

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014年10月23日 (23.10.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/169651 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 61/12 (2006.01) C07C 41/30 (2006.01)
C07C 43/247 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/087543
- (22) 国际申请日: 2013年11月20日 (20.11.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310138980.7 2013年4月19日 (19.04.2013) CN
- (71) 申请人: 中国科学院上海有机化学研究所 (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路345号, Shanghai 200032 (CN)。
- (72) 发明人: 房强 (FANG, Qiang); 中国上海市徐汇区零陵路345号, Shanghai 200032 (CN)。袁超 (YUAN, Chao); 中国上海市徐汇区零陵路345号, Shanghai 200032 (CN)。金凯凯 (JIN, Kaikai); 中国上海市徐汇区零陵路345号, Shanghai 200032 (CN)。刘迎春 (LIU, Yinchun); 中国上海市徐汇区零陵路345号, Shanghai 200032 (CN)。刁岫 (DIAO, Shen); 中国上海市徐汇区零陵路345号, Shanghai 200032 (CN)。李凯 (LI, Kai); 中国上海市徐汇区零陵路345号, Shanghai 200032 (CN)。
- (74) 代理人: 上海一平知识产权代理有限公司 (XU & PARTNERS, LLC.); 中国上海市普陀区真北路958号天地科技广场1号楼106室, Shanghai 200333 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: LOW DIELECTRIC CONSTANT POLYMER CONTAINING DINAPHTHYL AND HEXAFLUOROCYCLOBUTYL ETHER UNIT, PREPARATION METHOD AND USE

(54) 发明名称: 一种含联萘和六氟环丁基醚单元的低介电常数聚合物、制备方法和应用

(57) Abstract: The present invention belongs to the field of preparation of high performance polymers, and specifically relates to a low dielectric constant polymer containing dinaphthyl and hexafluorocyclobutyl ether units, and the preparation method and use thereof. The polymer is prepared as follows: under the effect of an alkali, 1-naphthol bromotetrafluoroethane ether is prepared from 1-naphthol and tetrafluorodibromoethane in an organic solvent, and then reduced by a zinc powder so as to obtain 1-naphthol trifluorovinyl ether. 1-naphthol trifluorovinyl ether is treated at a high temperature to obtain a bisnaphthol hexafluorocyclobutyl ether monomer. The monomer is subjected to oxidative coupling in the presence of ferric trichloride so as to obtain a thermal polymer containing dinaphthyl and hexafluorocyclobutyl structural units with a good film-forming property, and in a nitrogen atmosphere, the temperature for 5% weight loss ($T_{d5\%}$) of the obtained film is 437°C, and the carbon yield at 1000°C is up to 54.24%. The dielectric constant (30 MHz) of the film is 2.33. The polymer is suitable for use in the electronic and electrical industries as an insulation coating layer and an encapsulating material for electron components.

(57) 摘要: 本发明属于高性能聚合物制造领域, 具体涉及一种含联萘和六氟环丁基醚单元的低介电常数聚合物、制备方法和应用。系由1-萘酚和四氟二溴乙烷在碱的作用下, 在有机溶剂中制得1-萘酚溴代四氟乙烷醚, 再经锌粉还原得到1-萘酚三氟乙烯基醚。1-萘酚三氟乙烯基醚在高温下处理, 获得双萘酚六氟环丁基醚单体。单体在三氯化铁存在下, 发生氧化偶联, 得到含联萘和六氟环丁基结构单元的热聚合物, 成膜性良好, 所获得的薄膜在氮气气氛下, 5%重量损失温度($T_{d5\%}$)为437°C, 在1000°C的残炭率高达54.24%。薄膜的介电常数(30 MHz)为2.33。适用于电子电气行业作为绝缘包覆层和电子元器件的封装材料。

WO 2014/169651 A1

一种含联萘和六氟环丁基醚单元的低介电常数聚合物、制备方法和应用

技术领域

本发明属于高性能聚合物制造技术领域，具体涉及一种力学性能优异、低吸
5 水率和低介电常数的含联萘和全氟环丁基醚单元的聚合物及其制备方法。

背景技术

聚萘因其具有优异的耐热性和光电性能，从 20 世纪 60 年代起，人们就对其
进行了研究。迄今，作为有机电致发光材料和锂离子二次电池材料，它们已在有
10 机光电功能材料领域得到广泛应用。另一方面，以萘二甲酸为母体的聚萘二甲酸
乙二醇酯，由于其优异的气体阻隔性能，作为唯一可代替玻璃的聚合物材料，已
在碳酸饮料和啤酒包装行业得到应用。

从上世纪 90 年起，随着微电子工业的发展，基于铜互连技术的 90 纳米芯片
的制造业对材料工业提出诸多需求，其中，最迫切的需求是，需要既具有低介电
15 常数又有高的耐热性的材料。美国陶氏公司为此开发了多种低介电材料，除了著
名的 SILK 外，还开发出含硅的苯并环丁烯。这些材料经过预聚处理后，获得的齐
聚物具有良好的成膜性。经过进一步加热固化，获得介电常数可达 2.5 的固体薄
膜。但是，这些材料价格昂贵，开发价廉的品种很有必要。基于聚萘的优异特性，
日本上田小组开发出联萘醚型聚合物(见 *Macromolecules* 2004, 37, 4794 和
20 *Macromolecules* 2006, 39, 3964)，这些材料具有优异的耐热性能，同时成本低
廉，不足之处是材料的介电常数大于 2.5，电学性能不及陶氏公司的产品。

已知，含氟聚芳基醚具有低的介电常数和较高的耐热性，但是，含氟聚芳基
醚的合成采用价格昂贵的全氟苯，导致材料成本大幅提高。近年来，源于四氟乙
25 烯的全氟环丁烷基(polyperfluorocyclobutane, PFCB)类聚合物受到人们高度重
视，原因是，这类聚合物不仅成本相对较低，而且具有高的耐温性、化学稳定性、
优异的电学性能、低吸湿率及良好的力学性能等(见 W09015043)。但是，由于全
氟环丁烷的前躯体三氟乙烯基醚在高温下所发生的[2+2]环加成反应往往进行不
完全，导致薄膜的耐热性和介电性能不稳定。特别需要指出的是，这类聚合物往
往含有未反应的三氟乙烯基醚端基，容易受到亲核试剂的进攻，进而脱氟，导致
30 材料性能下降(见 *Chem. Commun.*, 2006, 4844-4846)。

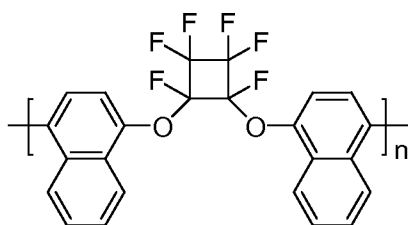
综上所述，本领域迫切需要开发一种成本低，电学性能好，耐热稳定的聚合

物材料。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种含联萘和六氟环丁基醚结构单元的聚合物，它们的制备方法，及其应用。本发明的聚合物性能优异，还可以用于微电子加工业和大电机制造业中作为低介电材料或金属导线外包覆绝缘材料。

本发明的第一方面，提供了一种含联萘和六氟环丁基醚单元的低介电常数聚合物，该聚合物具有如下式 B 所示的化学结构：



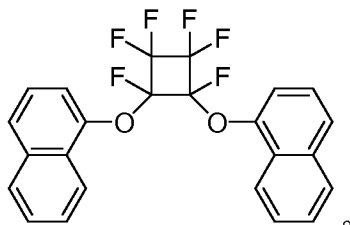
式 B；

其中， $n=5\sim 200$ 。

在另一优选例中，所述聚合物的数均分子量为 2250~90000。

本发明的第二方面，提供了如本发明第一方面所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的制备方法，其特征在于通过以下步骤获得：以双萘酚六氟环丁基醚为原料，在三价铁盐存在下，在有机溶剂中，发生氧化聚合反应获得；

所述的双萘酚六氟环丁基醚，具有如下结构：



在另一优选例中，所述的三价铁盐为三氯化铁、三溴化铁、硫酸铁或硝酸铁，或其组合。

在另一优选例中，所述的三价铁盐是三氯化铁。

在另一优选例中，所述的原料双萘酚六氟环丁基醚与三价铁盐的摩尔比为 1:1~10。

在另一优选例中，所述的原料双萘酚六氟环丁基醚与三价铁盐的摩尔比为 1:2~5。

在另一优选例中，所使用的有机溶剂为硝基苯、二氯甲烷、二氯乙烷、四氯

乙烷、氯苯或二氯苯。

在另一优选例中，所述的有机溶剂为四氯乙烷。

在另一优选例中，聚合反应温度为 $-50\sim 30^{\circ}\text{C}$ ；优选 $-30^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 。

在另一优选例中，聚合反应时间为 $5\sim 48$ 小时。

- 5 在另一优选例中，所述的制备方法中，所述的原料双萘酚六氟环丁基醚，通过下述方法制得：

(1)在碳酸钾或氢氧化钾存在下，1-萘酚和四氟二溴乙烷于 *N*-甲基吡咯烷酮或 DMSO 溶剂中，室温下反应 $10\sim 20$ 小时制备 1-萘基-溴代四氟乙烷基醚；所述的 1-萘酚和四氟二溴乙烷的摩尔比为 $1:1\sim 10$ ；

- 10 (2)在回流的乙腈中，1-萘基-溴代三氟乙烷基醚在锌粉作用下，发生消除反应，经历 $5\sim 20$ 小时，得到 1-萘基-三氟乙烯基醚；所述的 1-萘基-溴代三氟乙烷基醚和锌粉的摩尔比为 $1:1\sim 5$ ；

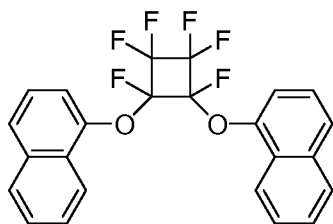
(3)在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的高温下，1-萘基-三氟乙烯基醚发生[2+2]环合反应 $5\sim 15$ 小时，生成双萘酚六氟环丁基醚。

- 15 本发明的第三方面，提供了如本发明第一方面所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的应用，所述的聚合物用于制备低介电常数材料或金属导线外包覆绝缘材料。

在另一优选例中，所述的聚合物通过加热模压、或采用有机溶剂溶解聚合物通过配成溶液旋涂或滴涂成膜，得到聚合物片材或薄膜。

- 20 在另一优选例中，所述的有机溶剂为甲苯、二甲苯、三甲苯、二苯醚、环己酮、三氯甲烷、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷或 *N*-甲基吡咯烷酮中的一种或者几种的混合。

本发明的第四方面，提供了一种式 A 化合物：



式 A

- 25 本发明的第五方面，提供了如本发明第四方面所述的式 A 化合物的制备方法，所述方法包括步骤：

(1)在碳酸钾或氢氧化钾存在下，1-萘酚和四氟二溴乙烷于 *N*-甲基吡咯烷酮或 DMSO 溶剂中，室温下反应 $10\sim 20$ 小时制备 1-萘基-溴代四氟乙烷基醚；所

述的 1-萘酚和四氟二溴乙烷的摩尔比为 1 : 1~10;

(2)在回流的乙腈中, 1-萘基-溴代三氟乙烷基醚在锌粉作用下, 发生消除反应, 经历 5~20 小时, 得到 1-萘基-三氟乙烯基醚; 所述的 1-萘基-溴代三氟乙烷基醚和锌粉的摩尔比为 1: 1~5;

5 (3)在 150~250 °C 的高温下, 1-萘基-三氟乙烯基醚发生[2+2]环合反应 5~15 小时, 生成双萘酚六氟环丁基醚。

本发明的第六方面, 提供了一种聚合物, 所述的聚合物是用如本发明第四方面所述的化合物通过均聚或共聚制备的, 或所述的聚合物包括如本发明第四方面所述的化合物作为单体。

10 本发明的第七方面, 提供了一种制品, 所述的制品是用如本发明第一方面或本发明第六方面所述的聚合物制备的, 或所述的制品包括如本发明第一方面或本发明第六方面所述的化合物。

在另一优选例中, 所述的制品是低介电材料或金属导线外包覆绝缘材料。

在另一优选例中, 所述的制品是薄膜或粒料。

15 在另一优选例中, 所述的薄膜通过选自下组的方法制备: 加热模压、溶液旋涂、溶液滴涂。

在另一优选例中, 所述的制品具有以下的一个或多个特征:

在氮气气氛下, 5%重量损失温度($T_{d5\%}$)为 400~480°C; 较佳地为 420~450°C。
1000 °C 的残炭率为 40~70%, 较佳地为 50~60%。

20 在另一优选例中, 所述的薄膜的介电常数(30 MHz)为 1~5, 较佳地为 2~4。

在另一优选例中, 所述的制品为绝缘包覆层或绝缘隔离层。

在另一优选例中, 所述的制品为电子元器件的封装材料。

本发明的第八方面, 提供了一种制品, 所述的制品是用如本发明第四方面所述的化合物制备的, 或所述的制品包括如本发明第四方面所述的化合物。

25 本发明的第九方面, 提供了一种式 A 化合物的用途, 其特征在于, 用于(1)作为聚合物单体, 或制备具有式 B 结构的聚合物; 或(2)制备低介电常数材料或金属导线外包覆绝缘材料。

30 应理解, 在本发明范围内中, 本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合, 从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅, 在此不再一一累述。

附图说明

图 1 聚合物的 SEM 图；

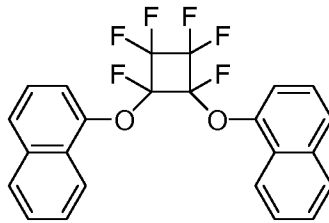
图 2 聚合物的 AFM 图。

5 具体实施方式：

10 本发明人经过长期而深入的研究，意外地制备了一种新型的聚合物单体，所述的聚合物单体的两端为萘基，并且中间为六氟环丁基醚官能团。通过氧化偶联法将萘环直接连接，可以合成出一种结构新颖的聚合物。这种聚合物合成成本较低，过程简单，可作为一类具有优异热稳定性、低吸水率和低介电常数的高性能电子封装材料或金属导线外包覆层，应用于微电子加工业和大电机制造业等领域。基于上述发现，发明人完成了本发明。

双萘酚六氟环丁基醚

本发明提供了一种如下式 A 所示的化合物：

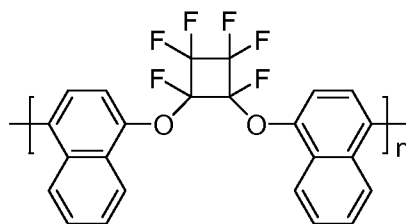


式 A

15 上述化合物可以作为聚合物单体，用于制备含联萘和六氟环丁基单元的聚合物。

含联萘和六氟环丁基单元的聚合物

20 本发明所述的一种含联萘和六氟环丁基单元的低介电常数聚合物，其化学结构如下所示：



式 B

其中 $n=5\sim 200$ 。

聚合物的数均分子量为 2250~90000。

25 本发明另一类优选的聚合物，其数均分子量为 10000~300000。

本发明另一类优选的聚合物，其重均分子量为 2000~400000。

本发明另一类优选的聚合物，其聚合度 $n=10\sim 500$ 、 $200\sim 500$ 、或 $500\sim 1000$ 。

本发明所述的一种含联萘和六氟环丁基单元的低介电常数聚合物可以用任何本领域的常规手段制备，如通过以下方法制备：以双萘酚六氟环丁基醚为原料，
5 在三价铁盐存在下，在有机溶剂中，发生氧化聚合反应获得。

本发明所述的一种含联萘和六氟环丁基醚单元的低介电常数聚合物，其合成过程中所使用的三价铁盐为三氯化铁或三溴化铁或硫酸铁或硝酸铁，优选使用氯化铁。

本发明所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物，其合成过程中所用原料
10 双萘酚六氟环丁基醚与三价铁盐的摩尔比为 $1:1\sim 10$ ，优选 $1:2\sim 5$ 。

本发明所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物，其合成过程中所使用的有机溶剂为硝基苯、二氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、或二氯苯。优选四氯乙烷。

本发明所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物，其聚合反应温度为 $-50\sim$
15 30°C ，优选 $-30\sim 10^{\circ}\text{C}$ 。

本发明所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物，其聚合反应时间为 $5\sim$
48 小时。

本发明所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物，其制备过程中所用原料双萘酚六氟环丁基醚，通过下述方法制得：

20 (1) 在氢氧化钾或碳酸钾的存在下，1-萘酚和四氟二溴乙烷于 *N*-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砜(DMSO)中，室温下反应 $10\sim 20$ 小时制备 1-(2-溴-1,1,2,2-四氟乙氧基)萘。

(2) 在回流的乙腈中，1-(2-溴-1,1,2,2-四氟乙氧基)萘在锌粉作用下，发生消除反应，得到 1-(1,2,2-三氟乙烯氧基)萘。

25 (3) 在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的高温下，1-萘基-三氟乙烯基醚发生[2+2]环合，生成双萘酚六氟环丁基醚。

本发明所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物，可以通过加热模压得到聚合物片材，或通过配成溶液旋涂或滴涂成膜，得到聚合物薄膜。旋涂或滴涂所使用的溶液，系采用有机溶剂溶解聚合物获得。所述的有机溶剂为甲苯、二甲苯、

三甲苯、二苯醚、环己酮、三氯甲烷、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷或 *N*-甲基吡咯烷酮中的一种或者几种的混合。

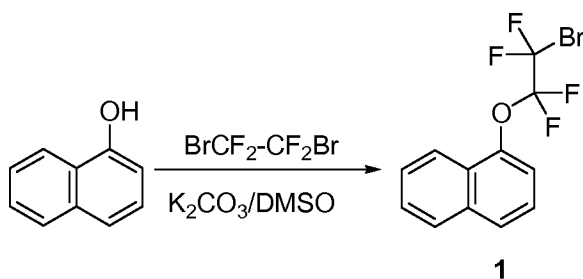
本发明所获得的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物具有优异的特性。适用于电子电气行业作为绝缘包覆层和电子元器件的封装材料。在一个优选实施例中制得的聚合物，成膜性良好，所获得的薄膜在氮气气氛下，5%重量损失温度($T_{d5\%}$)为 437 °C，在 1000 °C 的残炭率高达 54.24%。薄膜的介电常数(30 MHz)为 2.33。

本发明的主要优点包括：

- (1) 制备了一类结构新颖的含联萘和六氟环丁基单元的聚合物单体。
- (2) 制备了一类含联萘和六氟环丁基单元的聚合物，上述的聚合物具有介电常数低，成膜性好，热稳定性优异，吸水率低，非常适合用于制备制品绝缘层或隔热层。
- (3) 本发明的聚合物材料成本低，易于制备，适合工业化生产。

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则百分比和份数按重量计算。

实施例 1 前躯体 1 1-(2-溴-1,1,2,2-四氟乙氧基)萘的制备



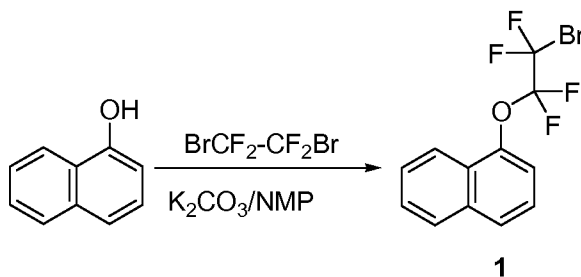
20

氮气保护下，在反应装置中加入 57.6 克 1-萘酚，156 克 1,2-二溴四氟乙烷和 350 毫升现蒸的 DMSO(二甲基亚砷)，冰水浴下搅拌 30 分钟，然后加入 83 克无水碳酸钾，撤去冰水浴，室温反应 6 小时，将反应混合溶液倒入水中，剧烈搅拌 20 分钟，分批次用氯仿将产物萃取，萃取液用饱和氯化钠水溶液洗后旋蒸除去氯仿，浓缩液精馏收集 65 °C / 0.23 mmHg 组分得产物 106 克，收率 82%。常压沸点 254 ~ 255 °C，氢谱表征 ($^1\text{H NMR}$, 300 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 8.09 ~ 8.22 (dd, 1H), 7.70 ~ 7.92 (m, 2H), 7.50 ~ 7.68 (m, 3H), 7.45 (d, 1H); 氟谱表征 ($^{19}\text{F NMR}$, 282 MHz, CDCl_3 ,

25

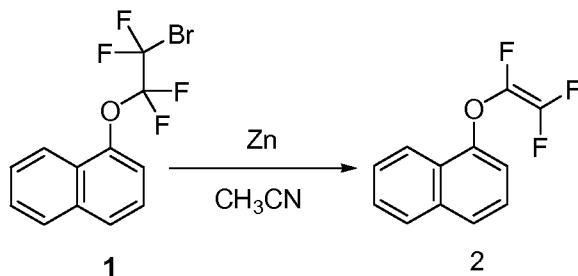
δ in ppm): -84.8, (dt, 2F) -67.7(dt, 2F)。

实施例 2 前躯体 1 1-(2-溴-1,1,2,2-四氟乙氧基)萘的制备



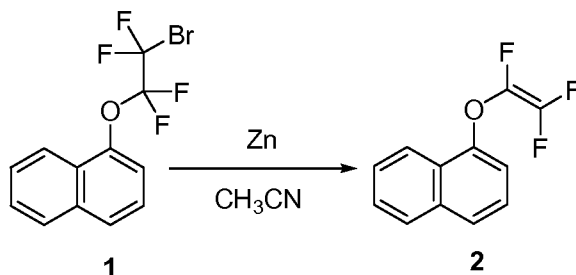
5 氟气保护下，在反应装置中加入 57.6 克 1-萘酚，156 克 1,2-二溴四氟乙烷和 350 毫升现蒸的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)，冰水浴下搅拌 30 分钟，然后加入 33.6 克氢氧化钾，撤去冰水浴，室温反应 6 小时，将反应混合溶液倒入水中，剧烈搅拌 20 分钟，分批次用氯仿将产物萃取，萃取液用饱和氯化钠水溶液洗后旋蒸除去氯仿，浓缩液精馏收集 65°C/0.23mmHg 组分得产物 85 克，收率 66%。常压沸点 254~
10 255°C，氢谱表征 ($^1\text{H NMR}$, 300MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 8.09~8.22(dd, 1H), 7.70~7.92(m, 2H), 7.50~7.68(m, 3H), 7.45(d, 1H); 氟谱表征 ($^{19}\text{F NMR}$, 282MHz, CDCl_3 , δ in ppm): -84.8, (dt, 2F) -67.7(dt, 2F)。

实施例 3 前躯体 2 1-(1,2,2-三氟乙烯氧基)萘的制备



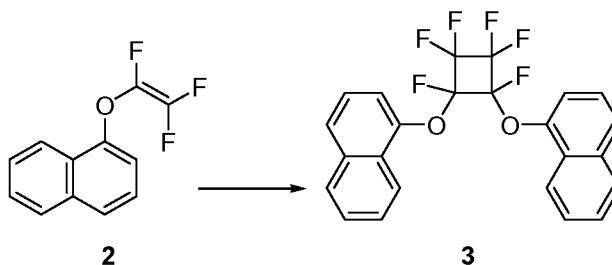
15 氟气保护下，在反应瓶中加入 65 克 1-(2-溴-1,1,2,2-四氟乙氧基)萘，300 毫升新蒸乙腈，搅拌稀释，加入 28 克锌粉，升温回流反应 24 小时。将反应液倒入 600 毫升水中，搅拌 15 分钟以上，分批次用氯仿萃取，合并氯仿萃取液，用饱和氯化钠水溶液洗涤，无水硫酸钠干燥 12 小时以上。旋蒸除去氯仿，浓缩液精馏
20 收集 62.7°C/0.6mmHg 组分得产物 34.5 克，收率 77%。产物常压沸点为 242~243 °C，氢谱表征 ($^1\text{H NMR}$, 300MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 8.33(m, 1H), 7.94(m, 1H), 7.74(d, 1H), 7.64(m, 2H), 7.49(m, 1H), 7.22(d, 1H); 氟谱表征 ($^{19}\text{F NMR}$, 282MHz, CDCl_3 , δ in ppm): -133.6 ~ -134.0(dd, 1F), -126.3 ~ -126.6(dd, 1F), -119.4~-119.8(dd, 1F)。

实施例 4 前躯体 2 1-(1, 2, 2-三氟乙烯氧基)萘的制备



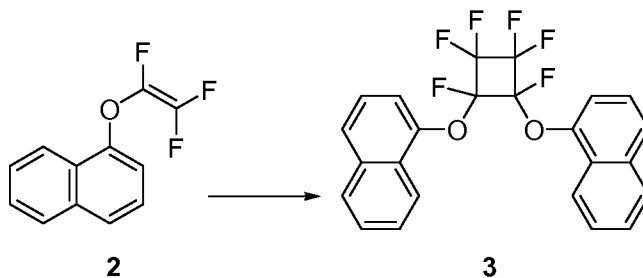
氟气保护下，在反应瓶中加入 65 克 1-(2-溴-1, 1, 2, 2-四氟乙氧基)萘，300 毫升新蒸乙腈，搅拌稀释，加入 40 克锌粉，升温回流反应 24 小时。将反应液倒入 1000 毫升水中，搅拌 15 分钟以上，分批次用氯仿萃取，合并氯仿萃取液，用饱和氯化钠水溶液洗涤，无水硫酸钠干燥 12 小时以上。旋蒸除去氯仿，浓缩液精馏收集 62.7℃/0.6mmHg 组分得产物 30 克，收率 67%。产物常压沸点为 242~243℃，氢谱表征 (^1H NMR, 300MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 8.33(m, 1H), 7.94(m, 1H), 7.74(d, 1H), 7.64(m, 2H), 7.49(m, 1H), 7.22(d, 1H); 氟谱表征 (^{19}F NMR, 282MHz, CDCl_3 , δ in ppm): -133.6 ~ -134.0(dd, 1F), -126.3 ~ -126.6(dd, 1F), -119.4 ~ -119.8(dd, 1F)。

实施例 5 单体双萘酚六氟环丁基醚 1, 1'-(1, 2, 2, 3, 3, 4, -六氟环丁烷-1, 2-二氧基)-二萘的制备



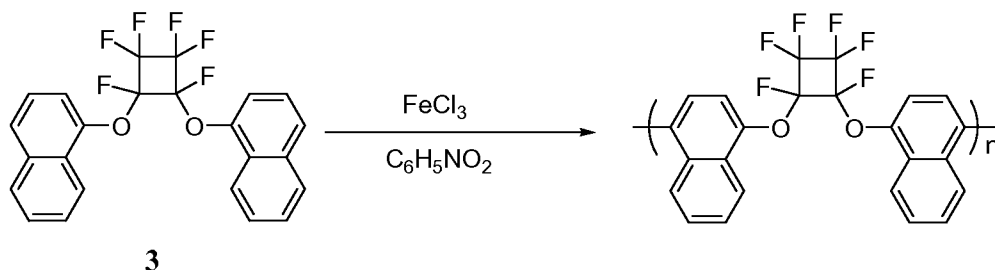
氟气保护下，在反应瓶中加入 23.2 克 1-(1, 2, 2-三氟乙烯氧基)萘和 50 毫升二苯醚，加热至 150℃ 反应 24 小时。冷却至室温后快速柱层析(石油醚/乙酸乙酯, 10:1), 异丙醇重结晶得产物 20.1 克, 产率 86.6%。氢谱表征 (^1H NMR, 300MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 8.29(d, 2H), 7.87(dd, 2H), 7.70(dd, 2H), 7.60(m, 4H), 7.38(m, 4H)。氟谱表征 (^{19}F NMR, 282MHz, CDCl_3 , δ in ppm): -127.0 ~ -131.4(m, 6F)。元素分析(Elemental analysis): 计算值(calcd for) $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_2$: C, 64.29; H, 3.15; F, 25.42; O, 7.14. 实测值(Found): C, 64.53; H, 3.09; F, 25.19; O, 7.19。

实施例 6 单体双萘酚六氟环丁基醚 1,1'-(1,2,2,3,3,4-六氟环丁烷-1,2-二氧基)-二萘的制备



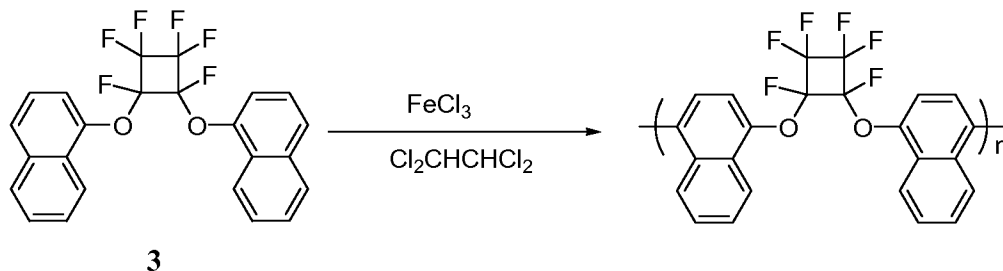
氩气保护下，在反应瓶中加入 23.2 克 1-(1,2,2-三氟乙烯氧基)萘和 50 毫升二苯醚，加热至 200℃ 反应 24 小时。冷却至室温后快速柱层析(石油醚/乙酸乙酯，10:1)，异丙醇重结晶得产物 21 克，产率 89%。氢谱表征(^1H NMR, 300MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 8.29(d, 2H), 7.87(dd, 2H), 7.70(dd, 2H), 7.60(m, 4H), 7.38(m, 4H)。氟谱表征(^{19}F NMR, 282MHz, CDCl_3 , δ in ppm): -127.0~-131.4(m, 6F)。元素分析(Elemental analysis): 计算值(calcd for) $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_2$: C, 64.29; H, 3.15; F, 25.42; O, 7.14. 实测值(Found): C, 64.53; H, 3.09; F, 25.19; O, 7.19。

实施例 7 聚合物的制备



氩气保护下，在 100 毫升三口烧瓶中加入 15.7 克单体双萘酚六氟环丁基醚，17.1 克无水氯化铁和 150 毫升硝基苯，室温下搅拌 30 分钟后升温至 35℃ 搅拌反应 8 小时，反应结束后将反应液倒入大量甲醇中，并加入少量浓盐酸酸化，搅拌 30 分钟后静置，倾出上清液，抽滤收集白色固体，将白色固体再次溶于约 40 毫升甲苯中，沉降于大量的丙酮中，静置并倾出上清液，抽滤收集固体，200℃ 下真空干燥 12 小时，几乎定量地得到聚合物 15.3 克。GPC 测试(氯仿为洗脱剂，聚苯乙烯标准)表明，聚合物数均分子量为 4200，重均分子量为 8300，聚合物度 n 相当于 9。氢谱表征(^1H NMR, 300 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 8.46~8.26(d, 2H), 7.90~7.04(m, 12H)。氟谱表征(^{19}F NMR, 282MHz, CDCl_3 , δ in ppm): -126.4~-130.9(m, 6F)。元素分析(Elemental analysis): 计算值, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_2$: C, 64.57; H, 2.69; F, 25.56. 实测值: C, 64.28; H, 2.83; F, 25.37。

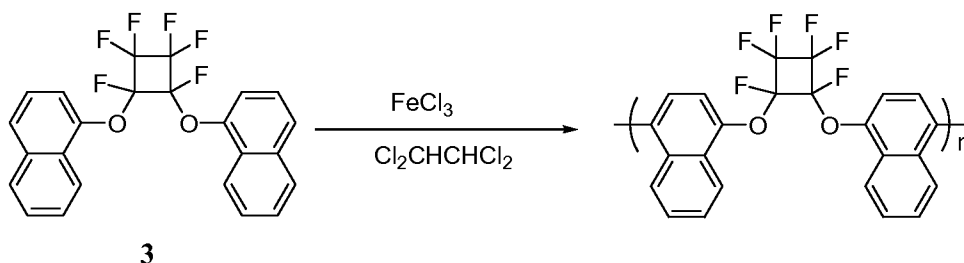
实施例 8 聚合物的制备



氩气保护下，在 100 毫升三口烧瓶中加入 15.7 克单体双萘酚六氟环丁基醚，
 5 17.1 克无水硫酸铁和 150 毫升四氯乙烷，室温下搅拌 30 分钟后升温至 35℃ 搅拌
 反应 8 小时，反应结束后将反应液倒入大量甲醇中，并加入少量浓盐酸酸化，搅
 拌 30 分钟后静置，倾出上清液，抽滤收集白色固体，将白色固体再次溶于约 40
 毫升甲苯中，沉降于大量的丙酮中，静置并倾出上清液，抽滤收集固体，200℃ 下
 10 真空干燥 12 小时，得到聚合物 13 克。GPC 测试(氯仿为洗脱剂，聚苯乙烯标准)
 表明，聚合物数均分子量为 90000，重均分子量为 182000，聚合物度 n 相当于 200。
 氢谱表征 (¹H NMR, 300 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 8.46~8.26 (d, 2H), 7.90~7.04 (m,
 12H)。氟谱表征 (¹⁹F NMR, 282MHz, CDCl₃, δ in ppm): -126.4~-130.9 (m, 6F)。
 元素分析(Elemental analysis): 计算值, C₂₄H₁₂F₆O₂: C, 64.57; H, 2.69; F, 25.56。
 实测值: C, 64.33; H, 2.91; F, 25.44。

15

实施例 9 聚合物的制备



氩气保护下，在 100 毫升三口烧瓶中加入 15.7 克单体双萘酚六氟环丁基醚，
 17.1 克无水氯化铁和 150 毫升四氯乙烷，迅速冷却到 -30℃，并在该温度下搅拌反
 20 应 8 小时，反应结束后将反应液倒入大量甲醇中，并加入少量浓盐酸酸化，搅拌
 30 分钟后静置，倾出上清液，抽滤收集白色固体，固体溶于约 20 毫升甲苯，沉
 降于大量的丙酮中，静置并倾出上清液，抽滤收集固体，200℃ 下真空干燥 12 小
 时，得到聚合物 15 克。GPC 测试(氯仿为洗脱剂，聚苯乙烯标准)表明，聚合物数
 均分子量为 60000，重均分子量为 12100，聚合物度 n 相当于 130。氢谱表征 (¹H

NMR, 300 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 8.46~8.26(d, 2H), 7.90~7.04(m, 12H)。氟谱表征 (^{19}F NMR, 282MHz, CDCl_3 , δ in ppm): -126.4~-130.9(m, 6F)。元素分析 (Elemental analysis): 计算值, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_2$: C, 64.57; H, 2.69; F, 25.56。实测值: C, 64.45; H, 2.88; F, 25.62。

5

实施例 10 聚合物的纯化

为除去聚合物中可能包含的铁离子, 对聚合物进行纯化很有必要。否则, 聚合物薄膜的介电性能会受到极大影响。具体纯化步骤如下:

取上述实施例 7~9 所获聚合物各 5 克, 溶于 10 毫升甲苯中, 将所获溶液注入一个填充有 200 目中性氧化铝的 40 厘米长直径 5 厘米的玻璃柱中, 用约 1000 毫升甲苯淋洗, 收集淋洗液, 浓缩至体积约 10 毫升, 沉降于大量的丙酮中, 静置并倾出上清液, 抽滤收集固体, 200℃下真空干燥 12 小时。得白色固体。ICP-MASS 测试表明, 聚合物中铁含量低于 1 ppm。

实施例 11 聚合物的热学及介电性能

取 0.5 克由实施例 9 所获得、并经过实施例 10 纯化的聚合物溶于 5 毫升甲苯中, 旋涂到重掺杂硅片上(电阻率 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), 获得厚度为 160 纳米的聚合物薄膜, 然后将硅片放入到真空干燥箱中, 于 200℃加热 2 小时, 在氮气气氛中冷至室温后, 于薄膜表面蒸镀直径为 1 mm 的铝电极, 并于硅片的背面蒸镀 200 纳米厚度的金属铝, 如此获得标准薄膜电容器。通过测试薄膜电容器的电容, 计算出薄膜的介电常数和介电损耗因子。

将上述通过旋涂方式获得的薄膜放入相对湿度 75%的密闭器皿中, 于室温下放置一周, 通过称量薄膜放置前后的重量变化, 计算薄膜吸水率。

将上述通过旋涂方式获得的薄膜捣碎, 置于热重分析仪中, 以 10℃/分的升温速率, 测试聚合物的热分解温度和残炭量。

具体数据如下表所示:

5%热重损失温度(℃)	最大热分解温度(℃)	碳残率(氮气氛, 1000℃)	吸水率	介电常数(30 MHz)	介电损耗因子(30 MHz)
437	454	54.2%	0.12%	2.33	1.21×10^{-3}

从上表可见, 聚合物的 5%热重损失温度为 437℃, 在氮气氛下加热至 1000℃的碳残率为 54.2%, 表明该聚合物具有很好的热稳定性。符合工业上对低介电

25

常数材料热稳定性的要求。该聚合物的吸收率很低为 0.12%，表明其具有很高的憎水性，可避免因为材料吸湿而导致的芯片性能下降，符合集成电路行业对 low k 材料的要求。该聚合物在 30MHz 的低介电常数为 2.33，介电损耗因子为 1.21×10^{-3} ，与已报道的低介电常数材料相比，其介电常数非常低，适合用于大规模集成电路中芯片上的绝缘材料。

实施例 12

将聚合物的溶液旋涂到重掺杂硅片上得到聚合物薄膜，通过 SEM 和 AFM 研究表明（如图 1、2 所示），聚合物膜的厚度为 160nm，膜的表面粗糙度误差在 5 μ m 范围内小于 6.7 nm，说明膜的表面非常均一。通过纳米压痕技术研究聚合物的力学性能可知，聚合物膜的平均硬度为 0.392GPa，杨氏模量为 17.13GPa。表明其具有很好的力学性能，可以达到对应用于大规模集成电路中绝缘材料的要求。

本发明所设计的聚合物主要可以被用作大规模集成电路芯片上的高性能绝缘材料，能够有效地降低集成电路的电容电阻延迟、串扰；也可考虑其用作精密仪器的电线或电缆的包覆层。在不需引入致孔剂的情况下，其介电常数可降至 2.33 以下，并且热稳定性和机械性能均能满足大马士革加工工艺的应用要求。

在本发明中，无需引入致孔剂的优势还体现在以下几个方面：

第一，不需考虑如何去除致孔剂，如水、聚苯乙烯和二氧化碳等，因此所设计的结构是影响介电常数和介电损耗的唯一因素。

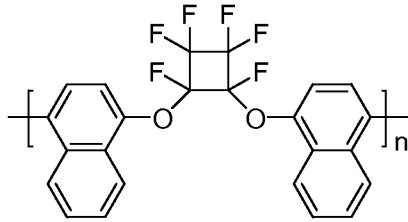
第二，由于所制备的膜是密实膜，膜的机械性能如杨氏模量和硬度都保持在比较高的值。

第三，本发明设计过程中，在旋涂前利用双氧水在盐酸的配合下适度地氧化，使得表面生成一定量的 SiOH 基团，聚芳醚的碳氧键所固有的极性使膜能够与处理过的硅片有良好的粘结性能。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1、一种含联萘和六氟环丁基醚单元的低介电常数聚合物，其特征在于，该聚合物具有如下化学结构：

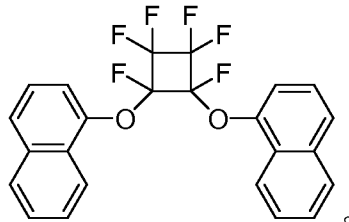


5

；其中， $n=5\sim 200$ 。

2、一种如权利要求 1 所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的制备方法，其特征在于通过以下步骤获得：以双萘酚六氟环丁基醚为原料，在三价铁盐存在下，在有机溶剂中，发生氧化聚合反应获得；

所述的双萘酚六氟环丁基醚，具有如下结构：



10

3、如权利要求 2 所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的制备方法，其特征在于，所述的三价铁盐为三氯化铁、三溴化铁、硫酸铁或硝酸铁，或其组合。

4、如权利要求 2 所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的制备方法，其特征在于，所述的原料双萘酚六氟环丁基醚与三价铁盐的摩尔比为 1:1~10。

5、如权利要求 2 所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的制备方法，其特征在于，所使用的有机溶剂为硝基苯、二氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、氯苯或二氯苯。

15

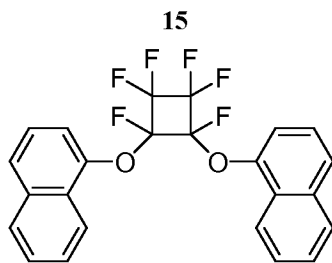
6、如权利要求 2 所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的制备方法，其特征在于，聚合反应温度为 $-50\sim 30^{\circ}\text{C}$ ；优选 $-30^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 。

20

7、如权利要求 2 所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的制备方法，其特征在于，聚合反应时间为 5~48 小时。

8、一种如权利要求 1 所述的含联萘和六氟环丁基醚单元的聚合物的应用，其特征是，所述的聚合物用于制备低介电常数材料或金属导线外包覆绝缘材料。

9、一种式 A 化合物：



式 A。

10、如权利要求 9 所述的式 A 化合物的制备方法，其特征在于，包括步骤：

(1)在碳酸钾或氢氧化钾存在下，1-萘酚和四氟二溴乙烷于 *N*-甲基吡咯烷酮或 DMSO 溶剂中，室温下反应 10~20 小时制备 1-萘基-溴代四氟乙烷基醚；所述的 1-萘酚和四氟二溴乙烷的摩尔比为 1:1~10；

(2)在回流的乙腈中，1-萘基-溴代三氟乙烷基醚在锌粉作用下，发生消除反应，经历 5~20 小时，得到 1-萘基-三氟乙烯基醚；所述的 1-萘基-溴代三氟乙烷基醚和锌粉的摩尔比为 1:1~5；

(3)在 150~250 °C 的高温下，1-萘基-三氟乙烯基醚发生[2+2]环合反应 5~15 小时，生成双萘酚六氟环丁基醚。

11、一种聚合物，其特征在于，所述的制品是用如权利要求 9 所述的化合物通过均聚或共聚制备的，或所述的制品包括如权利要求 9 所述的化合物作为单体。

12、一种制品，其特征在于，所述的制品是用如权利要求 1 或 11 所述的聚合物制备的，或所述的制品包括如权利要求 1 或 11 所述的化合物。

13、如权利要求 12 所述的制品，其特征在于，所述的制品是薄膜或粒料。

14、一种制品，其特征在于，所述的制品是用如权利要求 9 所述的化合物制备的，或所述的制品包括如权利要求 9 所述的化合物。

15、一种如权利要求 9 所述的式 A 化合物的用途，其特征在于，用于制备低介电常数材料或金属导线外包覆绝缘材料。

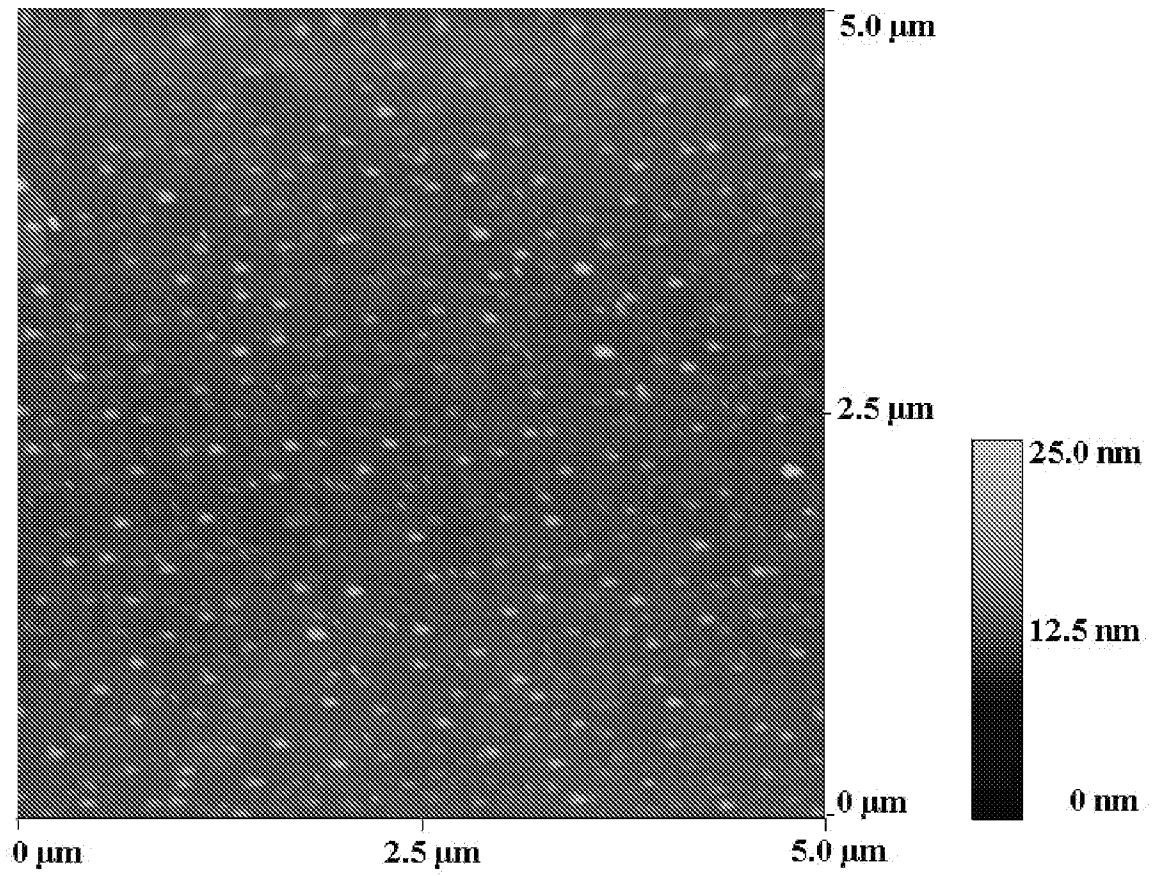


图 1

SEM

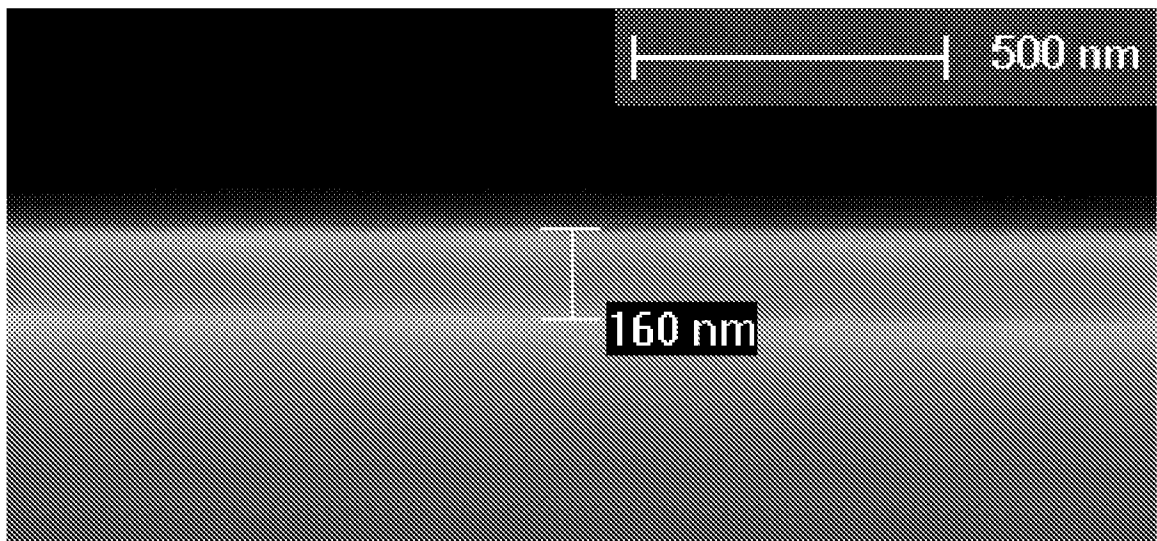


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/087543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C08G 61/-; C07C 43/-; C07C 41/-

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

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

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, REGISTRY, CAPLUS, CA, WILEY: +perfluorocyclobut+, +hexafluorocyclobut+, PFCB, +fluoro+, fluorinat+, +cyclobut+, +naphth+, aromatic+ ether, aryl ether, +trifluorovinyl+, +perfluorovinyl+, ring, cyclo addition, dielectric, search for the structural formulae of compounds, the structural formulae of corresponding units in polymers and the structural formula of perfluorocyclobutyleher in the claims, bis-naphthol hexafluorocyclobutyleher register number: 1488409-22-8

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	YUAN, Chao, Non-Porous Low-k Dielectric Films Based on a New Structural Amorphous Fluoropolymer, ADVANCED MATERIAL, 15 July 2013, vol. 25, no. 35, pages 4875-4878	1-15
X	US 5037917 A (DOW CHEM CO.), 06 August 1991 (06.08.1991), embodiments 1 and 2	1, 8, 11-13
Y		2-7, 9, 10, 14, 15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
19 February 2014 (19.02.2014)

Date of mailing of the international search report
27 February 2014 (27.02.2014)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
TANG, Dongmei
Telephone No.: (86-10) **62084436**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/087543**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHOU, Jinxiang, Formation and Characterization of Perfluorocyclobutyl Polymer thin Films, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 20 February 2013, vol. 129, no. 6, pages 3226-3236	1, 8, 11-13
Y		2-7, 9, 10, 14, 15
Y	KONG, Lei, Synthesis and Characterization of Novel Polymers Containing Perfluorocyclobutyl, INSULATING MATERIALS, 2011, vol. 44, no. 5, pages 11-16	2-7, 9, 10, 14, 15
Y	CN 101445511 A (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 03 June 2009 (03.06.2009), description, page 4, reaction formula	2-7, 9, 10, 14, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/087543

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 5037917 A	06.08.1991	KR 100191390 B1	15.06.1999
		TW 200492 A	21.02.1993
		EP0428708 A1	29.05.1991
		US 5037918 A	06.08.1991
		EP0428708 B1	05.10.1994
		DE 69013120 D1	10.11.1994
		JP 3022921 B2	21.03.2000
		AU 5926590 A	07.01.0991
		NO 910518 A	08.02.1991
		NO 177824 B	21.08.1995
		FI 9100628 A	08.02.1991
		WO 9015082 A1	13.12.1990
		JPH 04500388 A	23.01.1992
		IE 64937 B1	18.10.1995
		US 5159036 A	27.10.1992
CN 101445511 A	03.06.2009	CN 101445511 B	14.09.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/087543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12 (2006.01) i

C07C 43/247 (2006.01) i

C07C 41/30 (2006.01) i

A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C08G61/-; C07C43/-; C07C41/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNPAT, CNKI, WPI,EPODOC, REGISTRY, CAPLUS, CA, WILEY		
全氟环丁基, 全氟环丁烷, 六氟环丁基, 六氟环丁烷, 氟, 环丁烷, 环丁基, 萘, 芳基醚, 芳醚, 三氟乙烯, 多氟乙烯, 环合,环加成, 介电 +perfluorocyclobut+, +hexafluorocyclobut+, PFCB, +fluoro+, fluorinat+, +cyclobut+, +naphth+, aromatic+ ether, aryl ether, +trifluorovinyl+, +perfluorovinyl+, ring, cyclo addition, dielectric, 检索权利要求中化合物的结构式、聚合物中相应单元的结构式以及全氟环丁基醚的结构式, 双萘酚六氟环丁基醚登记号: 1488409-22-8		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CHAO YUAN, Non-Porous Low-k Dielectric Films Based on a New Structural Amorphous Fluoropolymer, Advanced Material, 15.7 月 2013, 第 25 卷, 第 35 期, 第 4875-4878 页	1-15
X	US 5037917 A (DOW CHEM CO) 06.8 月 1991(06.08.1991) 实施例 1, 2	1,8,11-13
Y		2-7,9,10,14,15
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
国际检索实际完成的日期 19.2 月 2014 (19.02.2014)		国际检索报告邮寄日期 27.2 月 2014 (27.02.2014)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		授权官员 汤冬梅 电话号码: (86-10) 62084436

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	JINXIANG ZHOU, Formation and Characterization of Perfluorocyclobutyl Polymer thin Films, Journal of Applied Polymer Science, 20.2 月 2013, 第 129 卷, 第 6 期, 第 3226-3236 页	1,8,11-13
Y		2-7,9,10,14,15
Y	孔磊, 新型含六氟环丁基类聚合物的设计、合成及表征, 绝缘材料, 2011 年, 第 44 卷, 第 5 期, 第 11-16 页	2-7,9,10,14,15
Y	CN 101445511 A (中国科学院上海有机化学研究所) 03.6月 2009 (03.06.2009) 说明书第 4 页反应式	2-7,9,10,14,15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/087543

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US 5037917 A	06.08.1991	KR 100191390 B1	15.06.1999
		TW 200492 A	21.02.1993
		EP 0428708 A1	29.05.1991
		US 5037918 A	06.08.1991
		EP 0428708 B1	05.10.1994
		DE 69013120 D1	10.11.1994
		JP 3022921 B2	21.03.2000
		AU 5926590 A	07.01.0991
		NO 910518 A	08.02.1991
		NO 177824 B	21.08.1995
		FI 9100628 A	08.02.1991
		WO 9015082 A1	13.12.1990
		JPH 04500388 A	23.01.1992
		IE 64937 B1	18.10.1995
		US 5159036 A	27.10.1992
CN 101445511 A	03.06.2009	CN 101445511 B	14.09.2011

A. 主题的分类

C08G 61/12 (2006.01) i

C07C 43/247 (2006.01) i

C07C 41/30 (2006.01) i