

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年9月17日(17.09.2009)

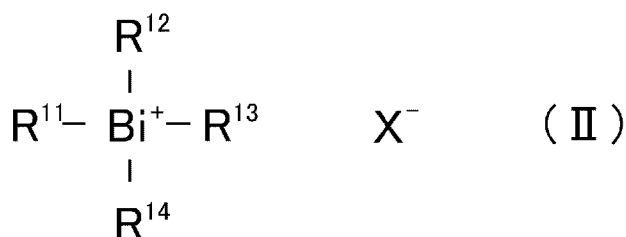
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/113217 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 65/10 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)  
C08F 2/50 (2006.01) C07F 9/94 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/072545
- (22) 国際出願日: 2008年12月11日(11.12.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-061205 2008年3月11日(11.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人京都大学(Kyoto University) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 俣野 善博 (MATANO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 今堀 博 (IMAHORI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 辻田 幸史, 外(TSUJITA, Takashi et al.); 〒1710033 東京都豊島区高田3-1-1-12 K Tビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則 4.17 に規定する申立て:  
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NOVEL CATIONIC PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR

(54) 発明の名称: 新規な光カチオン重合開始剤



(57) Abstract: Disclosed is a novel cationic photopolymerization initiator which efficiently absorbs light and generates protons. A preferable example of the cationic photopolymerization initiator may be composed of a bismuthonium salt represented by general formula (II). [In the formula, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> may be the same or different and each represents an optionally substituted monocyclic aryl group or an optionally substituted monocyclic heteroaryl group; R<sup>14</sup> represents an optionally substituted condensed polycyclic aromatic group or an optionally substituted condensed polycyclic heterocyclic group; and X<sup>-</sup> represents a counter anion to a cation.]

(57) 要約: 本発明の課題は、光を効率的に吸収してプロトンを生産させる新規な光カチオン重合開始剤を提供することである。その解決手段としての本発明において、好適な光カチオン重合開始剤としては、下記的一般式(II)で表されるビスムトニウム塩からなるものが挙げられる。〔式中、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基または置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基である。R<sup>14</sup>は置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基または置換基を有していてもよい縮合多環複素環基である。X<sup>-</sup>はカチオンに対するアニオンである〕



WO 2009/113217 A1

## 明 細 書

### 新規な光カチオン重合開始剤

#### 技術分野

[0001] 本発明は、光を効率的に吸収してプロトンを発生させる新規な光カチオン重合開始剤に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、印刷インキ、塗料、コーティング材などに使用される光硬化性樹脂組成物として、光ラジカル重合反応を利用するものとともに、光カチオン重合反応を利用するものが注目されていることは周知の通りである。光カチオン重合反応を利用する光硬化性樹脂組成物は、主たる構成成分として、例えばエポキシ基、オキシetan基、ビニルエーテル基などを有する光カチオン重合性化合物と、当該化合物を重合させるための光カチオン重合開始剤を含む。光カチオン重合開始剤は、光カチオン重合反応を開始させるためのプロトンを発生させる役割を担っており、よく知られているものとして、スルホニウム塩系光カチオン重合開始剤やヨードニウム塩系光カチオン重合開始剤などがある。

[0003] 光カチオン重合開始剤には、光を効率的に吸収すること、カチオン原子とその置換基の炭素原子との結合(例えば $S^+-Ph$ 結合や $I^+-Ph$ 結合)が開裂しやすいこと、カチオン原子が還元されやすいことなどの特性が要求される。既に市販されている光カチオン重合開始剤の中にもこれらの特性に優れるものが存在するが、さらに優れた特性を備える光カチオン重合開始剤が求められている。

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

[0004] そこで本発明は、光を効率的に吸収してプロトンを発生させる新規な光カチオン重合開始剤を提供することを目的とする。

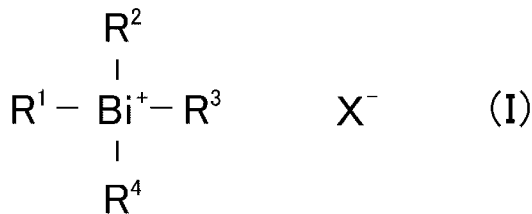
##### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は上記の点に鑑みて研究を進める過程において、第15族第6周期に属するビスマスに着目した。ビスマスは同族の軽元素と比べて炭素との結合エネルギーが

小さく、また5価ビスマスは容易に3価ビスマスに還元される。さらに、ビスマスは周辺の重元素と比べて毒性はるかに低い。そこで、ビスマスの光カチオン重合開始剤としての利用を鋭意検討した結果、ビスマスのオニウム塩(ビスムトニウム塩)が光カチオン重合開始剤として有効に機能することを見出した。

[0006] 上記の知見に基づいてなされた本発明の光カチオン重合開始剤は、請求項1記載の通り、下記の一般式(I)で表されるビスムトニウム塩からなることを特徴とする。

[化1]



[式中、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基または置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基である。 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基、 $-\text{CH}=\text{CR}^5\text{R}^6$ (式中、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ は同一または異なって水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基のいずれかである)、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{COR}^7$ (式中、 $\text{R}^7$ は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基のいずれかである。 $n$ は1または2である)のいずれかである。 $\text{X}^-$ はカチオンに対するアニオンである]

また、請求項2記載の光カチオン重合開始剤は、請求項1記載の光カチオン重合開始剤において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ が置換基を有していてもよい単環のアリール基であることを特徴とする。

また、請求項3記載の光カチオン重合開始剤は、請求項1記載の光カチオン重合開始剤において、 $R^3$ と $R^4$ の少なくとも1つが置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であることを特徴とする。

また、請求項4記載の光カチオン重合開始剤は、請求項1記載の光カチオン重合開始剤において、 $X^-$ が $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ORf^-$ 、 $NRf_2^-$ 、 $B(Ar)_4^-$  ( $Rf$ はペルフルオロアルキルスルホニル基であり、 $Ar$ は置換基を有していてもよいアリール基である)のいずれかであることを特徴とする。

また、本発明の光カチオン重合性化合物の重合方法は、請求項5記載の通り、請求項1記載の光カチオン重合開始剤を用いて行うことを特徴とする。

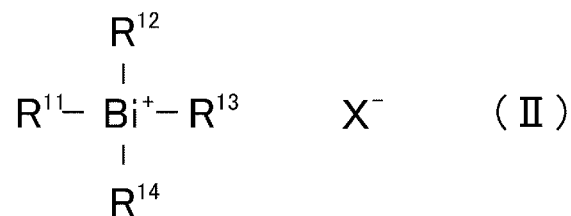
また、請求項6記載の重合方法は、請求項5記載の重合方法において、光カチオン重合性化合物がエポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基から選ばれる少なくとも1つを有する化合物であることを特徴とする。

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、請求項7記載の通り、光カチオン重合性化合物と請求項1記載の光カチオン重合開始剤を少なくとも含有することを特徴とする。

また、本発明の硬化物は、請求項8記載の通り、請求項7記載の光硬化性樹脂組成物を硬化して得られることを特徴とする。

また、本発明のビスムトニウム塩は、請求項9記載の通り、下記の一般式(II)で表されることを特徴とする。

[化2]



[式中、 $R^{11}$ と $R^{12}$ と $R^{13}$ は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基または置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基である。 $R^{14}$ は置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基または置換基を有していてもよい縮合多環複素

環基である。X<sup>-</sup>はカチオンに対するアニオンである]

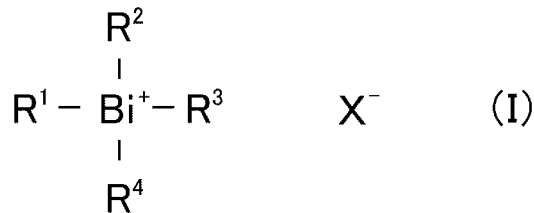
### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、光を効率的に吸収してプロトンを発生させる新規な光カチオン重合開始剤を提供することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の光カチオン重合開始剤は、下記の一般式(I)で表されるビスムトニウム塩からなることを特徴とするものである。

[化3]



[式中、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基または置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基である。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基、-CH=CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>(式中、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は同一または異なって水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基のいずれかである)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COR<sup>7</sup>(式中、R<sup>7</sup>は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基のいずれかである。nは1または2である)のいずれかである。X<sup>-</sup>はカチオンに対するアニオンである]

[0009] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>における置換基を有していてもよい単環のアリール基における単環のアリール基としては、フェニル基が挙げられる。

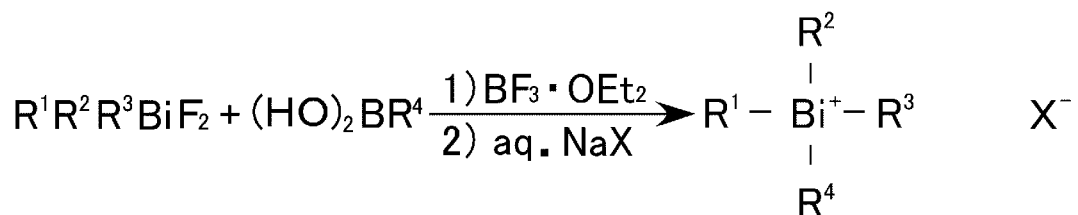
- [0010]  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ における置換基を有していてもよい単環のヘテロアリーール基における単環のヘテロアリーール基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、フリル基などが挙げられる。
- [0011]  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ における置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基における縮合多環芳香族基としては、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基などが挙げられる。
- [0012]  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ における置換基を有していてもよい縮合多環複素環基における縮合多環複素環基としては、カルバゾリル基、フェナントロリル基、アクリジニル基などが挙げられる。
- [0013]  $R^5, R^6, R^7$ における置換基を有していてもよいアルキル基におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数が1~18個のアルキル基が挙げられる。
- [0014] 置換基を有していてもよい単環のアリーール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリーール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基における置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数が1~18個のアルキル基(置換基を有していてもよい)、ビニル基、アリル基、ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基などの炭素数が2~10個のアルケニル基(置換基を有していてもよい)、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などの炭素数が1~10個のアルコキシ基(置換基を有していてもよい)、フェニル基、ナフチル基などのアリーール基(置換基を有していてもよい)、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、フリル基などのヘテロアリーール基(置換基を有していてもよい)、フェニルチオ基などのアリーールチオ基(置換基を有していてもよい)、ベンジル基、フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基

、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、2-(2-ナフチル)エチル基、3-(1-ナフチル)プロピル基、3-(2-ナフチル)プロピル基などのアリーールアルキル基(置換基を有していてもよい)、2-ピロリルメチル基、2-ピリジルメチル基、3-ピリジルメチル基、4-ピリジルメチル基、2-チエニルメチル基、2-(2-ピリジル)エチル基、2-(3-ピリジル)エチル基、2-(4-ピリジル)エチル基、3-(2-ピロリル)プロピル基などのヘテロアリーールアルキル基(置換基を有していてもよい)、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。置換基を有していてもよいアルキル基における置換基としては、上記のアルケニル基、アルコキシ基、アリーール基、ヘテロアリーール基、アリーールチオ基、ジアルキルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

[0015]  $X^-$ としては、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ORf^-$ 、 $NRf_2^-$ 、 $B(Ar)_4^-$ ( $Rf$ はペルフルオロアルキルスルホニル基であり、 $Ar$ は置換基を有していてもよいアリーール基である)などが挙げられるが(ペルフルオロアルキルスルホニル基としてはトリフルオロメタンスルホニル基に代表されるペルフルオロアルキル部分の炭素数が1~8のものが例示され、置換基を有していてもよいアリーール基の定義は前記の通りである)、 $SbF_6^-$ がプロトンを効果的に発生させることができる点において望ましい。

[0016] 上記の一般式(I)で表されるビスムトニウム塩は、本発明者のこれまでの研究成果から公知の化合物であるか(例えばOrganometallics 1998, 17, 4332-4334を参照のこと)、公知でない化合物であっても、前記の文献に従って下記の反応によって合成することができる。

[化4]



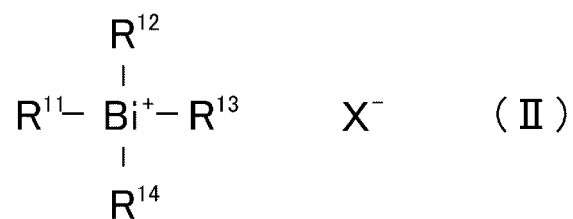
[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^-$ は前記の通りである。NaXは $X^-$ に対応するナトリウム塩であ

る]

[0017] 本発明の光カチオン重合開始剤は、例えばエポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基などを有する光カチオン重合性化合物の重合に適したものである。本発明の光カチオン重合開始剤を光カチオン重合性化合物と混合して光硬化性樹脂組成物とし、当該組成物を例えば基材(例えば金属や合成樹脂からなるものが挙げられるが基材の材質はこれらに限定されるものではない)に塗布した後、例えば波長範囲が300~500 nmの光照射を10秒間~3時間行くと、プロトンが効果的に発生して光カチオン重合性化合物の光カチオン重合反応が起こり、その結果物としての硬化物を得ることができる。光硬化性樹脂組成物中における本発明の光カチオン重合開始剤の存在量は、例えば光カチオン重合性化合物に対して0.01~5 mol%である。なお、光硬化性樹脂組成物には、ペリレン、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロー、ベンゾフラビン、セトフラビンT、ピレン、9,10-ジブトキシアントラセン、1,2-ベンズアセトラセン、フェノチアジン、コロネン、チオキサントン、フルオレノン、ベンゾフェノン、アントラキノンなどを、光カチオン重合反応を促進させるための増感剤として含ませてもよい。この場合、増感剤(モル吸光係数が例えば $3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上のものが望ましく、 $5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上のものがより望ましい)は本発明の光カチオン重合開始剤に対して1/100~1/5程度の量(モル比)で添加すればよく、照射する光は増感剤の光吸収特性に応じて例えば300~700 nmの波長範囲で適宜選択すればよい。光源としては、高圧水銀灯の他、各種レーザー、キセノンランプ、ハロゲンランプなどを利用することができる。

[0018] 本発明において、好適な光カチオン重合開始剤としては、下記の一般式(II)で表されるビスムトニウム塩からなるものが挙げられる。

[化5]



[式中、 $\text{R}^{11}$ と $\text{R}^{12}$ と $\text{R}^{13}$ は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール



基または置換基を有していてもよい単環のヘテロアリアル基である。R<sup>14</sup>は置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基または置換基を有していてもよい縮合多環複素環基である。X<sup>-</sup>はカチオンに対するアニオンである]

[0019] 上記の一般式(II)で表されるビスムトニウム塩は、Biカチオン原子に縮合多環芳香族基または縮合多環複素環基が結合していることから、より長波長(hν > 350 nm)の光を効率的に吸収してプロトンを発生させることができるので、工業的規模での利用に適していることに加え、その合成も前出の文献記載の方法によって容易に行うことができる。

### 実施例

[0020] 以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定して解釈されるものではない。

[0021] 実施例1:

(A)ビスムトニウム塩の合成

(1)SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>をアニオンとするトリス(4-メチルフェニル)(1-ピレニル)ビスムトニウム塩(2a・SbF<sub>6</sub>)の合成

トリス(4-メチルフェニル)ビスマスジフルオリド(0.52 g, 1 mmol)と1-ピレニルホウ酸(0.27 g, 1.1 mmol)を含む塩化メチレン溶液(10 mL)に0°CでBF<sub>3</sub>・OEt<sub>2</sub>(0.23 mL, 2.0 mmol)を滴下し、混合物を室温で2時間攪拌した。NaSbF<sub>6</sub>(5.2 g, 20 mmol)の水溶液を加え、得られた二層の液を20分間激しく攪拌した後、水層を分離し、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン溶液を集めて硫酸マグネシウムで乾燥した後、短いシリカゲルカラムを通した。溶出液を減圧下で濃縮した後、得られた固体を塩化メチレン-ジエチルエーテルで再結晶することにより、目的化合物を薄黄色の結晶として得た(収率: 95 %, 0.87 g)。

[0022] Mp 180–182 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 2.47 (s, 9H), 7.54 (d, 6H, J = 7.6 Hz), 7.68 (d, 6H, J = 7.6 Hz), 7.84 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.17 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 8.19 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.22 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.29 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 8.32 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.35–8.43 (m, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 21.6, 123.9, 125.5, 126.9, 127.1, 127.2, 127.4, 127.6, 128.1, 128.9, 130.2, 130.4, 130.9, 131.4, 131.6, 133.2, 133.5, 134

.5, 135.3, 143.9; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  1584, 1488, 1456, 1392, 1312, 1239, 1207, 1189, 1053, 1004, 849, 795, 709, 656 (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 474 cm<sup>-1</sup>; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 342 (27000), 352 (31000), 358 (30000), 377 nm (9600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>); MS (MALDI-TOF) m/z 683 ([M-SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>). Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>BiF<sub>6</sub>Sb: C, 48.34; H, 3.29. Found: C, 48.19; H, 3.26.

[0023] (2)PF<sub>6</sub><sup>-</sup>をアニオンとするトリス(4-メチルフェニル)(1-ピレニル)ビスムトニウム塩(2a•PF<sub>6</sub>)の合成

上記と同様の方法で合成した。

Mp 179-182 °C (decomp); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.46 (s, 9H), 7.54 (d, 6H, J = 7.6 Hz), 7.68 (d, 6H, J = 7.6 Hz), 7.83 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.15 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 8.17 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.22 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.27 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 8.31 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 8.37 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 8.40 (d, 1H, J = 8.4 Hz); IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  1584, 1487, 1454, 1392, 1311, 1239, 1208, 1189, 1053, 1005, 900-700 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 707 cm<sup>-1</sup>; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 342 (25000), 352 (29000), 358 (28000), 377 nm (8900 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>); MS (MALDI-TOF) m/z 683 (M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>). Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>BiF<sub>6</sub>P: C, 53.63; H, 3.65. Found: C, 53.63; H, 3.52.

[0024] (3)BF<sub>4</sub><sup>-</sup>をアニオンとするトリス(4-メチルフェニル)(1-ピレニル)ビスムトニウム塩(2a•BF<sub>4</sub>)の合成

上記と同様の方法で合成した。

Mp 231-233 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.45 (s, 9H), 7.50 (d, 6H, J = 8.1 Hz), 7.74 (d, 6H, J = 8.1 Hz), 7.82 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.14 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 8.16 (d, 1H, J = 9.2 Hz), 8.17 (d, 1H, J = 9.2 Hz), 8.26 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.29 (d, 1H, J = 7.3 Hz), 8.32 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 8.36 (d, 1H, J = 7.3 Hz), 8.38 (d, 1H, J = 8.1 Hz); IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  1584, 1486, 1463, 1391, 1312, 1241, 1206, 1150-900 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), 848, 796, 705 cm<sup>-1</sup>; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 341 (26000), 352 (29000), 358 (27000), 377 nm (8800 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>); MS (FAB) m/z 683 (M<sup>+</sup>-BF<sub>4</sub>). Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>BBiF<sub>4</sub>: C, 57.68; H, 3.92. Found: C, 57.62; H, 3.88.

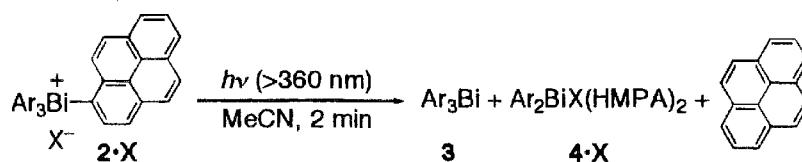
[0025] (4)SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>をアニオンとするトリフェニル(1-ピレニル)ビスムトニウム塩(2b•SbF<sub>6</sub>)の合成

上記と同様の方法で合成した。  
Mp 176–177 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  7.68–7.77 (m, 9H), 7.83 (br-s, 6H), 7.85 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 8.16–8.24 (m, 3H), 8.29–8.34 (m, 3H), 8.39–8.43 (m, 2H); IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  1584, 1566, 1475, 1437, 991, 850, 816, 730, 709, 685, 659 ( $\text{SbF}_6^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 351 (29900), 377 nm (6900  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ); MS (MALDI-TOF)  $m/z$  642 ( $[\text{M}-\text{SbF}_6]^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{BiF}_6\text{Sb}_6$ : C, 46.55; H, 2.76. Found: C, 46.33; H, 2.74.

[0026] (B)ビスムトニウム塩の光分解

各種のビスムトニウム塩 $2\cdot\text{X}$ ( $2\text{a}\cdot\text{SbF}_6$ ,  $2\text{a}\cdot\text{PF}_6$ ,  $2\text{a}\cdot\text{BF}_4$ ,  $2\text{b}\cdot\text{SbF}_6$ )(0.010 M, 1.5 mL)のアセトニトリル溶液をパイレックス(登録商標)チューブに入れ、場合によって過剰量のヘキサメチルリン酸トリアミドまたは2,6-di-tert-ブチル-4-メチルピリジンを加えてから、セプタムを通して、アルゴンを溶液中に5分間流した。その後、光源として250W超高压水銀灯(USHIO SX-UI250HP)を利用し、硫酸銅水溶液フィルター(5.0 wt%, 5 cm)を通して、調製した溶液に光照射を行った。ビスムトニウム塩 $2\cdot\text{X}$ は2分後に完全に消費されたので、得られた反応混合物を減圧下で濃縮し、残渣を1,1,2,2-テトラクロロエタン(3.2  $\mu\text{L}$ ; 内部標準)を含む重クロロホルム0.5 mLに溶かして $^1\text{H}$  NMRにより生成物の同定と収率の決定を行った。光分解反応の量子収率は、シュウ酸鉄カリウムを用いた化学光量計との比較により求めた(生成物の副反応を避けるため、量子収率はビスムトニウム塩 $2\cdot\text{X}$ が約10%消費された時点で求めた)。結果を表1に示す。

[0027] [表1]

Photochemical reaction of  $2\cdot X$  in acetonitrile.<sup>a,b</sup>

entry	$2\cdot X$	$\Phi_{dec}$	additive	products (NMR yield/% <sup>c</sup> )
1	$2a\cdot BF_4$	N.d. <sup>d</sup>	none	<b>3a</b> (30), pyrene (70) <sup>e</sup>
2	$2a\cdot BF_4$	N.d. <sup>d</sup>	HMPA	<b>3a</b> (25), <b>4a</b> · $BF_4$ (65), pyrene (75)
3	$2a\cdot BF_4$	0.20	py <sup>f</sup>	<b>3a</b> (70), pyrene (nd), $pyH^+BF_4^-$ (90) <sup>f</sup>
4	$2a\cdot PF_6$	0.22	HMPA	<b>3a</b> (20), <b>4a</b> · $PF_6$ (65), pyrene (80)
5	$2a\cdot SbF_6$	0.22	HMPA	<b>3a</b> (25), <b>4a</b> · $SbF_6$ (70), pyrene (80)
6	$2b\cdot SbF_6$	0.22	HMPA	<b>3b</b> (20), <b>4b</b> · $SbF_6$ (70), pyrene (80)

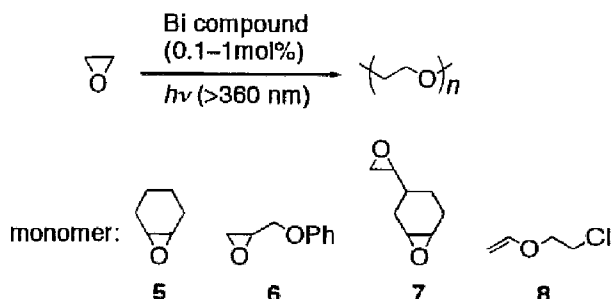
<sup>a</sup> The photoirradiation was carried out with a high pressure Hg arc lamp through an aqueous  $CuSO_4$  filter at room temperature. <sup>b</sup> a: Ar = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. b: Ar = Ph. <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR using an internal standard (1,1,2,2-tetrachloroethane). <sup>d</sup> Not determined. <sup>e</sup> Insoluble substances were formed. <sup>f</sup> py = 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyridine.

[0028] 表1から明らかなように、ビスムトニウム塩 $2\cdot X$ の光分解によって、主生成物としてトリス(4-メチルフェニル)ビスムチンまたはトリフェニルビスムチンとピレンが得られた。この結果は、光照射によりピレニル基のipso-炭素原子とBiカチオン原子との間の結合が優先的にホモリシスを受けたことによると考えられた。過剰量のヘキサメチルリン酸トリアミドまたは2,6-di-*tert*-ブチル-4-メチルピリジンの共存下では、それぞれの塩の生成が認められたことから、この反応によって系中にプロトンが放出されることがわかった。以上の結果から、ビスムトニウム塩 $2\cdot X$ は光カチオン重合開始剤としての機能を有することが確認できた。

[0029] (C)ビスムトニウム塩を光カチオン重合開始剤として用いた光カチオン重合反応

(B)で用いた容器と光照射装置と同じものを用いて次のようにして行った。サンプルチューブに各種のモノマー(0.8 mL)とビスムトニウム塩 $2\cdot X$ を入れ、アルゴンを5分間流して置換した。この光硬化性樹脂組成物に対して光照射を所定時間行った後、反応混合物をメタノールに入れ、沈殿物を濾別し、メタノールで洗浄した後、真空下で乾燥した。得られたポリマーの分子量を、ポリエチレンオキシド標準試料を用いて検量したGPCカラムにより決定した。結果を表2に示す。

[0030] [表2]

Photoinduced cationic polymerization using **2·X**.<sup>a</sup>

entry	initiator (mol%)	monomer	time	yield/% <sup>b</sup>	$M_n (M_w/M_n)^c$
1	none	<b>5</b>	1 min	N.r. <sup>d</sup>	– (–)
2	<b>2a·SbF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>5</b>	1 h <sup>c</sup>	N.r. <sup>d</sup>	– (–)
3	<b>2a·SbF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>5</b>	1 min	88	9500 (1.2)
4	<b>2a·PF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>5</b>	1 min	41	8900 (1.3)
5	<b>2a·PF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>5</b>	3 min	46	9000 (1.3)
6	<b>2a·PF<sub>6</sub></b> (1)	<b>5</b>	1 min	58	8500 (1.4)
7	<b>2a·BF<sub>4</sub></b> (0.1)	<b>5</b>	1 min	<1	N.d. (N.d.) <sup>f</sup>
8	<b>2a·BF<sub>4</sub></b> (1)	<b>5</b>	3 min	<1	N.d. (N.d.) <sup>f</sup>
9	<b>2b·SbF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>5</b>	1 min	80	9000 (1.2)
10	<b>3b</b> (0.1)	<b>5</b>	1 min	N.r. <sup>d</sup>	– (–)
11	<b>2a·SbF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>6</b>	1 min <sup>e</sup>	48	7800 (1.2)
12	<b>2a·SbF<sub>6</sub></b> (0.5)	<b>6</b>	1 min <sup>e</sup>	59	8400 (1.2)
13	<b>2a·SbF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>7</b>	1 min	90	15800 (1.4)
14	<b>2b·SbF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>7</b>	1 min	85	16100 (1.4)
15	<b>2a·SbF<sub>6</sub></b> (0.1)	<b>8</b>	1 min	74	16600 (1.7)

<sup>a</sup> The photoirradiation was carried out with a high pressure Hg arc lamp through an aqueous CuSO<sub>4</sub> filter at room temperature. <sup>b</sup> Isolated yields of polymers. <sup>c</sup>  $M_n$  and  $M_w$  were determined by GPC (JAIGEL-5H-AF, eluted with CHCl<sub>3</sub>) using poly(ethylene glycol) as a standard. <sup>d</sup> No reaction. <sup>e</sup> No irradiation. <sup>f</sup> Not determined. <sup>g</sup> After irradiation, the reaction mixture was stood in the dark for 30 min.

[0031] 表2から明らかなように、ビスムトニウム塩**2·X**を光カチオン重合開始剤として用いることで、モノマーの光カチオン重合反応によるポリマーの生成が確認できた。

[0032] 実施例2:増感剤を用いた光カチオン重合反応に対するビスムトニウム塩からなる光カチオン重合開始剤と既存の光カチオン重合開始剤の効果の比較(その1)

実施例1の(C)と同様にして、モノマーとしてシクロヘキセンオキシド、ビスムトニウム塩としてSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>をアニオンとするテトラキス(4-メチルフェニル)ビスムトニウム塩(実施例1

の(A)と同様の方法でトリス(4-メチルフェニル)ビスマスジフルオリドと4-メチルフェニルホウ酸から合成したもの。物理化学的性質は下記の通り(モノマーに対して0.1 mol%)を用いて行った。なお、この実験においては、ビスムトニウム塩に対して1/10の量(モル比)のペリレンを増感剤として添加した。結果を表3に示す。また、表3には、既存の光カチオン重合開始剤として、 $\text{SbF}_6^-$ をアニオンとするトリス(4-メチルフェニル)スルホニウム塩を用いて同様の実験を行った結果をあわせて示す。

[0033] [表3]

initiator	time (分)	yield/% <sup>a</sup>	$M_n (M_w/M_n)^b$
ビスムトニウム塩	0.5	38	8700 (1.2)
	1.0	86	7900 (1.2)
スルホニウム塩	0.5	22	7500 (1.2)
	1.0	78	6900 (1.2)

a,b : 表2に同じ

[0034] 表3から明らかなように、増感剤を用いた光カチオン重合反応に対し、ビスムトニウム塩からなる光カチオン重合開始剤は、既存の光カチオン重合開始剤よりも、収率と重合度の点で優れていることがわかった。

[0035] (参考) $\text{SbF}_6^-$ をアニオンとするテトラキス(4-メチルフェニル)ビスムトニウム塩の物理化学的性質

Mp 175-178 °C;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  2.46 (s, 12H), 7.52 (d, 8H, J = 8.0 Hz), 7.58 (d, 8H, J = 8.0 Hz);  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  21.6, 131.4, 133.4, 135.4, 143.9; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  1581, 1488, 1447, 1392, 1312, 1208, 1188, 1120, 1054, 1004, 835, 794, 656 ( $\text{SbF}_6^-$ ), 473  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (MALDI TOF) m/z 573 ( $\text{M}^+ - \text{SbF}_6^-$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{BiF}_6\text{Sb}$ : C, 41.56; H, 3.49. Found: C, 41.43; H, 3.32.

[0036] 実施例3:増感剤を用いた光カチオン重合反応に対するビスムトニウム塩からなる光カチオン重合開始剤と既存の光カチオン重合開始剤の効果の比較(その2)

サンプルチューブにモノマーとしてシクロヘキセンオキシドを入れ、さらにビスムトニウム塩として $\text{SbF}_6^-$ をアニオンとするテトラキス(4-メチルフェニル)ビスムトニウム塩を10 mMと増感剤としてペリレンを1 mM入れ、アルゴンを5分間流して置換した。この光硬化性樹脂組成物に対し、光源として250W超高压水銀灯(USHIO SX-UI250HP)を利

用し、硫酸銅水溶液フィルター(5.0 wt%, 5 cm)とカットフィルター(HOYA社の製品:L4 2)を通して、調製した溶液に光照射( $h\nu > 436$  nm)を所定時間行った後、反応混合物をメタノールに入れ、沈殿物を濾別し、メタノールで洗浄した後、真空下で乾燥した。得られたポリマーの分子量を、ポリエチレンオキシド標準試料を用いて検量したGPCカラムにより決定した。結果を表4に示す。また、表4には、既存の光カチオン重合開始剤として、 $\text{SbF}_6^-$ をアニオンとするトリス(4-メチルフェニル)スルホニウム塩を用いて同様の実験を行った結果をあわせて示す。

[0037] [表4]

initiator	time (分)	yield/% <sup>a</sup>	$M_n (M_w/M_n)^b$
ビスムトニウム塩	1.0	20	8000 (1.2)
	3.0	81	7900 (1.2)
	5.0	80	8000 (1.2)
スルホニウム塩	1.0	10	8300 (1.2)
	3.0	64	7600 (1.2)
	5.0	78	7900 (1.1)

a,b : 表2に同じ

[0038] 表4から明らかなように、ビスムトニウム塩からなる光カチオン重合開始剤は、増感剤を用いた光カチオン重合反応における光量子収率が既存の光カチオン重合開始剤よりも高く、反応が短時間で進行することがわかった。

[0039] 実施例4:増感剤を用いた光カチオン重合反応に対するビスムトニウム塩からなる光カチオン重合開始剤と既存の光カチオン重合開始剤の効果の比較(その3)

サンプルチューブにモノマーとして2-(フェノキシメチル)オキシランを入れ、さらにビスムトニウム塩として $\text{SbF}_6^-$ をアニオンとするテトラキス(4-メチルフェニル)ビスムトニウム塩を10 mMと増感剤としてペリレンを1 mM入れ、アルゴンを5分間流して置換した。この光硬化性樹脂組成物に対し、光源として250W超高压水銀灯(USHIO SX-UI250HP)を利用し、硫酸銅水溶液フィルター(5.0 wt%, 5 cm)を通して、調製した溶液に光照射( $h\nu > 360$  nm)を1分間行った後、暗室に30分間放置した。その後、反応混合物をメタノールに入れ、沈殿物を濾別し、メタノールで洗浄した後、真空下で乾燥した。得られたポリマーの分子量を、ポリエチレンオキシド標準試料を用いて検量したGPCカラ

ムにより決定した。結果を表5に示す。また、表5には、既存の光カチオン重合開始剤として、 $\text{SbF}_6^-$ をアニオンとするトリス(4-メチルフェニル)スルホニウム塩を用いて同様の実験を行った結果をあわせて示す。

[0040] [表5]

initiator	time (分)	yield/% <sup>a</sup>	$M_n (M_w/M_n)^b$
ビスムトニウム塩	1+30(dark)	60	8000 (1.3)
スルホニウム塩	1+30(dark)	64	8500 (1.2)

a,b : 表2に同じ

[0041] 表5から明らかなように、この実験系では、ビスムトニウム塩からなる光カチオン重合開始剤は、既存の光カチオン重合開始剤と同等の効果を有することがわかった。

[0042] 実施例5:増感剤を用いた光カチオン重合反応に対するビスムトニウム塩からなる光カチオン重合開始剤と既存の光カチオン重合開始剤の効果の比較(その4)

サンプルチューブにモノマーとして(2-クロロエトキシ)エチレンを入れ、さらにビスムトニウム塩として $\text{SbF}_6^-$ をアニオンとするテトラキス(4-メチルフェニル)ビスムトニウム塩を10 mMと増感剤としてペリレンを1 mM入れ、アルゴンを5分間流して置換した。この光硬化性樹脂組成物に対し、光源として250W超高压水銀灯(USHIO SX-UI250HP)を利用し、硫酸銅水溶液フィルター(5.0 wt%, 5 cm)を通して、調製した溶液に光照射( $h\nu > 360 \text{ nm}$ )を所定時間行った後、反応混合物をメタノールに入れ、沈殿物を濾別し、メタノールで洗浄した後、真空下で乾燥した。得られたポリマーの分子量を、ポリエチレンオキシド標準試料を用いて検量したGPCカラムにより決定した。結果を表6に示す。また、表6には、既存の光カチオン重合開始剤として、 $\text{SbF}_6^-$ をアニオンとするトリス(4-メチルフェニル)スルホニウム塩を用いて同様の実験を行った結果をあわせて示す。

[0043] [表6]



initiator	time (分)	yield/% <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ) <sup>b</sup>
ビスマトニウム塩	0.5	34	13000 (1.4)
	1.0	68	12900 (1.4)
スルホニウム塩	0.5	20	14000 (1.5)
	1.0	60	12800 (1.4)

a,b : 表2に同じ

[0044] 表6から明らかなように、増感剤を用いた光カチオン重合反応に対し、ビスマトニウム塩からなる光カチオン重合開始剤は、既存の光カチオン重合開始剤よりも、収率と重合度の点で優れていることがわかった。

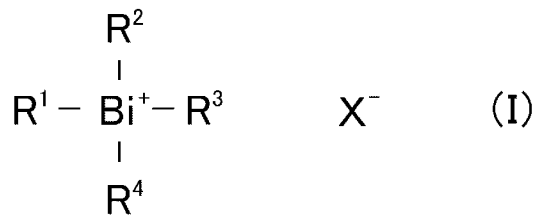
#### 産業上の利用可能性

[0045] 本発明は、光を効率的に吸収してプロトンを発生させる新規な光カチオン重合開始剤を提供することができる点において産業上の利用可能性を有する。

## 請求の範囲

- [1] 下記的一般式(I)で表されるビスムトニウム塩からなることを特徴とする光カチオン重合開始剤。

[化1]



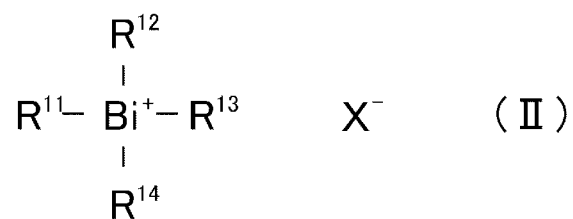
[式中、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基または置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基である。 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基、 $-\text{CH}=\text{CR}^5\text{R}^6$ (式中、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ は同一または異なって水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基のいずれかである)、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{COR}^7$ (式中、 $\text{R}^7$ は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい単環のアリール基、置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい縮合多環複素環基のいずれかである。 $n$ は1または2である)のいずれかである。 $\text{X}^-$ はカチオンに対するアニオンである]

- [2]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ が置換基を有していてもよい単環のアリール基であることを特徴とする請求項1記載の光カチオン重合開始剤。
- [3]  $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ の少なくとも1つが置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基であることを特徴とする請求項1記載の光カチオン重合開始剤。
- [4]  $\text{X}^-$ が $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ORf}^-$ 、 $\text{NRf}_2^-$ 、 $\text{B}(\text{Ar})_4^-$ ( $\text{Rf}$ はペルフルオロアルキルスルホニル基であり、 $\text{Ar}$ は置換基を有していてもよいアリール基である)のいずれかである

ことを特徴とする請求項1記載の光カチオン重合開始剤。

- [5] 請求項1記載の光カチオン重合開始剤を用いて行うことを特徴とする光カチオン重合性化合物の重合方法。
- [6] 光カチオン重合性化合物がエポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基から選ばれる少なくとも1つを有する化合物であることを特徴とする請求項5記載の重合方法。
- [7] 光カチオン重合性化合物と請求項1記載の光カチオン重合開始剤を少なくとも含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。
- [8] 請求項7記載の光硬化性樹脂組成物を硬化して得られることを特徴とする硬化物。
- [9] 下記の一般式(II)で表されることを特徴とするビスムトニウム塩。

[化2]



[式中、 $\text{R}^{11}$ と $\text{R}^{12}$ と $\text{R}^{13}$ は同一または異なって置換基を有していてもよい単環のアリール基または置換基を有していてもよい単環のヘテロアリール基である。 $\text{R}^{14}$ は置換基を有していてもよい縮合多環芳香族基または置換基を有していてもよい縮合多環複素環基である。 $\text{X}^{-}$ はカチオンに対するアニオンである]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/072545

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/10(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, C07F9/94(2006.01)n

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/00-65/48, C08F200-2/60, C07F9/00-19/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

WPI, CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MATANO, Y. et al, A New and Efficient Method for the Preparation of Bismuthonium and Telluronium Salts Using Aryl- and Alkenylboronic Acids. First Observation of the Chirality at Bismuth in an Asymmetrical Bismuthonium Salt., Organometallics, 1998, Vol.17, No.20, p.4332-4334	9 1-8
X A	MATANO, Y. et al, Synthesis and Stereochemical Behavior of Unsymmetrical Tetraarylbismuthonium Salts., Organometallics, 1999, Vol.18, No.26, p.5668-5681	9 1-8
X A	Tomonori SHINOKURA et al., "Tetraaryl-Bismuthonium Salt no Hikari Bunkai Hanno", Symposium on Main Group Element Chemistry Koen Yoshishu, 2007, Vol.34th, pages 311 to 312	9 1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 February, 2009 (26.02.09)Date of mailing of the international search report  
10 March, 2009 (10.03.09)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/072545

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-054202 A (National Research Development Corp.), 08 March, 1991 (08.03.91), (Family: none)	1-9
A	JP 02-179643 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 July, 1990 (12.07.90), Page 17 & US 5049481 A                      & EP 377321 A2 & DE 68921867 C	1-9
A	JP 2000-186071 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), & US 6368769 B1                      & EP 1036789 A1 & WO 1999/028295 A1                & DE 69811942 D & DE 69811942 T	1-9
A	MATANO, Y. et al, Mesityltriphenylbismuthonium tetrafluoroborate as an efficient bismuth(V) oxidant: remarkable steric effects on reaction rates and chemoselectivities in alcohol oxidation, Tetrahedron Lett, 2007, Vol.48, No.16, p.2885-2888	1-9
A	JP 10-218888 A (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), (Family: none)	1-9
A	MATANO, Y. et al, Synthesis and Reaction of Unsymmetrical Tetraaryl bismuthonium Salts. First Isolation of Bismuthonium Salts Bearing All Different Aryl Groups., Chem Lett, 1998, No.2, p.127-128	1-9
A	JP 2008-214330 A (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 18 September, 2008 (18.09.08), (Family: none)	1-9
A	MATANO, Y. et al, Triaryl(1-pyrenyl) bismuthonium Salts: Efficient Photoinitiators for Cationic Polymerization of Oxiranes and a Vinyl Ether, Org Lett, 2008, Vol.10, No.11, p.2167-2170	1-9

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int.Cl. C08G65/10(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, C07F9/94(2006.01)n</p>											
<p>B. 調査を行った分野                  調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))                  Int.Cl. C08G59/00-65/48, C08F200-2/60, C07F9/00-19/00</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
<p>国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)                  WPI, Caplus(STN), REGISTRY(STN)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;">X A</td> <td style="vertical-align: top;">MATANO, Y. et al, A New and Efficient Method for the Preparation of Bismuthonium and Telluronium Salts Using Aryl- and Alkenylboronic Acids. First Observation of the Chirality at Bismuth in an Asymmetrical Bismuthonium Salt., Organometallics, 1998, Vol.17, No.20, p.4332-4334</td> <td style="vertical-align: top;">9 1-8</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">X A</td> <td style="vertical-align: top;">MATANO, Y. et al, Synthesis and Stereochemical Behavior of Unsymmetrical Tetraarylbismuthonium Salts., Organometallics, 1999, Vol.18, No.26, p.5668-5681</td> <td style="vertical-align: top;">9 1-8</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X A	MATANO, Y. et al, A New and Efficient Method for the Preparation of Bismuthonium and Telluronium Salts Using Aryl- and Alkenylboronic Acids. First Observation of the Chirality at Bismuth in an Asymmetrical Bismuthonium Salt., Organometallics, 1998, Vol.17, No.20, p.4332-4334	9 1-8	X A	MATANO, Y. et al, Synthesis and Stereochemical Behavior of Unsymmetrical Tetraarylbismuthonium Salts., Organometallics, 1999, Vol.18, No.26, p.5668-5681	9 1-8
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X A	MATANO, Y. et al, A New and Efficient Method for the Preparation of Bismuthonium and Telluronium Salts Using Aryl- and Alkenylboronic Acids. First Observation of the Chirality at Bismuth in an Asymmetrical Bismuthonium Salt., Organometallics, 1998, Vol.17, No.20, p.4332-4334	9 1-8									
X A	MATANO, Y. et al, Synthesis and Stereochemical Behavior of Unsymmetrical Tetraarylbismuthonium Salts., Organometallics, 1999, Vol.18, No.26, p.5668-5681	9 1-8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span></p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日 26.02.2009</p>	<p>国際調査報告の発送日 10.03.2009</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先                  日本国特許庁 (ISA/J P)                  郵便番号100-8915                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)                  中村 浩</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%;">4J</td> <td style="width:50%;">4164</td> </tr> </table>	4J	4164							
4J	4164										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	篠倉智則 他, テトラアリアルビスムトニウム塩の光分解反応, 有機典型元素化学討論会講演要旨集, 2007, Vol. 34th, p. 311-312	9 1-8
A	JP 03-054202 A (ナショナル・リサーチ・デベロプメント・コーポレーション) 1991. 03. 08, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 02-179643 A (富士写真フイルム株式会社) 1990. 07. 12, 第17頁 & US 5049481 A & EP 377321 A2 & DE 68921867 C	1-9
A	JP 2000-186071 A (旭電化工業株式会社) 2000. 07. 04, & US 6368769 B1 & EP 1036789 A1 & WO 1999/028295 A1 & DE 69811942 D & DE 69811942 T	1-9 1-9
A	MATANO, Y. et al, Mesityltriphenylbismuthonium tetrafluoroborate as an efficient bismuth(V) oxidant: remarkable steric effects on reaction rates and chemoselectivities in alcohol oxidation, Tetrahedron Lett, 2007, Vol. 48, No. 16, p. 2885-2888	1-9
A	JP 10-218888 A (大塚製薬株式会社) 1998. 08. 18, (ファミリーなし)	1-9
A	MATANO, Y. et al, Synthesis and Reaction of Unsymmetrical Tetraarylbismuthonium Salts. First Isolation of Bismuthonium Salts Bearing All Different Aryl Groups., Chem Lett, 1998, No. 2, p. 127-128	1-9
A	JP 2008-214330 A (東京化成) 2008. 09. 18, (ファミリーなし)	1-9
A	MATANO, Y. et al, Triaryl(1-pyrenyl)bismuthonium Salts: Efficient Photoinitiators for Cationic Polymerization of Oxiranes and a Vinyl Ether, Org Lett, 2008, Vol. 10, No. 11, p. 2167-2170	1-9