加磷酰氯(2.62mL、28mmol),进而,加热回流2小时。在反应结束后,边冰冷边添加二氯甲烷(40mL)和饱和碳酸氢钠水溶液(40mL),用二氯甲烷进行萃取。将有机层用无水硫酸镁进行处理,滤去硫酸镁后,减压去除溶剂,将残渣供于硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/乙酸乙酯),大致去除杂质。针对馏去溶剂而得到的残渣,再次利用硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/二氯甲烷)进行精制,得到前体(f-4)的绿色固体(收量:1.84g、收率:48%)。

[0392] 最后,在氩气气流下,向200mL容积的三颈烧瓶中添加前体(f-4)(1.72g、1.8mmol)、甲苯(45mL)、三乙基胺(4.35mL、31.4mmol)、三氟化硼二乙基醚络合物(7.88mL、62.7mmol),加热回流1小时。将反应液进行冰冷,滤取所析出的固体后,依次用水、饱和碳酸氢钠水溶液、50%甲醇水溶液和甲醇清洗该固体,使其减压干燥。将所得残渣溶解于甲苯,添加甲醇并使其沉淀,由此得到包含近红外荧光色素F1的绿色固体的粉末组合物(收量:1.10g、收率:58%)。

[0393] ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=8.42(m、2H)、8.14(d、2H)、7.74(dd、2H)、7.72(d、4H)、7.66(m、4H)、7.06(m、4H)、4.08(t、4H)、1.85(m、4H)、1.53(m、4H)、1.45-1.2(m、16H)、1.36(s、18H)、0.91(t、6H)ppm。



[0394]



[0395] [合成例7]近红外荧光色素G1的合成

[0396] 近红外荧光色素G1参照Organic Letters、2012年、第4卷、第2670～2673页和Chmestry A European Journal、2009年、第15卷、第4857～4864页,如下述那样地进行。

[0397] 在氩气气流下,向200mL容积的三颈烧瓶中添加氢化钠(60％分散体、液体石蜡)(4.0g、100mmol)、脱水DMF(40mL),并冷却至0℃。边在相同温度下搅拌边缓慢添加氰基乙酸叔丁酯(11.9g、85mmol),在室温下搅拌1小时。接着,添加2-氯-4,6-二甲基嘧啶(10g、70mmol),在90℃下反应36小时。将反应液注入至装有5％氯化钠水溶液(200ml)的锥形瓶中,用乙酸进行中和。滤集所析出的黄色沉淀物,用水清洗后,使其干燥,由此得到氰基-(4,6-二甲基-嘧啶-2-基)乙酸叔丁酯(g-1)(收量:9.8g、收率:56.9％)。

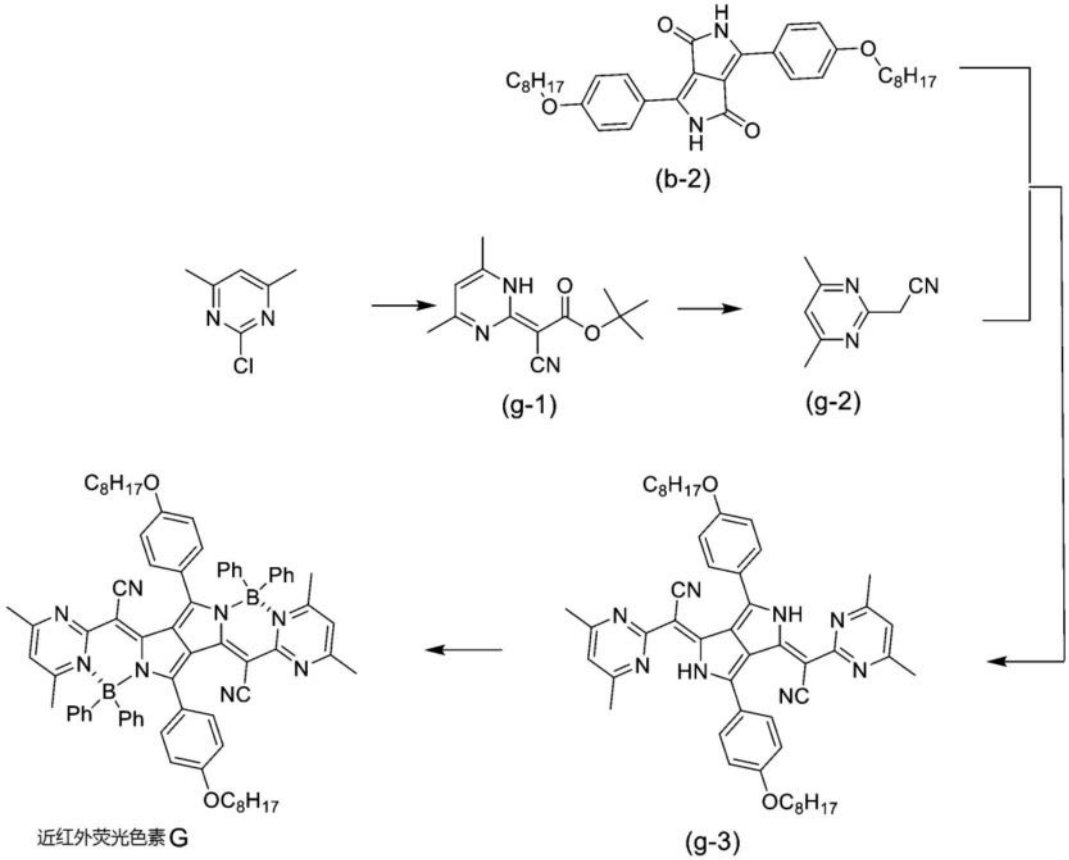
[0398] 接着,向300mL容积的三颈烧瓶中添加化合物(g-1)(9.8g、40mmol)、二氯甲烷(60mL)、三氟乙酸(30mL),在室温下反应过夜。将反应液用饱和碳酸钠水溶液进行中和,将二氯甲烷层分离后,用水清洗。将有机层用无水硫酸镁干燥后,进行浓缩,针对得到的残渣,利用柱色谱(石油醚/乙酸乙酯＝1/5)进行精制,得到(4,6-二甲基-嘧啶-2-基)乙腈(g-2)的白色晶体(收量:0.85g、收率:14.5％)。

[0399] 接着,在氩气气流下,向200mL容积的三颈烧瓶中添加合成例2中得到的化合物(b-2)(1.36g、2.5mmol)、化合物(g-2)(0.81g、5.5mmol)、脱水甲苯(50mL),进行加热回流。在加热回流下,用注射器滴加磷酰氯(2.34mL、25mmol),进而,加热回流2小时。在反应结束后,边冰冷边添加二氯甲烷(40mL)和饱和碳酸氢钠水溶液(40mL),用二氯甲烷进行萃取。将有机层用无水硫酸镁进行处理,滤去硫酸镁后,减压去除溶剂,将残渣供于硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/乙酸乙酯),大致去除杂质。针对馏去溶剂而得到的残渣,再次利用硅胶柱色谱(洗脱液:二氯甲烷/乙酸乙酯＝50/1)进行精制,得到前体(g-3)的绿色固体(收量:0.54g、收率:27％)。

[0400] 最后,在氩气气流下,向100mL容积的两颈烧瓶中投入前体(g-3)(522mg、0.65mmol)、N,N-二异丙基乙基胺(258mg、2.0mmol)、二氯甲烷(20mL),边回流边添加氯代二苯基硼烷(600mg、3.0mmol),反应过夜。将反应液用水清洗后,将有机层用无水硫酸镁进行干燥并浓缩。将残渣用甲醇清洗后,利用柱色谱(洗脱液:二氯甲烷/乙酸乙酯=100/1)进行精制,得到包含近红外荧光色素G1的绿色固体的粉末组合物(收量:0.24g、收率:32.6%)。

[0401] ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=7.11(m、20H)、6.43(m、4H)、6.25(s、2H)、6.02(m、4H)、3.92(t、4H)、2.27(s、6H)、1.78(m、10H)、1.5-1.2(m、20H)、0.85(t、6H)ppm。

[0402]



[0403] [合成例8]近红外荧光色素H1的合成

[0404] 近红外荧光色素H1参照Organic Letters、2012年、第4卷、第2670～2673页和Chmestry A European Journal、2009年、第15卷、第4857～4864页,如下述那样地进行。

[0405] 使用1-溴-2-乙基已烷(48g、249mmol)来代替1-溴辛烷(48g、249mmol),除此之外,进行与合成例2相同的操作,得到3,6-(4-(2-乙基已基)氧基苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4(2H,5H)-二酮(h-2)的红色固体(收量:4.6g)。

[0406] 接着,向100mL容积的两颈烧瓶中添加2-氨基-4-叔丁基苯酚(5.24g、31.7mmol)、2-cyano-acetymytic acid ethyl盐酸盐(4.45g、33.3mmol)、二氯甲烷(30mL),回流过夜。将反应液用二氯甲烷(100mL)稀释,用1mol/L氢氧化钠水溶液进行二次清洗。将有机层用无水硫酸镁干燥,馏去溶剂,得到(5-叔丁基-苯并噁唑-2-基)乙腈(h-3)的黄色液体(收量:6.3g、收率:88%)。

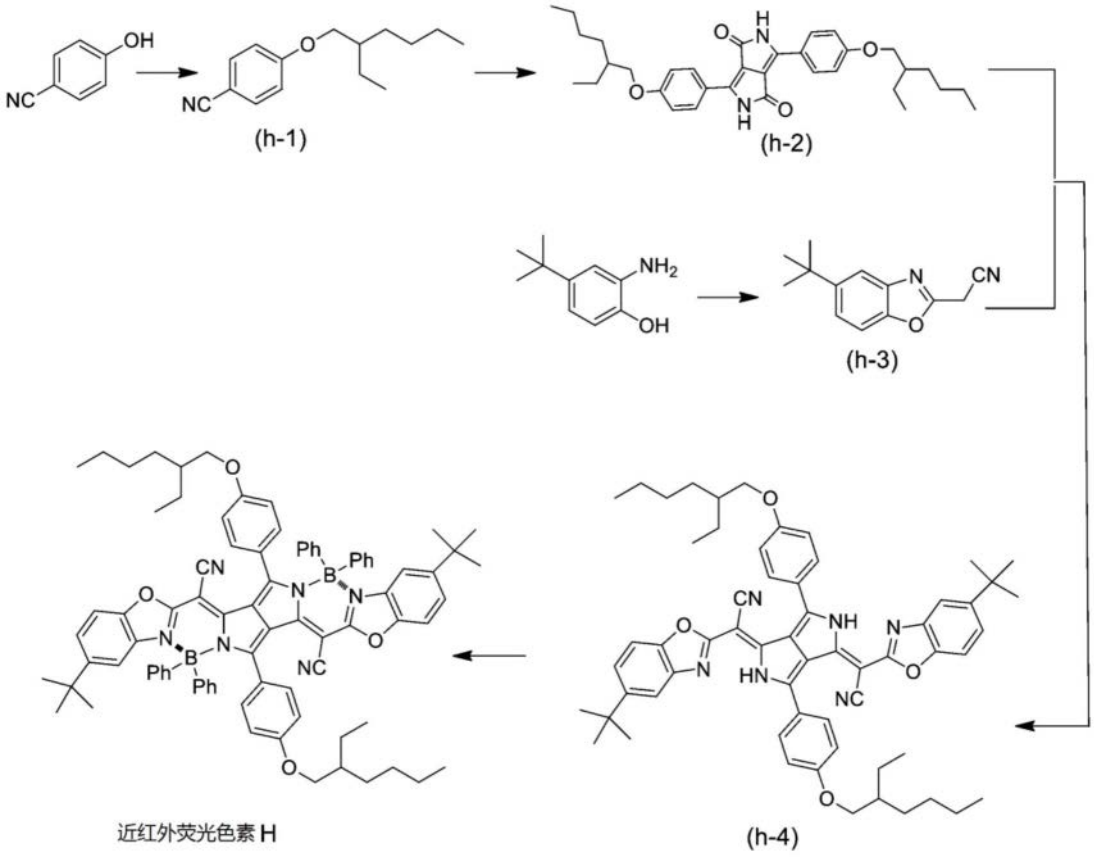
[0407] 接着,在氩气气流下,向200mL容积的三颈烧瓶中添加化合物(h-2)(1.64g、3.0mmol)、化合物(h-3)(1.41g、6.6mmol)、脱水甲苯(50mL),进行加热回流。在加热回流下,

用注射器滴加磷酰氯(2.34mL、25mmol),进而,加热回流2小时。在反应结束后,边冰冷边添加二氯甲烷(40mL)和饱和碳酸氢钠水溶液(40mL),用二氯甲烷进行萃取。将有机层用无水硫酸镁进行处理,滤去硫酸镁后,减压去除溶剂,将残渣供于硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/乙酸乙酯),大致去除杂质。针对馏去溶剂而得到的残渣,再次利用硅胶柱色谱(洗脱液:二氯甲烷)进行精制,得到前体(h-4)的蓝绿色固体(收量:0.98g、收率:35%)。

[0408] 最后,在氩气气流下,向100mL容积的两颈烧瓶中投入前体(h-4)(973mg、1.0mmol)、N,N-二异丙基乙基胺(387mg、3.0mmol)、二氯甲烷(30mL),边回流边添加氯代二苯基硼烷(900mg、4.5mmol),反应过夜。将反应液用水清洗后,将有机层用无水硫酸镁进行干燥,并浓缩。将残渣用甲醇清洗后,利用柱色谱(洗脱液:二氯甲烷)进行精制,得到包含近红外荧光色素H1的绿色固体的粉末组合物(收量:0.42g、收率:35%)。

[0409] ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCl_3$):δ=7.11(m、24H)、6.62(m、4H)、6.32(m、6H)、3.8-3.9(m、4H)、2.27(s、6H)、1.8(m、2H)、1.6-1.3(m、16H)、1.38(s、18H)、0.9-1.0(m、12H)ppm。

[0410]



[0411] [比较例1]

[0412] 针对合成例1中得到的近红外荧光色素A1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素A1的粉末(1.2g),添加相对于粉末量为8~10倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液添加至预先冷却的异丙醇中(甲苯溶液:异丙醇=2:1(体积比)),使其沉淀。过滤回收沉淀物,得到包含近红外荧光色素A2的绿色固体的粉末组合物(收量:0.74g、收率:62%)。

[0413] [实施例1]

[0414] 针对合成例1中得到的近红外荧光色素A1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素A1的粉末(1.2g),添加相对于粉末量为15~20倍左右的量的甲苯,

在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液直接静置,缓慢地进行去热,冷却至室温附近而使晶体析出。将析出的晶体过滤回收,得到包含近红外荧光色素A3的略显红黑的固体的粉末组合物(收量:0.5g、收率:45%)。

[0415] [比较例2]

[0416] 针对合成例2中得到的近红外荧光色素B1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素B1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为8~10倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液添加至预先冷却的异丙醇中(甲苯溶液:异丙醇=2:1(体积比)),使其沉淀。过滤回收沉淀物,得到包含近红外荧光色素B2的绿色固体的粉末组合物(收量:0.8g、收率:80%)。

[0417] [实施例2]

[0418] 针对合成例2中得到的近红外荧光色素B1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素B1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为15~20倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液直接静置,缓慢地进行去热,冷却至室温附近而使晶体析出。将析出的晶体过滤回收,得到包含近红外荧光色素B3的略显红黑的固体的粉末组合物(收量:0.75g、收率:63%)。

[0419] [比较例3]

[0420] 针对合成例3中得到的近红外荧光色素C1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素C1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为8~10倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液添加至预先冷却的异丙醇中(甲苯溶液:异丙醇=2:1(体积比)),使其沉淀。过滤回收沉淀物,得到包含近红外荧光色素C2的绿色固体的粉末组合物(收量:0.5g、收率:50%)。

[0421] [实施例3]

[0422] 针对合成例3中得到的近红外荧光色素C1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素C1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为15~20倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液直接静置,缓慢地进行去热,冷却至室温附近而使晶体析出。将析出的晶体过滤回收,得到包含近红外荧光色素C3的略显红黑的固体的粉末组合物(收量:0.4g、收率:33%)。

[0423] [比较例4]

[0424] 针对合成例4中得到的近红外荧光色素D1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素D1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为8~10倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液添加至预先冷却的异丙醇中(甲苯溶液:异丙醇=2:1(体积比)),使其沉淀。过滤回收沉淀物,得到包含近红外荧光色素D2的绿色固体的粉末组合物(收量:0.8g、收率:80%)。

[0425] [实施例4]

[0426] 针对合成例4中得到的近红外荧光色素D1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素D1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为15~20倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液直接静置,缓慢地进行去热,冷却至室温附近而使晶体析出。将析出的晶体过滤回收,得到包含近红外荧光色素D3的略显红黑的固体的粉末组合物(收量:0.5g、收率:50%)。

[0427] [比较例5]

[0428] 针对合成例5中得到的近红外荧光色素E1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素E1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为8～10倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液添加至预先冷却的异丙醇中(甲苯溶液:异丙醇＝2:1(体积比)),使其沉淀。过滤回收沉淀物,得到包含近红外荧光色素E2的绿色固体的粉末组合物(收量:0.7g、收率:70％)。

[0429] [实施例5]

[0430] 针对合成例5中得到的近红外荧光色素E1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素E1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为15～20倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液直接静置,缓慢地进行去热,冷却至室温附近而使晶体析出。将析出的晶体过滤回收,得到包含近红外荧光色素E3的略显红黑的固体的粉末组合物(收量:0.5g、收率:50％)。

[0431] [比较例6]

[0432] 针对合成例6中得到的近红外荧光色素F1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素F1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为8～10倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液添加至预先冷却的异丙醇中(甲苯溶液:异丙醇＝2:1(体积比)),使其沉淀。过滤回收沉淀物,得到包含近红外荧光色素F2的绿色固体的粉末组合物(收量:0.7g、收率:70％)。

[0433] [实施例6]

[0434] 针对合成例6中得到的近红外荧光色素F1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素F1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为15～20倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液直接静置,缓慢地进行去热,冷却至室温附近而使晶体析出。将析出的晶体过滤回收,得到包含近红外荧光色素F3的略显红黑的固体的粉末组合物(收量:0.6g、收率:60％)。

[0435] [比较例7]

[0436] 针对合成例7中得到的近红外荧光色素G1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素G1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为8～10倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液添加至预先冷却的异丙醇中(甲苯溶液:异丙醇＝2:1(体积比)),使其沉淀。过滤回收沉淀物,得到包含近红外荧光色素G2的绿色固体的粉末组合物(收量:0.7g、收率:70％)。

[0437] [实施例7]

[0438] 针对合成例7中得到的近红外荧光色素G1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素G1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为15～20倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液直接静置,缓慢地进行去热,冷却至室温附近而使晶体析出。将析出的晶体过滤回收,得到包含近红外荧光色素G3的略显红黑的固体的粉末组合物(收量:0.4g、收率:33％)。

[0439] [比较例8]

[0440] 针对合成例8中得到的近红外荧光色素H1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素H1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为8～10倍左右的量的甲苯,

在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液添加至预先冷却的异丙醇中(甲苯溶液:异丙醇＝2:1(体积比)),使其沉淀。过滤回收沉淀物,得到包含近红外荧光色素H2的绿色固体的粉末组合物(收量:0.5g、收率:42％)。

[0441] [实施例8]

[0442] 针对合成例8中得到的近红外荧光色素H1,如下述那样操作,通过重结晶来进行精制。对于近红外荧光色素H1的粉末(1.0g),添加相对于粉末量为15～20倍左右的量的甲苯,在加热回流下使其溶解。将加热溶解的甲苯溶液直接静置,缓慢地进行去热,冷却至室温附近而使晶体析出。将析出的晶体过滤回收,得到包含近红外荧光色素H3的略显红黑的固体的粉末组合物(收量:0.3g、收率:25％)。

[0443] [试验例1]

[0444] 测定合成例1～8、比较例1～8和实施例1～8中得到的粉末组合物的反射光谱。

[0445] 在漫反射光谱测定中,使用分光光度计(型号:V-770、日本分光公司制)和积分球单元(型号:ISN-923、日本分光公司制)和粉末池(型号:PSH-002、日本分光公司制)。作为标准白板,使用Labsphere公司制的基线校正用标准白板Spectralon(注册商标),求出相对反射率。在样品测定前,使用标准白板Spectralon来实施基线校正。在粉末样品测定时使粉末样品的厚度成为3mm以上,以完全覆盖粉末池的窗整体。

[0446] [表1]

[0447]

粉末组合物	300~400nm的平均反射率[%]	在520~560nm有无具有峰顶的峰	520~560nm的最大反射率[%]
近红外荧光色素Ａ１	11	有[540nm附近]	21
近红外荧光色素Ａ２	11	有[540nm附近]	20
近红外荧光色素Ａ３	10	无	10
近红外荧光色素Ｂ１	11	有[540nm附近]	23
近红外荧光色素Ｂ２	9	有[540nm附近]	21
近红外荧光色素Ｂ３	10	无	10
近红外荧光色素Ｃ１	9	有[540nm附近]	19
近红外荧光色素Ｃ２	10	有[540nm附近]	20
近红外荧光色素Ｃ３	10	无	10
近红外荧光色素Ｄ１	9	有[540nm附近]	25
近红外荧光色素Ｄ２	10	有[540nm附近]	23
近红外荧光色素Ｄ３	10	无	12
近红外荧光色素Ｅ１	11	有[540nm附近]	18
近红外荧光色素Ｅ２	10	有[540nm附近]	19
近红外荧光色素Ｅ３	9	无	9
近红外荧光色素Ｆ１	10	有[540nm附近]	20
近红外荧光色素Ｆ２	11	有[540nm附近]	21
近红外荧光色素Ｆ３	10	无	10
近红外荧光色素Ｇ１	10	有[540nm附近]	22
近红外荧光色素Ｇ２	10	有[540nm附近]	22
近红外荧光色素Ｇ３	9	无	10
近红外荧光色素Ｈ１	10	有[540nm附近]	20
近红外荧光色素Ｈ２	11	有[540nm附近]	21
近红外荧光色素Ｈ３	9	无	11

[0448] 将测定结果示于表1。在表的“在520-560nm处具有峰顶的峰的有无”一栏中,“有”后面的括号内表示峰顶的波长。在该栏中,“无”也包括下述情况:在520～560nm处具有峰,

但由520～560nm这一范围内的最大反射率减去300～400nm的平均反射率而得到的值为5%以下,是可以忽略的程度的峰。另外,将近红外荧光色素A2和近红外荧光色素A3的300～600nm的反射光谱示于图1。

[0449] 如表1所示那样,在利用甲苯使其加热溶解后,添加异丙醇而使其结晶化的近红外荧光色素在520～560nm处均确认到具有峰顶的峰。与此相对,在利用甲苯使其加热溶解后,进行缓慢冷却而使其结晶化的近红外荧光色素在520～560nm处均未确认到具有峰顶的峰。

[0450] [比较例9～24、实施例9～16]

[0451] 使用合成例1～8、比较例1～8和实施例1～8中得到的粉末组合物和树脂粒料,利用熔融混炼法来制造树脂组合物,由所得树脂组合物成型出板。

[0452] 作为树脂粒料,使用下述物质。

[0453] TPU:热塑性聚氨酯树脂制粒料(制品名:Tecoflex EG80A、Lubrizol公司制)

[0454] ABS:ABS树脂制粒料(制品名:TECHNO ABS 330、TECHNO POLYMER公司制)

[0455] GPPS:聚苯乙烯树脂制粒料(制品名:Dicstyrene CR-2500、DIC公司制)

[0456] PP:聚丙烯树脂制粒料(制品名:PC630A、SUNALLOMER公司制)

[0457] PE:聚乙烯树脂制粒料(制品名:NOVATEC LD(商标)LC600A、日本聚乙烯公司制)

[0458] PC:聚碳酸酯树脂制粒料(制品名:IUPILON S3000、三菱工程塑料公司制)

[0459] PS:聚苯乙烯树脂制粒料(制品名:DICSTYRENE(商标)CR-2500、DIC公司制)

[0460] PET:聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂制粒料(制品名:VYLOPET(商标)EMC-500、东洋纺公司制)

[0461] 首先,将近红外荧光色素的粉末组合物和树脂粒料以表3～6中记载的组成进行混合,使近红外荧光色素的粉末组合物附着于树脂粒料表面。接着,将所得混合物进行熔融混炼,注射成型出板(90mm×50mm×3mm)。熔融混炼和板的注射成型在下述条件下使用注射成型机来进行。注射成型机的料筒设定温度和模具温度根据树脂粒料的种类进行设定。

[0462] 熔融混炼和注射成型的条件

[0463] 装置:注射成型机(制品名:EC50SXII-1.5A、东芝公司制)

[0464] 料斗下设定温度:60℃

[0465] 注射压力:99MPa

[0466] 背压:20MPa

[0467] 螺杆转速:140/min

[0468] 注射速度:70mm/s

[0469] 注射时间:10秒钟

[0470] 冷却时间:20秒钟

[0471] 喷嘴动作:在计量结束后后退2秒钟

[0472] [表2]

[0473]

树脂粒料	机筒设定温度[℃]	模具温度[℃]
TPU	190	40
ABS	220	50
GPPS	220	40
PP	220	40

PE	180	40
PC	280	80
PS	230	40
PET	270	100

[0474] (近红外荧光色素的分散性评价)

[0475] 针对所制造的各板,每种板各观察10片的表面,评价近红外荧光色素的分散性。评价基准如下所示。观察使用目视和显微镜(型号:VHX-7000、基恩士公司制)来进行。将评价结果示于表3～6。

[0476] 树脂中的分散性评价(成型物评价)

[0477] 评价A:目视观察10片板,1片也未观察到色素聚集物、条纹拖痕(条纹状的外观缺陷)。

[0478] 评价B^{+}:10片板之中目视观察到色素聚集物或条纹拖痕的是2片以下,且利用显微镜计测到的色素聚集物的长径均小于100μm。

[0479] 评价B:10片板之中目视观察到色素聚集物或条纹拖痕的是2片以下,且利用显微镜计测到的色素聚集物之中的长径为100μm以上的板为1个以上。

[0480] 评价B-:10片板之中目视观察到色素聚集物或条纹拖痕的是3片以下。

[0481] (薄膜的光学特性评价)

[0482] 进而,将所制造的各板边用加热至200℃的铁板夹持边加热5分钟,边将该铁板冷却,边以5～10mPa进行加压。针对所得薄膜,使用紫外可见近红外分光光度计(型号:UV3600、SHIMADZU公司制)测定吸收光谱,使用绝对PL量子收率测定装置(制品名:Quantaurus-QY C11347、Hamamatsu Photonics公司制)测定发光光谱。将测定结果示于表3～6。

[0483] [表3]

[0484]

		比较例9	比较例10	比较例11	比较例12	比较例13	比较例14	比较例15	比较例16
树脂种类(质量[g])		TPU(400)	TPU(400)	TPU(400)	TPU(400)	TPU(400)	TPU(400)	TPU(400)	TPU(400)
色素种类(质量[mg])		A1(20)	B1(20)	C1(20)	D1(20)	E1(20)	F1(20)	G1(20)	H1(20)
光学特性评价	极大吸收波长[nm]	730	739	740	737	741	764	756	744
	极大荧光波长[nm]	755 823	758 833	782	765	772	776 865	778 870	787 865
	荧光量子效率[%]	26	37	14	17	11	38	35	36
成型体评价	分散性	B	B^{-}	B	B^{-}	B^{-}	B	B^{-}	B

[0485] [表4]

[0486]

		比较例17	比较例18	比较例19	比较例20	比较例21	比较例22	比较例23	比较例24
树脂种类（质量[g]）		TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)
色素种类（质量[mg]）		A2 (20)	B2 (20)	C2 (20)	D2 (20)	E2 (20)	F2 (20)	G2 (20)	H2 (20)
光学特性评价	极大吸收波长[nm]	730	739	740	737	741	764	755	744
	极大荧光波长[nm]	756 823	758 833	781	765	772	775 864	777 870	787 864
	荧光量子效率[%]	25	36	14	16	10	37	35	36
成型体评价	分散性	B	B⁻	B	B⁻	B⁻	B	B⁻	B

[0487] [表5]

[0488]

		实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
树脂种类（质量[g]）		TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)
色素种类（质量[mg]）		A3 (20)	B3 (20)	C3 (20)	D3 (20)	E3 (20)	F3 (20)	G3 (20)	H3 (20)
光学特性评价	极大吸收波长[nm]	729	739	740	736	740	763	756	744
	极大荧光波长[nm]	754 823	758 832	781	764	772	775 864	778 869	786 865
	荧光量子效率[%]	27	39	15	18	12	39	36	39
成型体评价	分散性	A	A	A	A	A	A	A	A

[0489] [表6]

[0490]

		实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22
树脂种类（质量[g]）		TPU (400)	TPU (400)	TPU (400)	ABS (400)	GPPS (400)	PP (400)
色素种类（质量[mg]）		A3 (2)	A3 (200)	A3 (2000)	B3 (20)	C3 (20)	D3 (20)
光学特性评价	极大吸收波长[nm]	730	730	730	740	738	734
	极大荧光波长[nm]	755 823	755 823	755 823	757 830	779	761
	荧光量子效率[%]	26	26	26	40	16	18
成型体评价	分散性	A	A	A	A	A	A

[0491] [表7]

[0492]

		实施例23	实施例24	实施例25	实施例26
树脂种类（质量[g]）		PE (400)	PC (400)	PS (400)	PET (400)
色素种类（质量[mg]）		E3 (20)	F3 (20)	G3 (20)	H3 (20)
光学特性评价	极大吸收波长[nm]	739	767	753	743
	极大荧光波长[nm]	771	778 867	777 869	782 862
	荧光量子效率[%]	13	36	36	39
成型体评价	分散性	A	A	A	A

[0493] 如表3～7所示那样,由含有在520～560nm的范围内未观察到具有峰顶的峰的近红外荧光色素A3～H3的树脂组合物形成的成型体几乎观察不到色素聚集物、外观缺陷,可确认这些近红外荧光色素在树脂中的分散性非常良好。

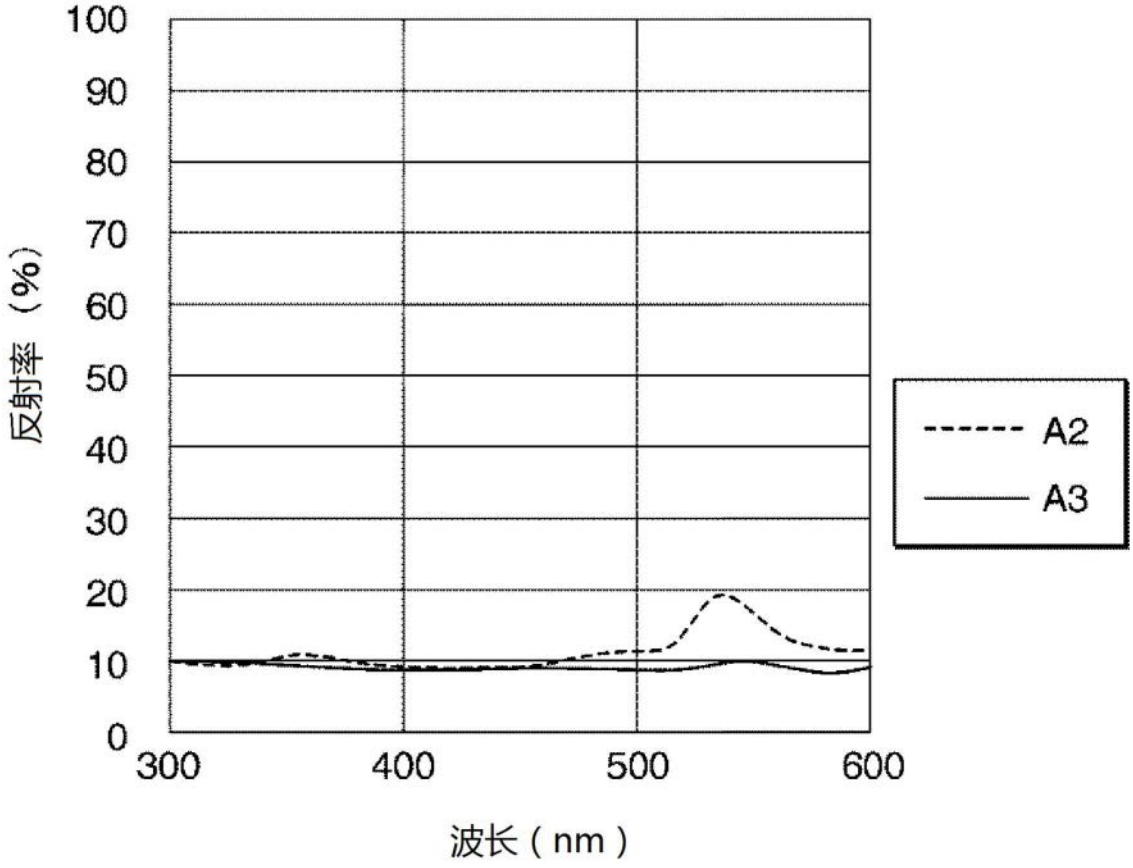


图1