

(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
2017 年 8 月 3 日 (03.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/128960 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07F 9/6574 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/070971
- (22) 国际申请日: 2017 年 1 月 12 日 (12.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610053910.5 2016 年 1 月 27 日 (27.01.2016) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。
- (72) 发明人: 戴李宗 (DAI, Lizong); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 陈婷 (CHEN, Ting); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 刘诚 (LIU, Cheng); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 陈国荣 (CHEN, Guorong); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 袁丛辉 (YUAN, Conghui); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 陈显明 (CHEN, Xianming); 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 曾碧榕 (ZENG, Birong); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 许一婷 (XU, Yiting); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。
- (74) 代理人: 厦门市首创君合专利事务所有限公司 (SHOUCHUANG JUNHE PATENT AGENT CO., LTD. XIAMEN); 中国福建省厦门市思明区软件园二期望海路 23 号之三 606 室, Fujian 361012 (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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: PHOSPHORUS-CONTAINING FLUORINE-CONTAINING SYNERGISTIC FLAME-RETARDANT COMPOUND AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种含磷含氟协同阻燃化合物及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to a flame-retardant compound. A phosphorus-containing fluorine-containing synergistic flame-retardant compound, and a preparation method therefor. The preparation method comprises: reacting a diamido compound with 3,5 bis(trifluoromethyl)benzaldehyde in a first solvent, carrying out rotary evaporation, and drying to obtain an intermediate containing a carbon-nitrogen double bond; reacting the intermediate containing a carbon-nitrogen double bond with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide in a second solvent, precipitating the product with a precipitant, then washing with the precipitant, and drying to obtain the phosphorus-containing fluorine-containing synergistic flame-retardant compound. The compound comprises two flame-retardant elements, phosphorus and fluorine, both of which have a synergistic flame-retardant effect. The compound can be used as a flame retardant, and has a desirable flame-retardant effect. The introduction of fluorine element can improve heat stability and chemical stability, lower material surface energy, and lower material dielectric constant and hydroscopic property, thereby satisfying the property requirements for electronic packaging materials. The compound contains two active groups, which helps to increase the compatibility thereof with a polymer material, thereby reducing the loss of flame retardant and improving the performance of the flame-retardant.

(57) 摘要: 一种含磷含氟协同阻燃化合物及其制备方法, 涉及阻燃化合物。制备方法: 将二氨基化合物与 3,5-双(三氟甲基)苯甲醛在第一溶剂中反应, 旋蒸, 干燥后得到含碳氮双键的中间体; 将含碳氮双键的中间体与 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物在第二溶剂中反应, 产物用沉淀剂沉淀, 再用沉淀剂洗涤, 干燥后即得含磷含氟协同阻燃化合物。化合物同时包含磷和氟两种阻燃元素, 两者具有协同阻燃作用, 可做阻燃剂, 阻燃效果好; 引入氟元素, 可提高热稳定性和化学稳定性, 降低材料表面能, 降低材料的介电常数与吸湿性, 满足电子封装材料的所需性能; 化合物含有两个活性基团, 有利提高与高分子材料的相容性, 改善阻燃剂流失, 提升阻燃性能。

WO 2017/128960 A1

一种含磷含氟协同阻燃化合物及其制备方法

[0001] 技术领域

[0002] 本发明涉及阻燃化合物，尤其是涉及一种含磷含氟协同阻燃化合物及其制备方法。

[0003] 背景技术

[0004] 近年来，随着电子封装技术的发展，对环氧树脂的性能要求越来越高，如何在提高环氧树脂的热稳定性、力学性能及阻燃性能的同时降低它的介电常数、吸湿性与膨胀系数，是亟待解决的问题。其中，利用多元素协同阻燃剂对环氧树脂进行改性，成为了改善环氧树脂性能一个较有前景的方向。

[0005] GuL 等人(GuL,ChenG,YaoY.Twonovelphosphorus–nitrogen-containinghalogen-freeflameretardantsofhighperformanceforepoxyresin[J].PolymerDegradationandStability,2014,108:68-75.)利用 4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砒分别与 3-甲氧基-4 羟基苯甲醛反应，再加入 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物进行缩合，制备了两种含磷含氮的无卤型阻燃剂，这两种阻燃剂经一锅法制得，制备方便，产率较高。将此阻燃剂用于环氧树脂的阻燃改性，在磷含量仅有 0.73%~0.75%时材料的垂直燃烧性能即可达 V-0 级，并且材料的玻璃化转变温度与残炭量大大提高。虽然这种阻燃剂有效提高了材料的阻燃性能，但由于其介电常数与吸湿性没有得到改善，仍然无法满足电子封装材料的要求。

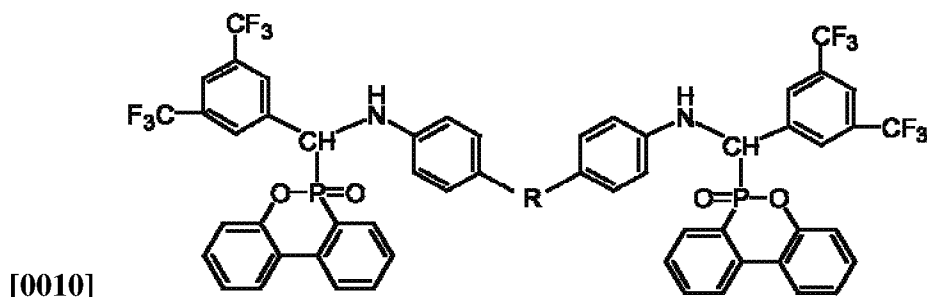
[0006] DingJP 等人

(DingJP,TaoZQ,FanL,etal.Synthesisandpropertiesoffluorinatedbiphenyl-typeepoxyresin[J].Journalofappliedpolymerscience,2009,113(3):1429-1437.)利用联苯二甲醚与间三氟甲基苯酚反应得到了主链含氟的酚醛树脂，再进一步环氧化得到主链含氟的环氧树脂。利用含氟的酚醛树脂对含氟的环氧树脂进行固化，发现与不含氟的体系相比，环氧树脂的热稳定性得到明显提高，经测试，改性后的环氧树脂表面能降低，接触角测试表明改性后的环氧具有疏水性能，且该环氧树脂的体积电阻率可达 $0.5\sim 0.8\times 10^{17}\Omega\cdot\text{cm}$ ，表面电阻率达 $0.8\sim 4.6\times 10^{16}\Omega$ ，使材料表现出良好的电气绝缘性。氟元素的引入改善了材料介电性能与吸湿性，使其在电子封装材料的应用具有很大的前景，但是仅仅氟元素的引入，对材料的阻燃性能的提高并没有起到很大的作用。

[0007] 发明内容

[0008] 本发明目的在于解决现有阻燃材料的缺点，提供一种含磷含氟协同阻燃化合物及其制备方法。

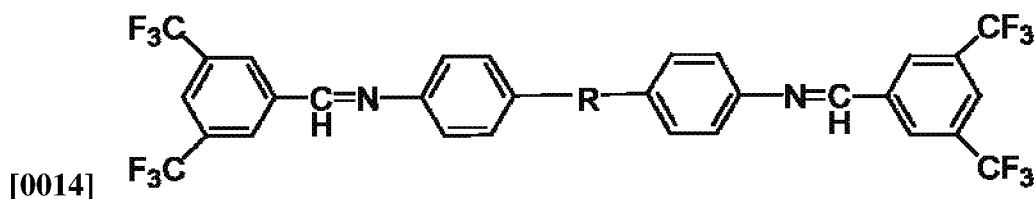
[0009] 所述含磷含氟协同阻燃化合物的结构式如下：



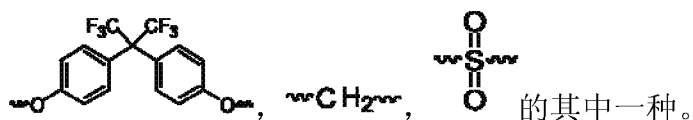
[0011] 其中，R 基团可为： 的其中一种。

[0012] 所述含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，包括如下步骤：

[0013] 1)将二氨基化合物与 3,5-双(三氟甲基)苯甲醛在第一溶剂中反应，旋蒸，干燥后得到含碳氮双键的中间体，其结构式如下：



[0015] 其中，R 基团可为：



[0016] 在步骤 1)中，所述二氨基化合物为 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]1,1,1,3,3,3-六氟丙烷，4,4'-二氨基二苯甲烷和 4,4'-二氨基二苯砜的其中一种；所述第一溶剂可选自甲醇、乙醇、四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷等中的一种；所述二氨基化合物与第一溶剂的配比可为 1g：(1~20)mL，其中，二氨基化合物以质量计算，第一溶剂以体积计算；所述反应的条件可于 25~90℃下反应 2~10h；所述二氨基化合物与 3,5-双(三氟甲基)苯甲醛的摩尔比可为 1：(2~3)；所述干燥可采用真空干燥。

[0017] 2)将步骤 1)制备的含碳氮双键的中间体与 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物在第二溶剂中反应，产物用沉淀剂进行沉淀，再用沉淀剂洗涤，干燥后即得含磷含氟协同阻燃化合物。

[0018] 在步骤 2)中，所述含碳氮双键中间体、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物的摩尔比可为 1：(2~3)；所述第二溶剂可选自 N,N-二甲基甲酰胺、二

甲亚砷、乙酸乙酯、二氯甲烷、三氯甲烷等中的一种，所述含碳氮双键中间体与第二溶剂的配比可为 1g : (1~20)mL，其中，含碳氮双键中间体以质量计算，第二溶剂以体积计算；所述反应的条件可于 25~90℃下反应 8~12h；所述沉淀剂可选自甲醇、乙醇、正己烷等中的一种；所述洗涤可洗涤 3 遍；所述干燥可采用真空干燥。

[0019] 为了结合各种阻燃元素的优势，改善高分子材料介电常数、吸湿性与阻燃等性能，使环氧树脂能更好地应用于电子封装材料领域中，本发明合成了一种含磷含氟协同阻燃化合物，并用于环氧树脂的改性，大大提高环氧树脂阻燃性能和介电常数等，使其能够很好的应用于电子封装材料领域。

[0020] 本发明的有益效果是：

[0021] 1、本发明的化合物同时包含了磷和氟两种阻燃元素，两者具有协同阻燃的作用，可做阻燃剂使用，阻燃效果好；

[0022] 2、本发明的化合物引入氟元素，氟元素的引入可以提高其热稳定性和化学稳定性，氟元素能有效降低材料的表面能，进而降低材料的介电常数与吸湿性，满足电子封装材料的所需性能；

[0023] 3、本发明的协同阻燃化合物含有两个活性基团，有利于提高其与高分子材料的相容性，改善阻燃剂流失的缺点，提升阻燃性能；

[0024] 4、本发明在制备过程中可通过改变 R 基团的种类(即改变二氨基化合物的种类)，制备出不同种类及磷、氟含量不同的阻燃剂；

[0025] 5、本发明的化合物，制备方法简单，反应条件温和，转化率高，产物纯度高，适合扩大生产。

[0026] 附图说明

[0027] 图 1 为本发明实施例 1 中含碳氮双键中间体的核磁共振氢谱谱图。在图 1 中，横坐标为化学位移(chemicalshift(ppm))。

[0028] 图 2 为本发明实施例 1 中含磷含氟协同阻燃化合物的核磁共振氢谱谱图。在图 2 中，横坐标为化学位移(chemicalshift(ppm))。

[0029] 图 3 为本发明实施例 1 中含磷含氟协同阻燃化合物的核磁共振磷谱谱图。在图 3 中，横坐标为化学位移(chemicalshift(ppm))。

[0030] 图 4 为本发明实施例 1 中含磷含氟协同阻燃化合物的核磁共振氟谱谱图。在图 4 中，横坐标为化学位移(chemicalshift(ppm))。

[0031] 具体实施方式

[0032] 以下通过具体实施例结合附图对本发明的技术方案作进一步说明。

[0033] 实施例 1

[0034] 步骤 1、含碳氮双键的中间体的合成

[0035] 首先，将 2g(3.86mmol)的 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]1,1,1,3,3,3-六氟丙烷和 1.86g(7.68mmol)3,5-双(三氟甲基)苯甲醛加入到 100mL 的单口烧瓶中，

用 20mL 甲醇溶解，于 55℃下搅拌反应 8h，用旋转蒸发仪将溶剂旋干，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为含有碳氮双键的中间体。

[0036] 所述含碳氮双键中间体的表征如图 1 所示，其中化学位移在 8.8ppm 至 9.0ppm 为碳氮双键上 C-H 的特征峰，在 7.0ppm 至 8.7ppm 的六个峰为苯环上 C-H 的特征峰。

[0037] 步骤 2、含磷含氟的协同阻燃化合物的合成：

[0038] 将 2g(2.1mmol)步骤 1 所得的碳氮双键中间体和 0.91g(4.2mmol)9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL N,N-二甲基甲酰胺进行溶解，55℃下反应 10h，用甲醇进行沉淀，再反复洗涤三次，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为含磷含氟协同阻燃化合物。

[0039] 所述含磷含氟协同阻燃化合物的表征如图 2 所示，其中化学位移 5.5ppm 至 6.1ppm 为与氮相连的 C-H 的特征峰，6.5ppm 至 8.3ppm 为 N-H 及苯环上 C-H 的特征峰，此外与磷相连的碳具有手性，因此图 3 的磷谱显示出两个手性特征峰，图 4 中的氟谱显示化合物中两种氟的特征峰，这说明产物为目标化合物。

[0040] 实施例 2

[0041] 步骤 1、含碳氮双键的中间体的合成：

[0042] 首先，将 2g(3.86mmol)的 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]1,1,1,3,3,3-六氟丙烷和 1.86g(7.68mmol)3,5-双(三氟甲基)苯甲醛加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL 甲醇溶解，于 65℃下搅拌反应 6h，用旋转蒸发仪将溶剂旋干，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为含有碳氮双键的中间体。

[0043] 步骤 2、含磷含氟协同阻燃化合物的合成：

[0044] 将 2g(2.1mmol)步骤 1 所得的碳氮双键中间体和 0.91g(4.2mmol)9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL N,N-二甲基甲酰胺进行溶解，45℃下反应 8h，用甲醇进行沉淀，再反复洗涤三次，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为所述含磷含氟协同阻燃化合物。

[0045] 实施例 3

[0046] 步骤 1、含碳氮双键的中间体的合成：

[0047] 首先，将 2g(10.08mmol)的 4,4'-二氨基二苯甲烷和 4.88g(20.16mmol)3,5-双(三氟甲基)苯甲醛加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL 甲醇溶解，于 55℃下搅拌反应 8h，用旋转蒸发仪将溶剂旋干，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为含有碳氮双键的中间体。

[0048] 步骤 2、含磷含氟协同阻燃化合物的合成：

[0049] 将 2g(3.10mmol)步骤 1 所得的碳氮双键中间体和 1.34g(6.19mmol)9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL N,N-二

甲基甲酰胺进行溶解，55℃下反应 10h，用甲醇进行沉淀，再反复洗涤三次，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为所述含磷含氟协同阻燃化合物。

[0050] 实施例 4

[0051] 步骤 1、含碳氮双键的中间体的合成：

[0052] 首先，将 2g(10.08mmol)的 4,4'-二氨基二苯甲烷和 4.88g(20.16mol)3,5-双(三氟甲基)苯甲醛加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL 甲醇溶解，于 65℃下搅拌反应 6h，用旋转蒸发仪将溶剂旋干，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为含有碳氮双键的中间体。

[0053] 步骤 2、含磷含氟协同阻燃化合物的合成：

[0054] 将 2g(3.10mmol)步骤 1 所得的碳氮双键中间体和 1.34g(6.19mmol)9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL N,N-二甲基甲酰胺进行溶解，65℃下反应 8h，用甲醇进行沉淀，再反复洗涤三次，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为所述含磷含氟协同阻燃化合物。

[0055] 实施例 5

[0056] 步骤 1、含碳氮双键的中间体的合成：

[0057] 首先，将 2g(3.86mmol)的 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]1,1,1,3,3,3-六氟丙烷和 2g(8.26mmol)3,5-双(三氟甲基)苯甲醛加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL 甲醇溶解，于 55℃下搅拌反应 8h，用旋转蒸发仪将溶剂旋干，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为含有碳氮双键的中间体。

[0058] 步骤 2、含磷、氟协同阻燃化合物的合成：

[0059] 将 2g(2.1mmol)步骤 1 所得的碳氮双键中间体和 1g(4.63mmol)9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL N,N-二甲基甲酰胺进行溶解，55℃下反应 10h，用甲醇进行沉淀，再反复洗涤三次，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为所述含磷含氟协同阻燃化合物。

[0060] 实施例 6

[0061] 步骤 1、含碳氮双键的中间体的合成：

[0062] 首先，将 2g(8.05mmol)的 4,4'-二氨基二苯砜和 5.37g(22.18mol)3,5-双(三氟甲基)苯甲醛加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL 甲醇溶解，于 55℃下搅拌反应 8h，用旋转蒸发仪将溶剂旋干，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为含有碳氮双键的中间体。

[0063] 步骤 2、所述的含磷含氟协同阻燃化合物的合成：

[0064] 将 2g(2.87mmol)步骤 1 所得的碳氮双键中间体和 1.47g(6.81mmol)9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物加入到 100mL 的单口烧瓶中，用 20mL N,N-二甲基甲酰胺进行溶解，55℃下反应 10h，用甲醇进行沉淀，再反复洗涤三次，真空干燥后得到淡黄色粉末状固体，即为所述含磷含氟协同阻燃化合物。

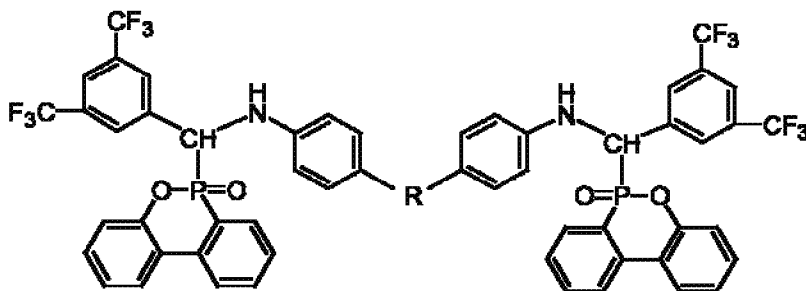
[0065] 以上所述，仅为本发明的较佳实施例，还可作其他等效变化与修饰。

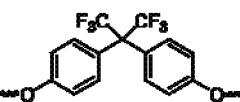
[0066] 工业实用性

[0067] 本发明的化合物，制备方法简单，反应条件温和，转化率高，产物纯度高，适合扩大生产，具有良好的工业实用性。

权利要求

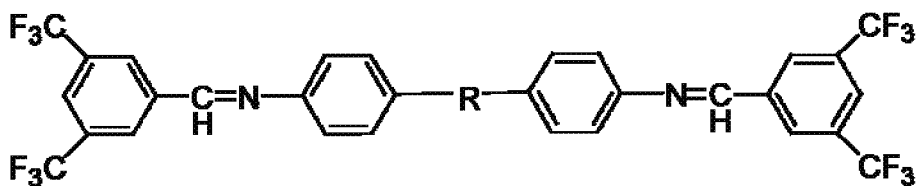
1.一种含磷含氟协同阻燃化合物，其特征在于其结构式如下：



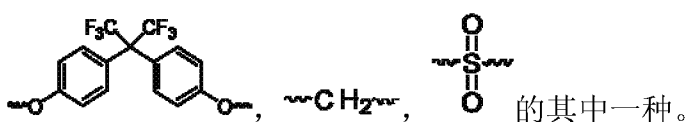
其中，R 基团为 , $\sim\text{CH}_2\sim$,  的其中一种。

2.如权利要求 1 所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

1)将二氨基化合物与 3,5-双(三氟甲基)苯甲醛在第一溶剂中反应，旋蒸，干燥后得到含碳氮双键的中间体，其结构式如下：



其中，R 基团为



2)将步骤 1)制备的含碳氮双键的中间体与 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物在第二溶剂中反应，产物用沉淀剂进行沉淀，再用沉淀剂洗涤，干燥后即得含磷含氟协同阻燃化合物。

3.如权利要求 2 所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于在步骤 1)中，所述二氨基化合物为 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]1,1,1,3,3,3-六氟丙烷，4,4'-二氨基二苯甲烷和 4,4'-二氨基二苯砷的其中一种；所述第一溶剂选自甲醇、乙醇、四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷中的一种。

4.如权利要求 2 所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于在步骤 1)中，所述二氨基化合物与第一溶剂的配比为 1g : (1~20)mL，其中，二氨基化合物以质量计算，第一溶剂以体积计算。

5.如权利要求2所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于在步骤1)中，所述反应的条件是于25~90℃下反应2~10h。

6.如权利要求2所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于在步骤1)中，所述二氨基化合物与3,5-双(三氟甲基)苯甲醛的摩尔比为1:(2~3)；所述干燥可采用真空干燥。

7.如权利要求2所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于在步骤2)中，所述含碳氮双键中间体、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物的摩尔比为1:(2~3)。

8.如权利要求2所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于在步骤2)中，所述第二溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、乙酸乙酯、二氯甲烷、三氯甲烷中的一种。

9.如权利要求2所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于在步骤2)中，所述含碳氮双键中间体与第二溶剂的配比为1g:(1~20)mL，其中，含碳氮双键中间体以质量计算，第二溶剂以体积计算；所述反应的条件可于25~90℃下反应8~12h。

10.如权利要求2所述一种含磷含氟协同阻燃化合物的制备方法，其特征在于在步骤2)中，所述沉淀剂选自甲醇、乙醇、正己烷中的一种；所述洗涤可洗涤3遍；所述干燥可采用真空干燥。

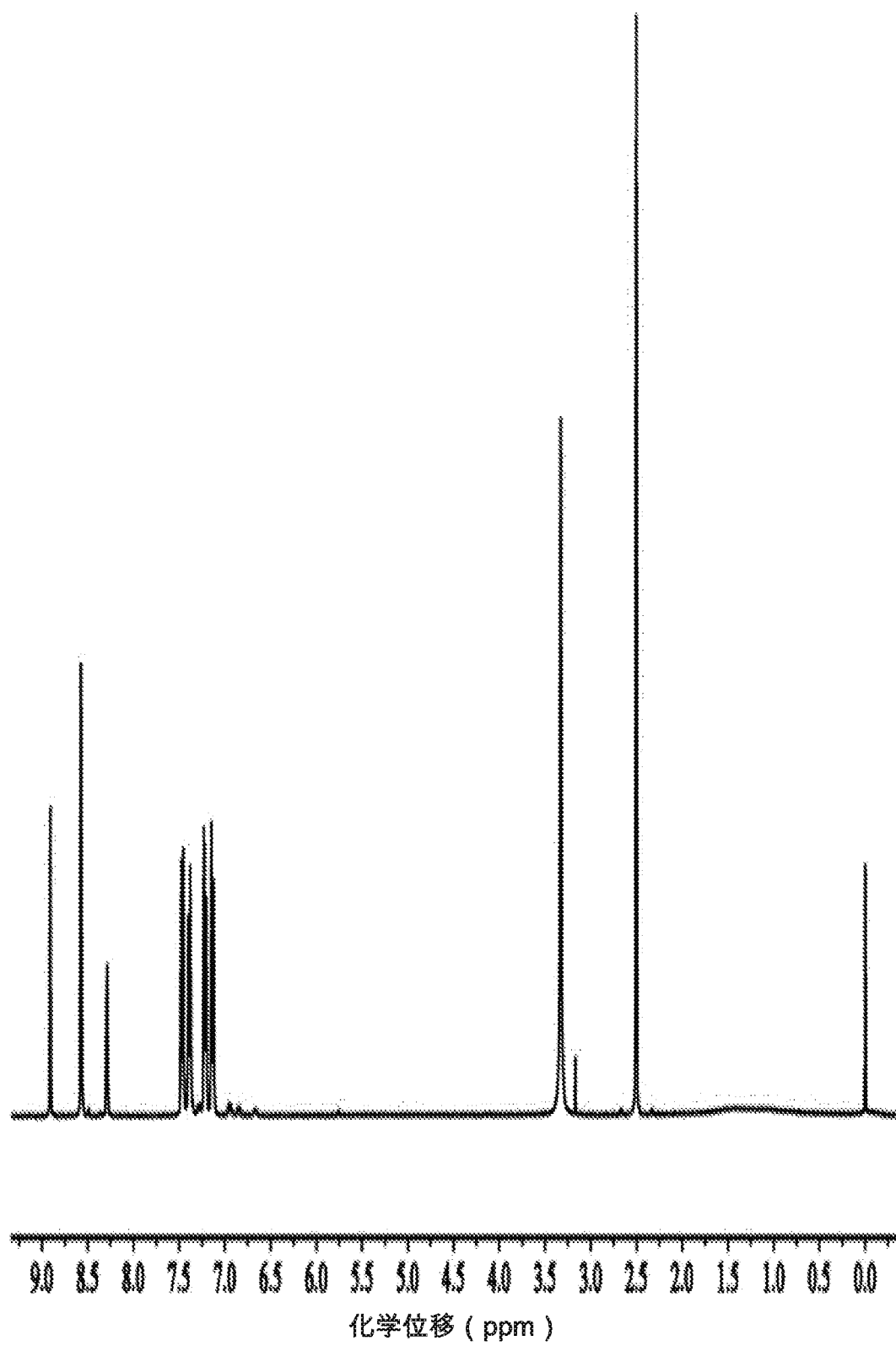


图 1

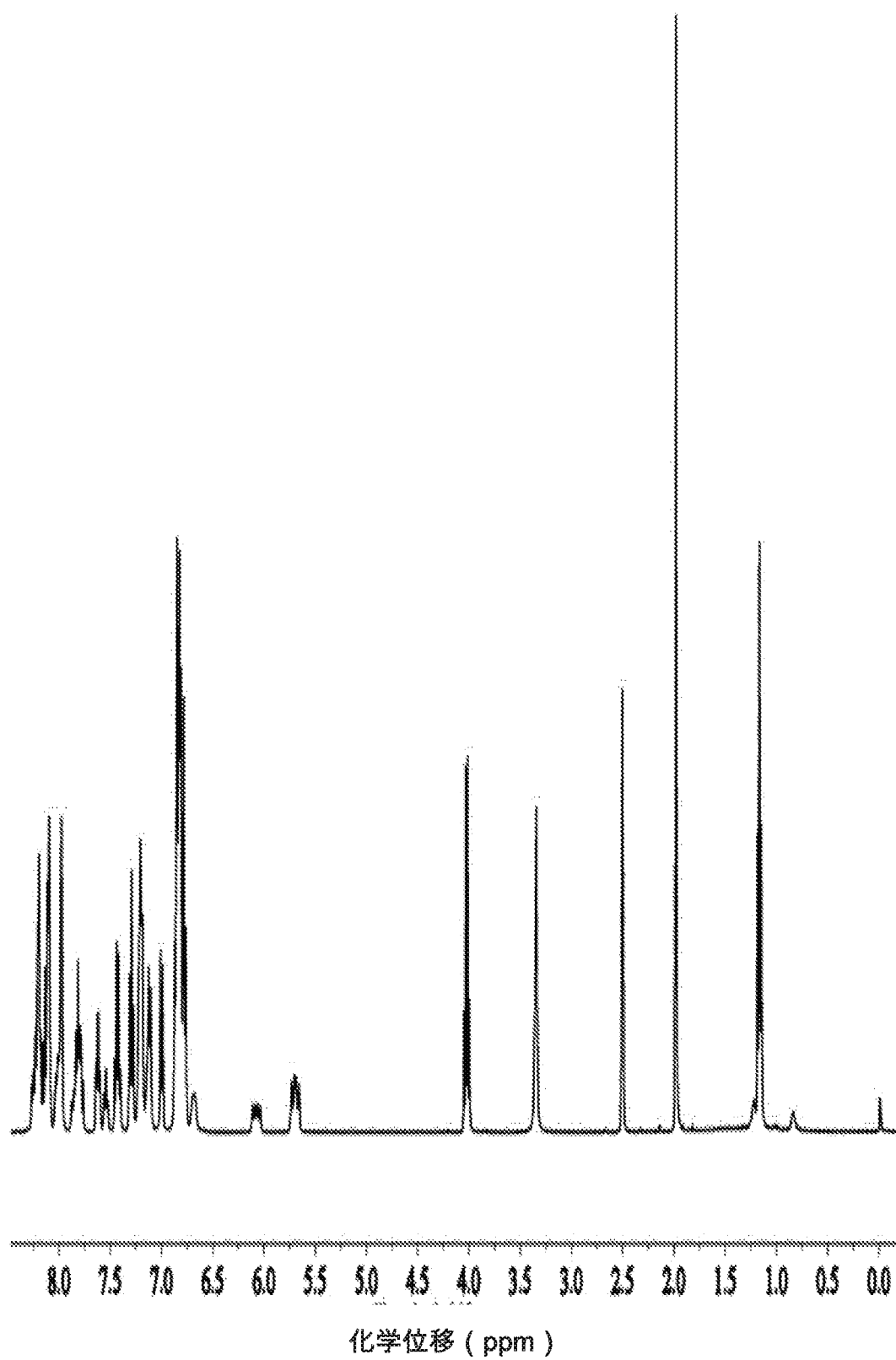


图 2

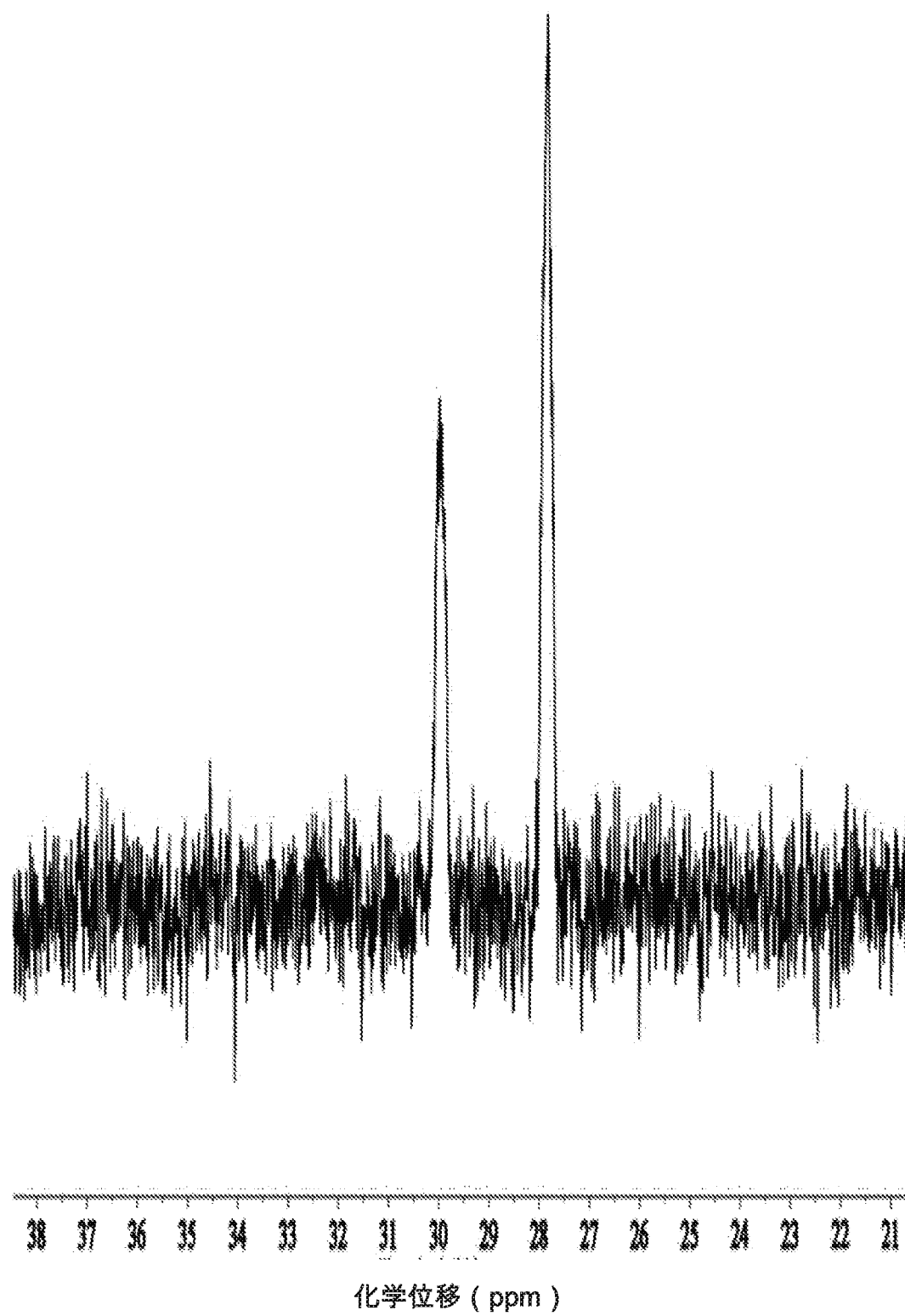


图 3

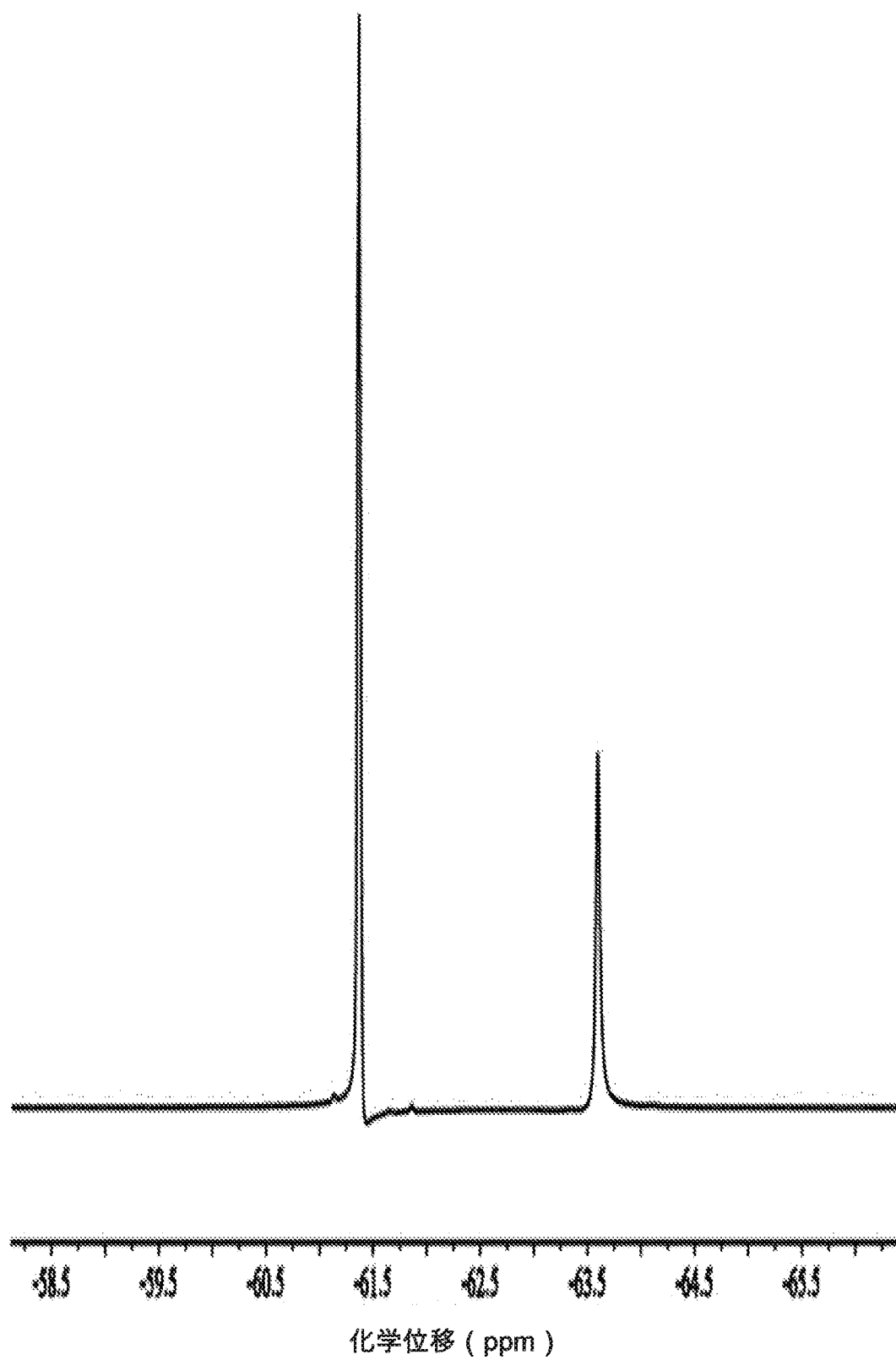


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/070971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 9/6574 (2006.01) i

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)

C07F 9

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)

CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI STN (CAPLUS, REGISTRY): xiamen university, dai lizong, chen ting, liu cheng, chen guorong, yuan conghui, chen xianming, zeng birong, xu yiting, luo weiang, inflaming retarding, phosphaphenanthrene, fluorine, phosphor, phosphorus, flame, inflame, retardant, DOPO, the compound structure search in claim 1

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105732715 A (XIAMEN UNIVERSITY) 06 July 2016 (06.07.2016) claims 1-10	1-10
Y	CN 103865101 A (GRADUATE SCHOOL AT SHENZHEN, TSINGHUA UNIVERSITY) 18 June 2014 (18.06.2014) claim 1, and description, paragraphs [0003] and [0005]-[0008]	1-10
Y	CN 103342799 A (ANHUI JIANZHU UNIVERSITY) 09 October 2013 (09.10.2013) description, paragraphs [0003]-[0042]	1-10
Y	CN 103044708 A (GRADUATE SCHOOL AT SHENZHEN, TSINGHUA UNIVERSITY) 17 April 2013 (17.04.2013) description, paragraphs [0006]-[0014]	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 10 April 2017	Date of mailing of the international search report 20 April 2017
Name and mailing address of the ISA 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 ZHANG, Chunyan Telephone No. (86-10) 62086303

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/070971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102391545 A (GRADUATE SCHOOL AT SHENZHEN, TSINGHUA UNIVERSITY) 28 March 2012 (28.03.2012) the whole document	
A	WO 2012142634 A1 (SUNPOR KUNST GMBH) 26 October 2012 (26.10.2012) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/070971

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105732715 A	06 July 2016	None	
CN 103865101 A	18 June 2014	CN 103865101 B	17 August 2016
CN 103342799 A	09 October 2013	CN 103342799 B	16 March 2016
CN 103044708 A	17 April 2013	None	
CN 102391545 A	28 March 2012	CN 102391545 B	14 November 2012
WO 2012142634 A1	26 October 2012	AT 511090 A4	15 September 2012
		AT 511090 B1	15 September 2012
		EP 2699634 A1	26 February 2014

A. 主题的分类 C07F 9/6574(2006.01) i 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) C07F9 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)) CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI, STN (CAPLUS, REGISTRY): 厦门大学, 戴李宗, 陈婷, 刘诚, 陈国荣, 袁丛辉, 陈显明, 曾碧榕, 许一婷, 罗伟昂, 阻燃, 磷杂菲, 氟, 磷, phosphaphenanthrene, fluorine, phosphor, phosphorus, flame, inflame, retardant, DOPO, 权利要求1中的化合物结构检索																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105732715 A (厦门大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103865101 A (清华大学深圳研究生院) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1, 说明书第[0003]、[0005]-[0008]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103342799 A (安徽建筑大学) 2013年 10月 9日 (2013 - 10 - 09) 说明书第[0003]-[0042]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103044708 A (清华大学深圳研究生院) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第[0006]-[0014]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102391545 A (清华大学深圳研究生院) 2012年 3月 28日 (2012 - 03 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012142634 A1 (SUNPOR KUNST GMBH) 2012年 10月 26日 (2012 - 10 - 26) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105732715 A (厦门大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-10	1-10	Y	CN 103865101 A (清华大学深圳研究生院) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1, 说明书第[0003]、[0005]-[0008]段	1-10	Y	CN 103342799 A (安徽建筑大学) 2013年 10月 9日 (2013 - 10 - 09) 说明书第[0003]-[0042]段	1-10	Y	CN 103044708 A (清华大学深圳研究生院) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第[0006]-[0014]段	1-10	A	CN 102391545 A (清华大学深圳研究生院) 2012年 3月 28日 (2012 - 03 - 28) 全文	1-10	A	WO 2012142634 A1 (SUNPOR KUNST GMBH) 2012年 10月 26日 (2012 - 10 - 26) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 105732715 A (厦门大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-10	1-10																					
Y	CN 103865101 A (清华大学深圳研究生院) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1, 说明书第[0003]、[0005]-[0008]段	1-10																					
Y	CN 103342799 A (安徽建筑大学) 2013年 10月 9日 (2013 - 10 - 09) 说明书第[0003]-[0042]段	1-10																					
Y	CN 103044708 A (清华大学深圳研究生院) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第[0006]-[0014]段	1-10																					
A	CN 102391545 A (清华大学深圳研究生院) 2012年 3月 28日 (2012 - 03 - 28) 全文	1-10																					
A	WO 2012142634 A1 (SUNPOR KUNST GMBH) 2012年 10月 26日 (2012 - 10 - 26) 全文	1-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 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 2017年 4月 10日		国际检索报告邮寄日期 2017年 4月 20日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 张春艳 电话号码 (86-10)62086303																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/070971

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105732715	A	2016年 7月 6日	无	
CN	103865101	A	2014年 6月 18日	CN 103865101	B 2016年 8月 17日
CN	103342799	A	2013年 10月 9日	CN 103342799	B 2016年 3月 16日
CN	103044708	A	2013年 4月 17日	无	
CN	102391545	A	2012年 3月 28日	CN 102391545	B 2012年 11月 14日
WO	2012142634	A1	2012年 10月 26日	AT 511090	A4 2012年 9月 15日
				AT 511090	B1 2012年 9月 15日
				EP 2699634	A1 2014年 2月 26日