

(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
2019 年 2 月 7 日 (07.02.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/024149 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 63/68 (2006.01) **C08G 63/78** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/098650

(22) 国际申请日: 2017 年 8 月 23 日 (23.08.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710658392.4 2017 年 8 月 4 日 (04.08.2017) CN

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。

(72) 发明人: 潘向强(PAN, Xiangqiang); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。 安晓伟(AN, Xiaowei); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。 邢栋(XING,

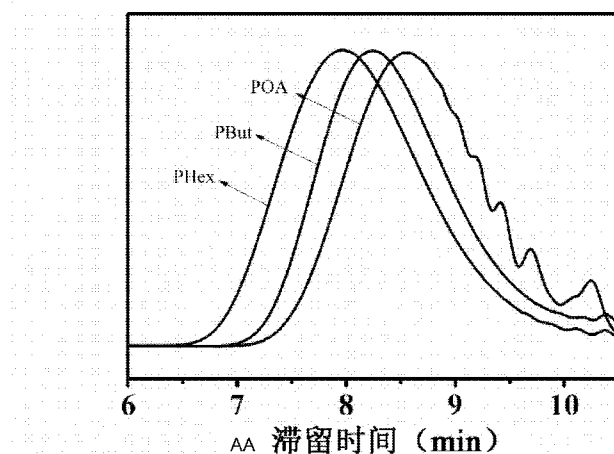
Dong); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。 朱健(ZHU, Jian); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。 朱秀林(ZHU, Xiulin); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江苏省苏州市工业园区若水路 388 号苏州纳米技术国家大学科技园 H-216 室 2 层, Jiangsu 215123 (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, JO, 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,

(54) Title: MONOSELENIDE POLYMER AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 单硒醚聚合物及其制备方法



AA RESIDENCE TIME

图 8

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a monoselenide polymer, comprising the following steps: reacting selenium lactone with unsaturated monohydric alcohol at 40°C to 70°C under the action of a catalyst, to obtain alkenyl ester diselenide; dissolving the alkenyl ester diselenide in an organic solvent, adding sulfuranyl chloride at -20°C to -10°C for reaction, and then raising the temperature to 0°C to 10°C for further reaction to obtain a monoselenide polymer. The present invention also provides a monoselenide polymer prepared by using the method. The method of the present invention has a simple process, high efficiency, and ease of operation; moreover, compared with a conventional method, the method implement the polymerization of non-active monomers.

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))。

(57) 摘要: 本发明涉及一种单硒醚聚合物的制备方法, 包括以下步骤: 将硒内酯、不饱和一元醇在催化剂的作用下, 在 40 °C ~ 70 °C 下发生反应, 得到烯酯二硒醚; 将烯酯二硒醚溶于有机溶剂, 在 -20 °C ~ -10 °C 下向其中加入碘酰氯进行反应, 然后升温至 0 °C ~ 10 °C 进一步反应, 得到单硒醚聚合物。本发明还提供了一种采用上述方法制得的单硒醚聚合物。本发明的方法过程简单, 高效, 易操作, 且与传统同方法相比, 本方法实现了非活性单体的聚合。

单硒醚聚合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及有机化学合成领域，尤其涉及一种单硒醚聚合物及其制备方法。

背景技术

硒是氧族的第三号元素，相比氧和硫，硒原子具有特殊的外层电子结构和原子特性，因而含硒化合物具有独特的氧化还原性、配位响应等功能。将硒元素引入聚合物中后，聚合物可表现出灵敏的氧化还原响应性。这些独特的性质使得含硒高分子在药物缓释载体、半导体材料、刺激响应材料等领域都具有很广阔的应用前景。

虽然含硒聚合物具有新颖的特性和广阔的应用前景，但是有关含硒聚合物的制备方法的报道却寥寥无几，这在很大程度上限制了含硒聚合物的应用。而且，这些有限的方法中，绝大多数集中在二硒醚聚合物的合成。由于二硒醚键能非常弱，容易断裂成硒自由基，参与其它反应，这在一定程度上限制了二硒醚聚合物的应用。

与二硒醚聚合物相比，单硒聚合物相对稳定很多，因而开发高效，简单的合成和制备单硒聚合物的方法具有重要的意义。

目前文献报道的单硒醚合成方法非常少，主要有以下几种：

(1) 含硒单体的聚合：以二硒酚分别与二苯乙烯，二苯乙炔，通过缩合聚合法制备得到线性单硒醚聚合物 (Eiichi Kobayashi, Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, Vol. 32, 1994, 1609-1617)，这一方法合成得到的聚合物溶解性差，单体合成以及保存困难。

(2) 硒醚化合物引发的 Iniferter 聚合：二苯基二硒醚加入到苯乙烯的聚合体系中，使得单硒接到了聚合物末端 (Kondo S. Journal of Macromolecular Science, Part A, 1997, 34, 1553-1567.)，这类聚合物特点是聚合物分子量分布宽，不利于聚合物结构设计，同时硒醚只能在聚合物末端，限制了其应用。

(3) 聚合物改性：通过硒氢化钠合成单硒醚小分子，然后利用末端修饰引入到聚合物中。这类方法合成的聚合物步骤繁琐，聚合物组分复杂。

(4) 硒树脂合成主链含单硒醚聚合物：通过活性聚合得到分子量可控，分子量的分布窄的聚合物，与硒代树脂反应得单硒醚聚合物，这一方法简单，快速，高效，但是很难对聚合物进一步功能化修饰。

综上所述，目前的方法能够合成单硒醚聚合物，但都存在一些问题，如单体的选择范围

较窄，制备过程繁琐，硒醚位点功能性较差等，这些都限制了单硒醚聚合物的研究与应用。因此需要研发一种简单高效的方法来合成含单硒醚结构聚合物，以大大拓展单硒醚聚合物的应用。

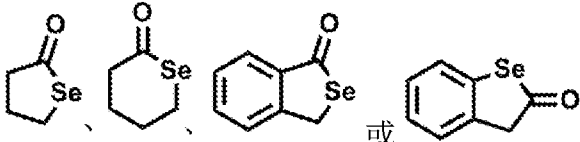
发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的是提供一种单硒醚聚合物及其制备方法，本发明的方法，过程简单，高效易操作，且与传统同方法相比，本方法实现了非活性单体的聚合。

本发明提供了一种单硒醚聚合物的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将硒内酯、不饱和一元醇在催化剂的作用下，在 40 ~ 70℃ 下反应 6-12h，得到烯酯二硒醚；

(2) 将烯酯二硒醚溶于有机溶剂，在 -20℃ ~ -10℃ 下向其中加入磺酰氯进行反应，然后升温至 0℃ 进一步反应 24h-48h，得到单硒醚聚合物。

进一步地，在步骤 (1) 中，硒内酯为  中的一种。

进一步地，在步骤 (1) 中，不饱和一元醇为 3-丁烯-1-醇、5-己烯-1-醇、油醇、4-戊烯-1-醇、6-庚烯-1-醇、7-辛烯-1-醇或 5-降冰片烯-2-甲醇中的一种。

进一步地，在步骤 (1) 中，催化剂为 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、4-二甲氨基吡啶(DMAP) 和三乙胺中的一种或几种。

进一步地，在步骤 (1) 中，硒内酯与不饱和一元醇的摩尔比为 1:0.6 ~ 1。

进一步地，在步骤 (1) 中，不饱和一元醇与催化剂的摩尔比为 1:0.05 ~ 0.2。

进一步地，步骤 (1) 在四氢呋喃、氯仿和二氯甲烷中进行反应。

进一步地，在步骤 (2) 中，有机溶剂为氯仿、四氢呋喃和二氯甲烷中的一种或几种。

进一步地，在步骤 (2) 中，反应在保护气氛下进行。

进一步地，在步骤 (2) 中，采用滴加方式缓慢加入磺酰氯。在 -20℃ ~ -10℃ 下，搅拌反应 2 ~ 3h。

进一步地，在步骤 (2) 中，烯酯二硒醚与磺酰氯的摩尔比为 1:0.6 ~ 1。控制二者摩尔比，可以得到不同分子量的单硒醚聚合物。

本发明还要求保护一种采用上述制备方法所得到的单硒醚聚合物。

本发明的方法，反应原理如下：

在步骤（1）中，由于硒内酯中 C-Se 键较弱，一般的亲核基团，如羟基在催化剂条件下可以发生亲核取代，生成端基是硒醇的酯类中间体，该中间体很容易发生硒硒偶联最终生成酯类二硒醚化合物。

在步骤（2）中，烯酯二硒醚与磺酰氯首先反应生成一端是氯化硒，另一端是非活性双键的中间体，利用氯化硒和非活性双键的高效亲电加成反应来实现单体的自身缩聚得到单硒醚聚合物。

借由上述方案，本发明至少具有以下优点：

本发明用氯化硒与烯烃亲电加成反应合成单硒醚聚合物，过程简单，高效易操作；与传统同方法相比，本方法实现了非活性单体的聚合，将硒醚引入到单硒醚聚合物中。且本发明的方法，聚合时采用的合成单体为含酯基的二硒醚，聚合后的产物中含有酯基，因此也可将产物看做单硒醚聚酯，而聚酯具有生物相容性。

上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 中，Hexene-ButdiSe 的核磁共振氢谱；

图 2 是本发明实施例 1 中，Hexene-ButdiSe 的核磁共振碳谱；

图 3 是本发明实施例 1 中，Hexene-ButdiSe 的核磁共振硒谱；

图 4 是本发明实施例 1 中，PHex 的核磁共振氢谱；

图 5 是本发明实施例 1 中，PHex 的核磁共振碳谱；

图 6 是本发明实施例 1 中，PHex 的核磁共振硒谱；

图 7 是本发明实施例 2 中，PBut 的核磁共振氢谱；

图 8 为本发明实施例 1-3 中制备的单硒醚聚合物的凝胶渗透色谱谱图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例，对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

本发明以下实施例中，所使用的试剂纯度和来源如下：

5-己烯-1-醇，安耐吉化学，98%；3-丁烯-1-醇，百灵威，98%；油醇，麦克林，80-85%；1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯（DBU），麦克林，99%；磺酰氯，阿拉丁，97%；四氢呋喃（THF），江苏强盛功能化学股份有限公司，分析纯；三氯甲烷，永华科技（江苏）有限公司，分析纯；丙酮，永华科技（江苏）有限公司，分析纯。

本发明以下实施例中，所使用的测试仪器和测试方法如下：

核磁氢谱 (^1H NMR) 和碳谱 (^{13}C NMR) 是通过 Bruker 300 MHz 核磁仪，将待测样以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂，四甲基硅烷 (TMS) 为内标溶解后进行测试；核磁硒谱 (^{77}Se NMR) 通过 Agilent 400MHz 核磁仪测试；小分子质谱 (MS) 测试是通过以乙腈做溶剂，过滤后通过 Bruker microTOF-QIII 质谱仪测试；傅里叶红外变换光谱 (FT-TR) 测试是通过将含硒聚酯溶解于氯仿中，滴加在 KBr 压片上，然后用 Bruker TENSOR 27 FT-IR 测试；紫外-可见光谱 (UV-vis) 测试是通过将含硒聚酯溶解于氯仿，装于比色皿中后用 SHIMADZU UV-2600 进行测试；差示扫描量热仪 (DSC) 型号为 TA Instrument DSC Q200；热重分析 (TGA) 型号为 PerkinElmer Pyris 1 TGA。

实施例 1

(1) 丁酸己烯酯二硒醚 (Hexene-ButdiSe) 的制备，具体方法如下：

取 γ -硒代丁内酯 (10.5mmol)、己烯-1-醇 (10mmol)、DBU(1mmol) 和 THF(10mL) 加入 50 mL 三口烧瓶中，敞口放入温度为 70°C 的油浴锅中。反应过程通过 TLC 跟踪，12 h 后结束反应，此时 γ -硒代丁内酯基本可以反应完。自然冷却后，旋转蒸发除掉溶剂。然后采用硅胶柱层析分离 (洗脱液 PE:EA = 20:1)，得到棕红色的液体，该液体即为产物丁酸己烯酯二硒醚 (Hexene-ButdiSe)。以上反应的反应路线如下：

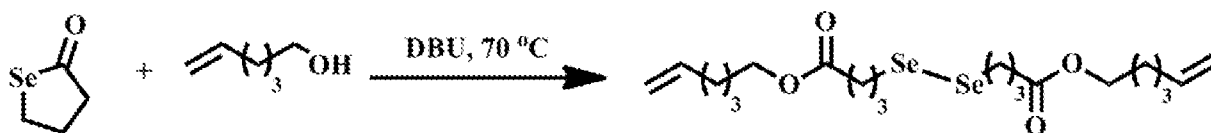


图 1-3 分别是本实施例中 Hexene-ButdiSe 的核磁共振氢谱 (CDCl_3 作溶剂)，核磁共振碳谱 (CDCl_3 作溶剂) 以及核磁共振硒谱 (CDCl_3 作溶剂)。其质谱测试结果如下，质谱 (MS) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值：499.0866，测量值：499.0896。

(2) 单硒醚聚合物的制备

室温下称取步骤 (1) 制备的 Hexene-ButdiSe (1.494g, 3 mmol) 溶解于 2 mL CHCl_3 中，在氩气氛围下搅拌， -20°C 下缓慢滴加 SO_2Cl_2 (0.45 g, 3 mmol)，搅拌反应 3h。然后升高温度至 0°C ，搅拌反应 24h 后得到单硒醚聚合物 PHex。

在以上反应中，Hexene-ButdiSe 和 SO_2Cl_2 反应先生成一端是氯化硒一端是非活性双键的中间体，利用中间体中的氯化硒和非活性双键的高效加成反应来实现缩聚反应，从而得到聚合物 PHex。此外，控制 Hexene-ButdiSe 和 SO_2Cl_2 的摩尔比，如 3:2、3:2.5、3:2.8、3:2.9、3:3，可以得到不同分子量的单硒醚聚合物。反应路线图如下：

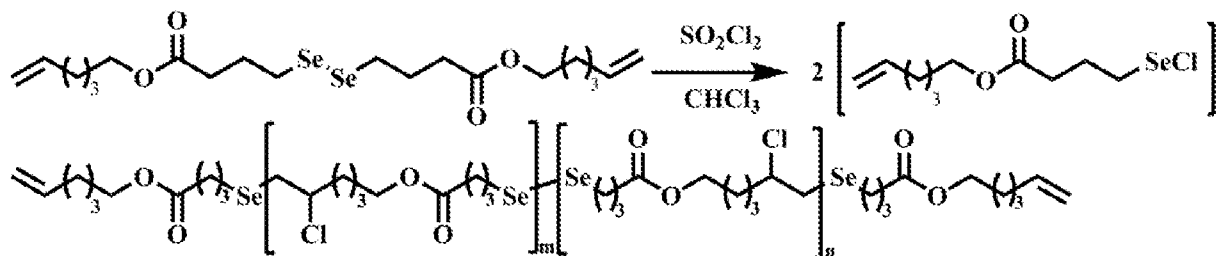
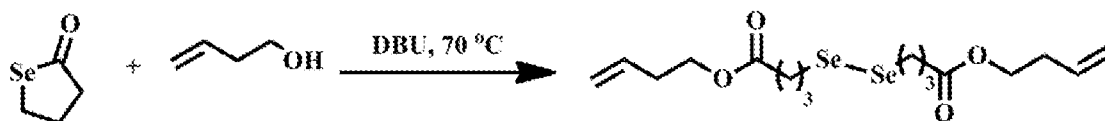


图 4-6 分别为本实施例中 PHex 的核磁共振氢谱 (CDCl_3 作溶剂), 核磁共振碳谱 (CDCl_3 作溶剂) 以及核磁共振硒谱 (CDCl_3 作溶剂)。

实施例 2

(1) 丁酸丁烯酯二硒醚 (Butene-ButdiSe) 的制备, 具体方法如下:

取 γ -硒代丁内酯 (10.5 mmol)、丁烯-1-醇 (10 mmol)、DBU (1 mmol) 和 THF (10 mL) 加入 50 mL 三口烧瓶中, 敞口放入温度为 70°C 的油浴锅中。反应过程通过 TLC 跟踪, 12 h 后结束反应, 此时 γ -硒代丁内酯基本可以反应完。自然冷却后, 旋转蒸发除掉溶剂。然后采用硅胶柱层析分离 (洗脱液 PE:EA = 20:1), 得到棕红色的液体, 该液体即为产物丁酸丁烯酯二硒醚 (Butene-ButdiSe)。以上反应的反应路线如下:



(2) 单硒醚聚合物 (PBut) 的制备

室温下称取步骤 (1) 制备的 Butene-ButdiSe (1.33 g, 3 mmol) 溶解于 2 mL CHCl_3 中, 在氩气氛围下搅拌, -20°C 下缓慢滴加 SO_2Cl_2 (0.45 g, 3 mmol), 搅拌反应 3 h。然后升高温度至 0°C , 搅拌反应 24 h 后得到单硒醚聚合物 PBut。

在以上反应中, 反应原理同实施例 1

反应路线图如下:

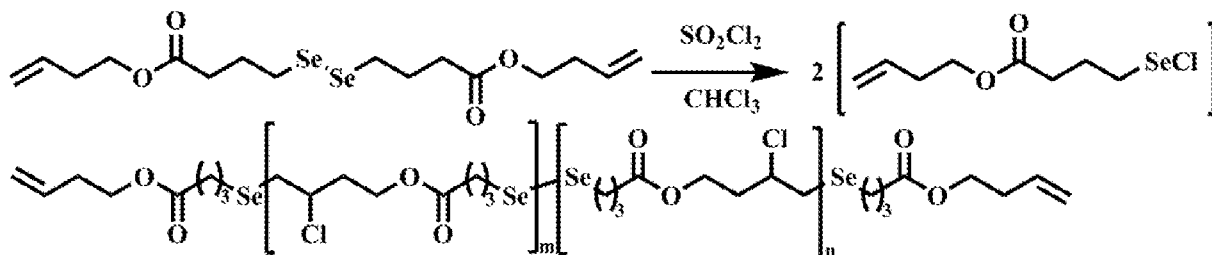
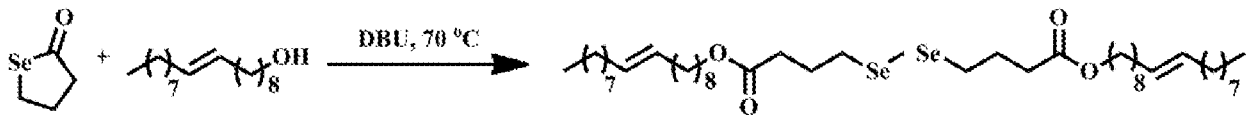


图 7 为本实施例中 PBut 的核磁共振氢谱 (CDCl_3 作溶剂)。从图中可以看出 PBut 中所有氢都找到了相应的归属, 且实际氢个数与理论个数相吻合, 从而进一步证明采用本发明的方法成功制备了单硒醚聚合物。

实施例 3

(1) 丁酸十八烯酯二硒醚 (OA-ButdiSe) 的制备, 具体方法如下:

取 γ -硒代丁内酯 (10.5mmol)、油醇 (10mmol)、DBU(1mmol) 和 THF(10mL) 加入 50 mL 三口烧瓶中, 敞口放入温度为 70℃ 的油浴锅中。反应过程通过 TLC 跟踪, 12 h 后结束反应, 此时 γ -硒代丁内酯基本可以反应完。自然冷却后, 旋转蒸发除掉溶剂。然后采用硅胶柱层析分离 (洗脱液 PE:EA = 20:1), 得到棕红色的液体, 该液体即为产物丁酸十八烯酯二硒醚 (OA-ButdiSe)。以上反应的反应路线如下:

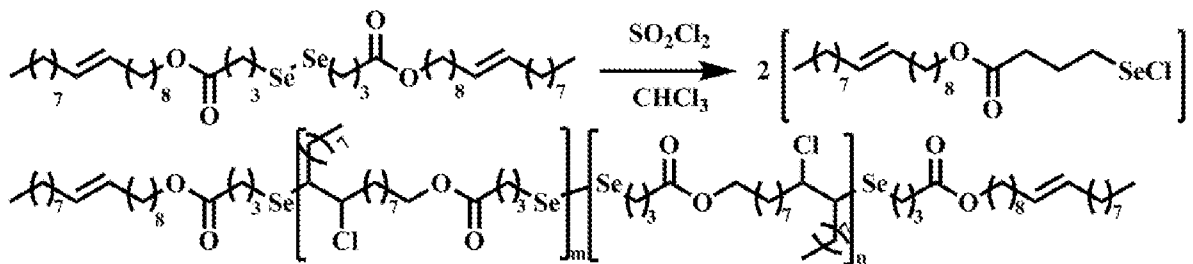


(2) 单硒醚聚合物 (POA) 的制备

室温下称取步骤 (1) 制备的 OA-ButdiSe (2.50g, 3 mmol) 溶解于 2 ml CHCl_3 中, 在氩气氛围下搅拌, -20℃ 下缓慢滴加 SO_2Cl_2 (0.45 g, 3 mmol), 搅拌反应 3h。然后升高温度至 0℃, 搅拌反应 24h 后得到单硒醚聚合物 POA。

在以上反应中, 反应原理同实施例 1

反应路线图如下:



对实施例 1-3 中所得的产物 PHex、PBut 和 POA 进行分子量的测试, 结果如图 8 和表 1 所示。图 8 为三种产物的凝胶渗透色谱 (GPC) 谱图。表 1 为三种产物的 GPC 测试结果。

表 1 PHex、PBut 和 POA 的 GPC 测试结果

	Ratio	$M_{n, \text{GPC}} (\text{g mol}^{-1})$	D
实施例 1	1:1	9700	1.70
实施例 2	1:1	7100	1.62
实施例 3	1:1	4200	1.92

表 1 中, Ratio 表示烯酯二硒醚与磺酰氯的摩尔比; $M_{n, \text{GPC}}$ 代表各实施例中产物的分子量, D 代表各实施例中产物的分子量分布。

结果表明, PHex 的分子量为 9700 g/mol, PBut 的分子量为 7100 g/mol, POA 的分子量为 4200 g/mol。

以上所述仅是本发明的优选实施方式, 并不用于限制本发明, 应当指出, 对于本技术领

域的普通技术人员来说，在不脱离本发明技术原理的前提下，还可以做出若干改进和变型，这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。

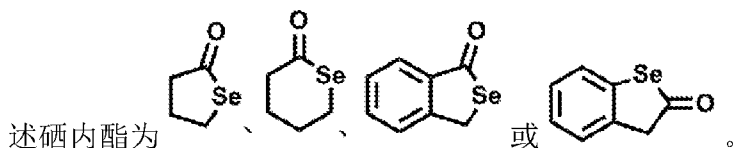
权 利 要 求 书

1、一种单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将硒内酯、不饱和一元醇在催化剂的作用下，在 40℃~70℃下发生反应，得烯酯二硒醚；

(2) 将所述烯酯二硒醚溶于有机溶剂，在 -20℃~-10℃ 下向其中加入磺酰氯进行反应，然后升温至 0℃~10℃ 进一步反应，得到所述单硒醚聚合物。

2、根据权利要求 1 所述的单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所



3、根据权利要求 1 所述的单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述不饱和一元醇为 3-丁烯-1-醇、5-己烯-1-醇、油醇、4-戊烯-1-醇、6-庚烯-1-醇、7-辛烯-1-醇或 5-降冰片烯-2-甲醇中的一种。

4、根据权利要求 1 所述的单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述催化剂为 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯、4-二甲氨基吡啶和三乙胺中的一种或几种。

5、根据权利要求 1 所述的单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述硒内酯与不饱和一元醇的摩尔比为 1:0.6 ~ 1。

6、根据权利要求 1 所述的单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述不饱和一元醇与所述催化剂的摩尔比为 1:0.05 ~ 0.2。

7、根据权利要求 1 所述的单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于：在步骤 (2) 中，所述有机溶剂为氯仿、二氯甲烷和四氢呋喃中的一种或几种。

8、根据权利要求 1 所述的单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于：在步骤 (2) 中，反应在保护气氛下进行。

9、根据权利要求 1 所述的单硒醚聚合物的制备方法，其特征在于：在步骤 (2) 中，所述烯酯二硒醚与磺酰氯的摩尔比为 1:0.6 ~ 1。

10、根据权利要求 1-9 中任一项所述的制备方法所得到的单硒醚聚合物。

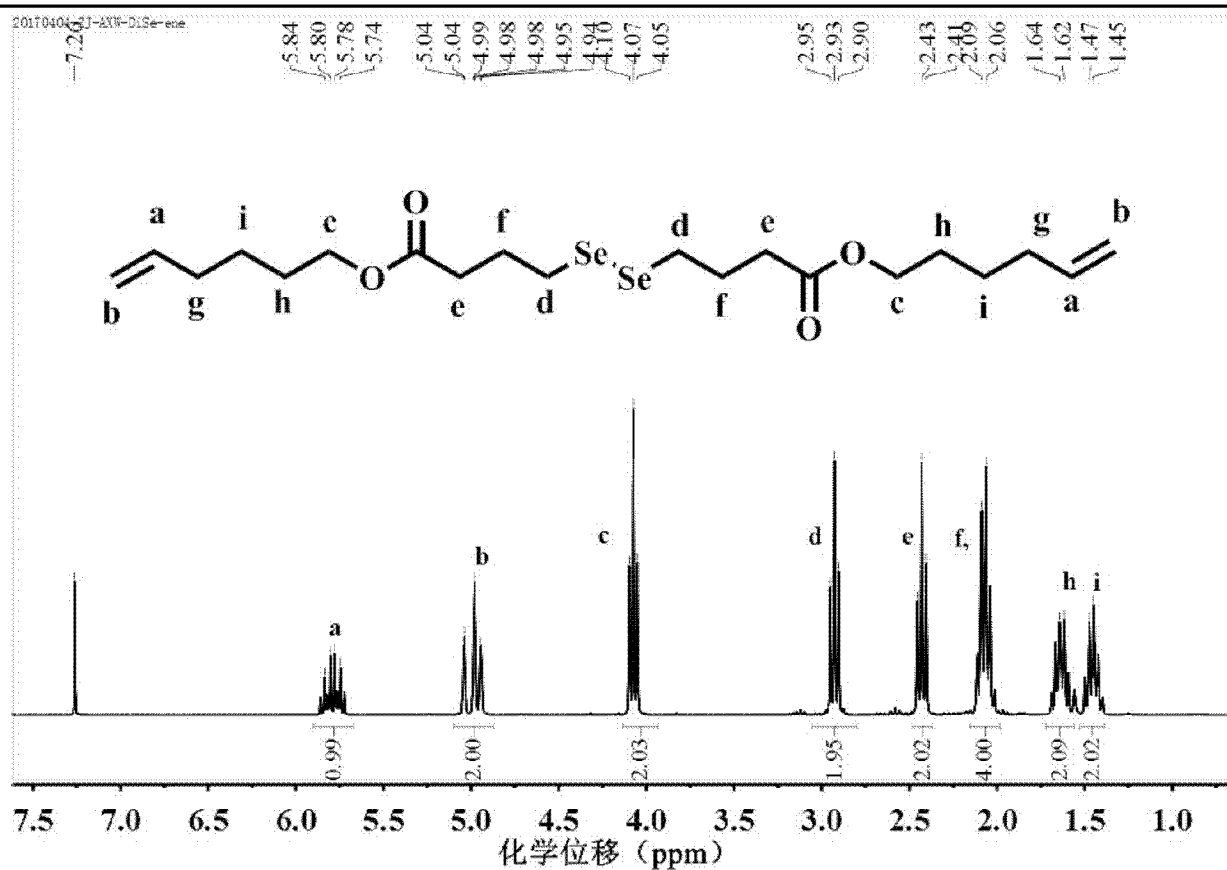


图 1

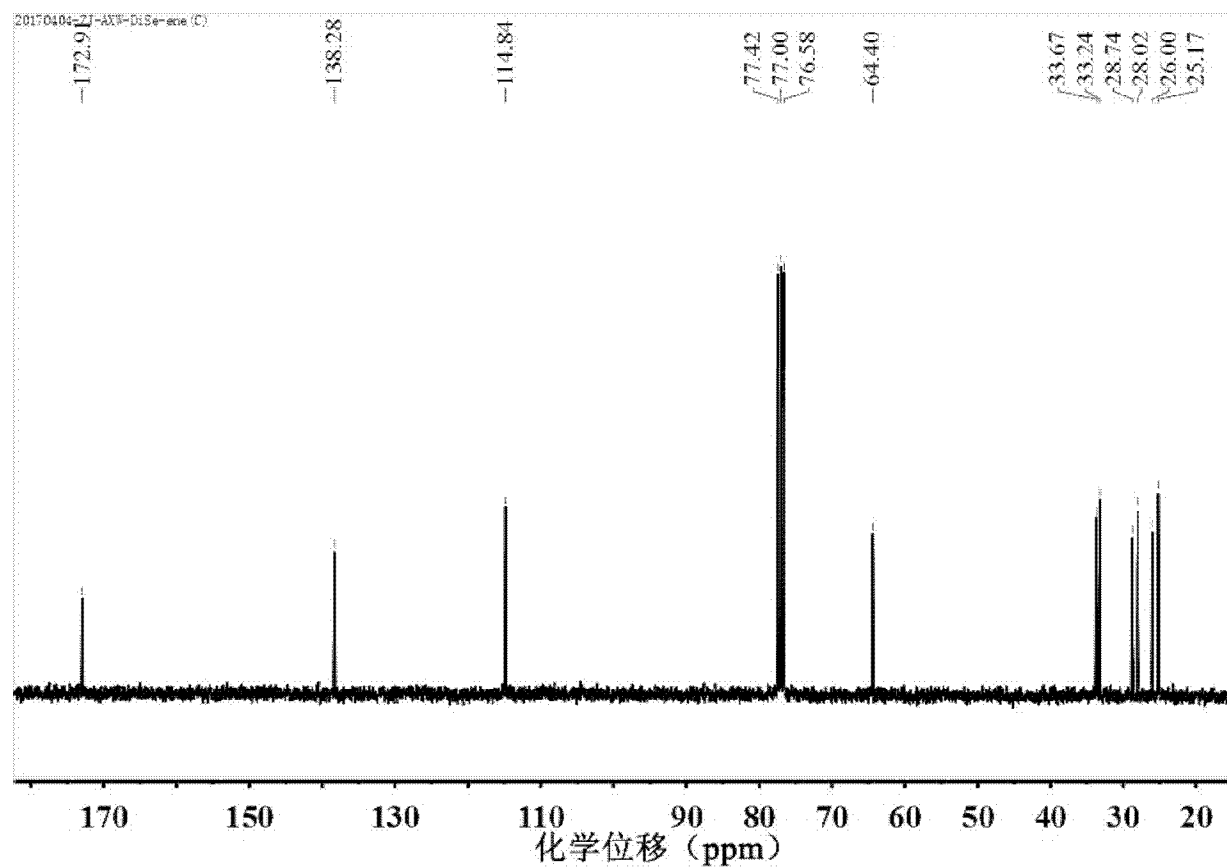


图 2

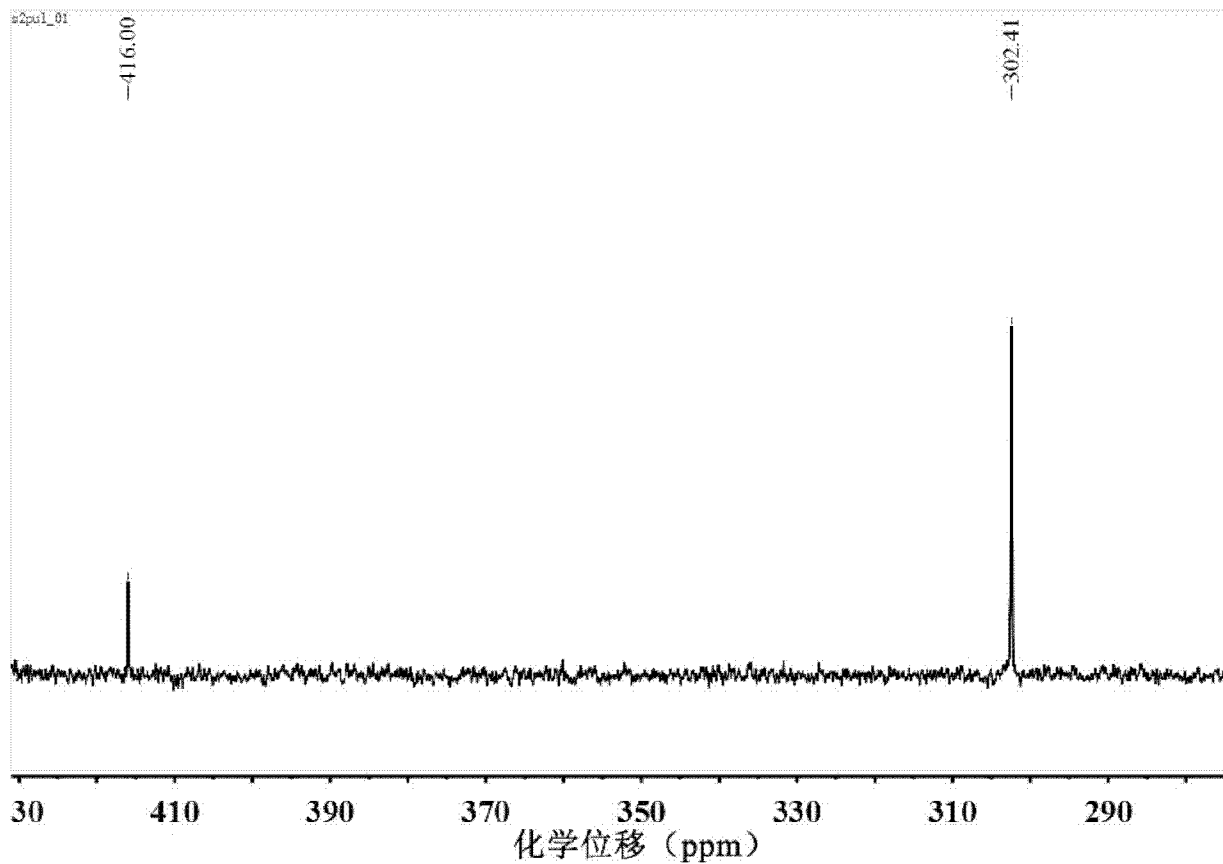


图 3

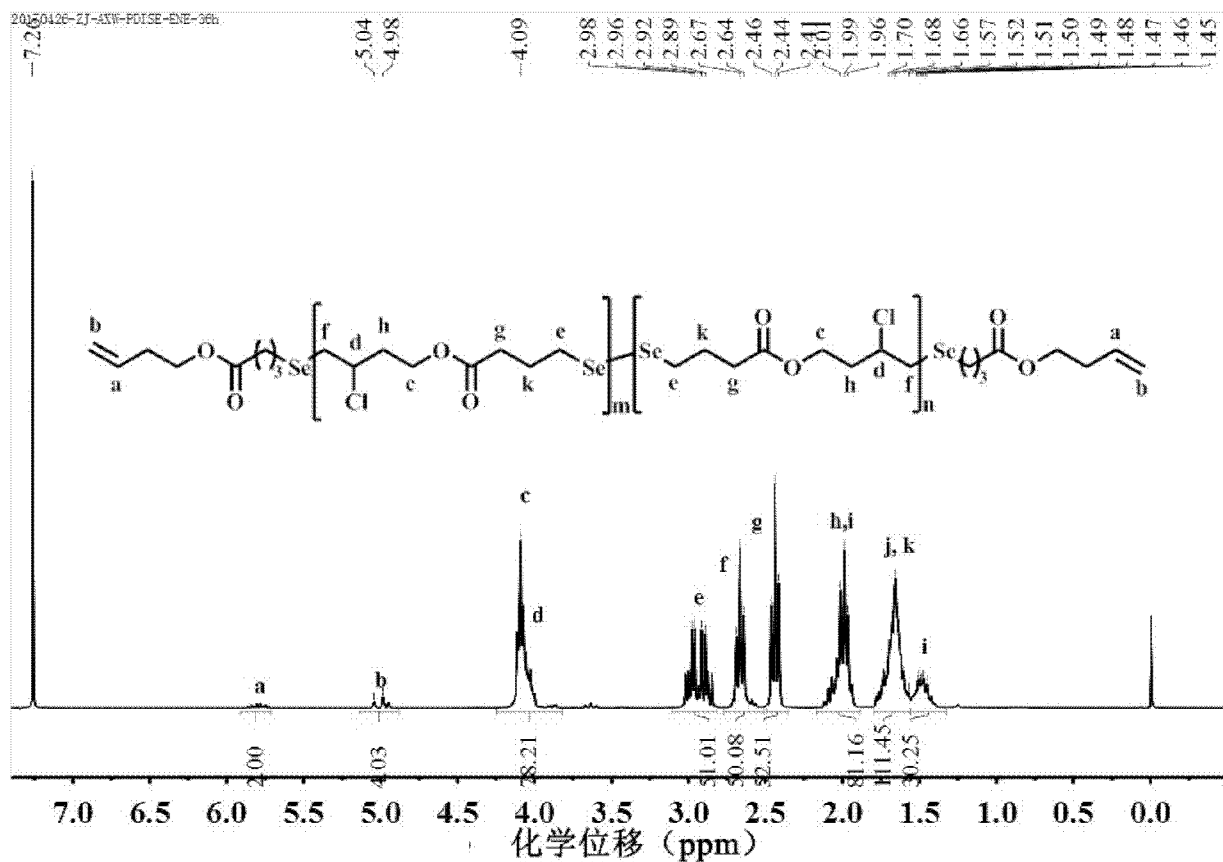


图 4

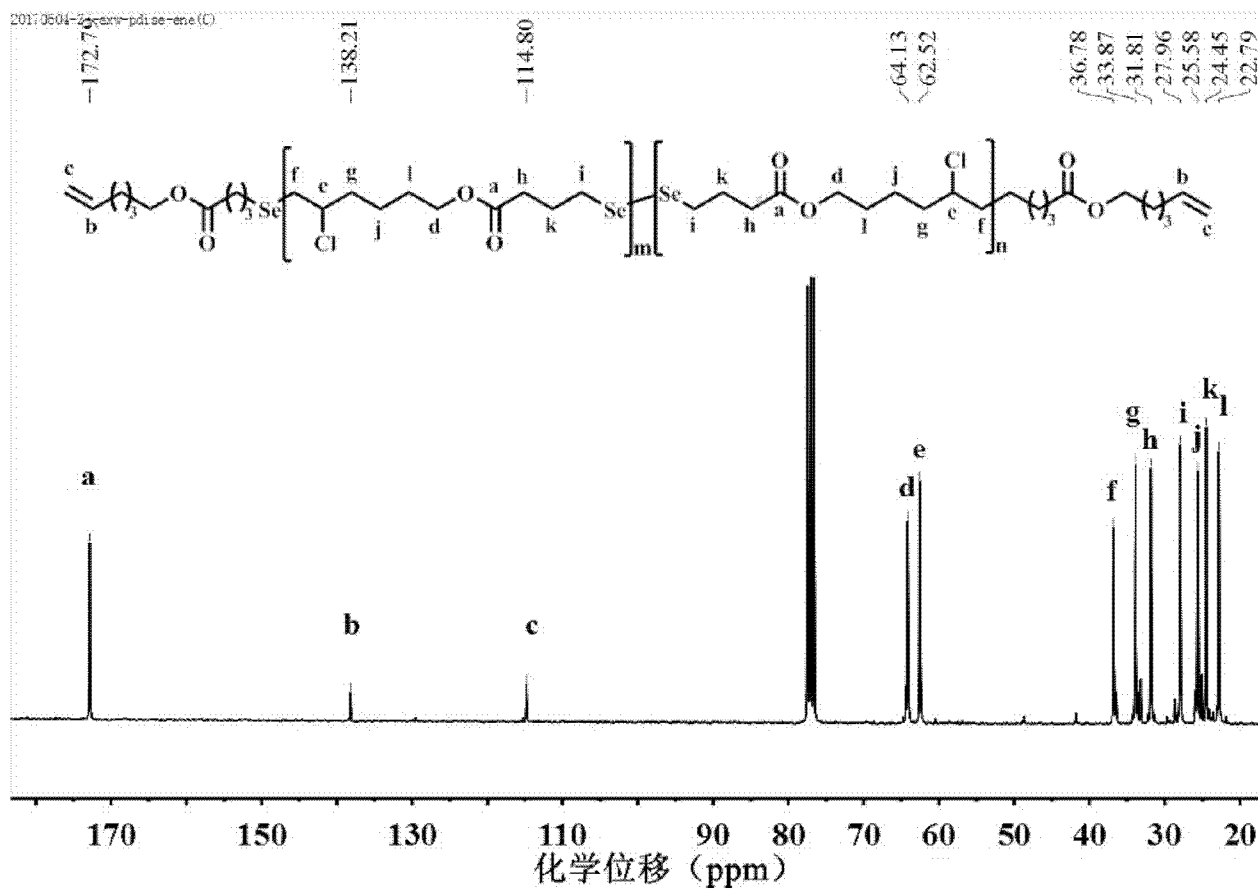


图 5

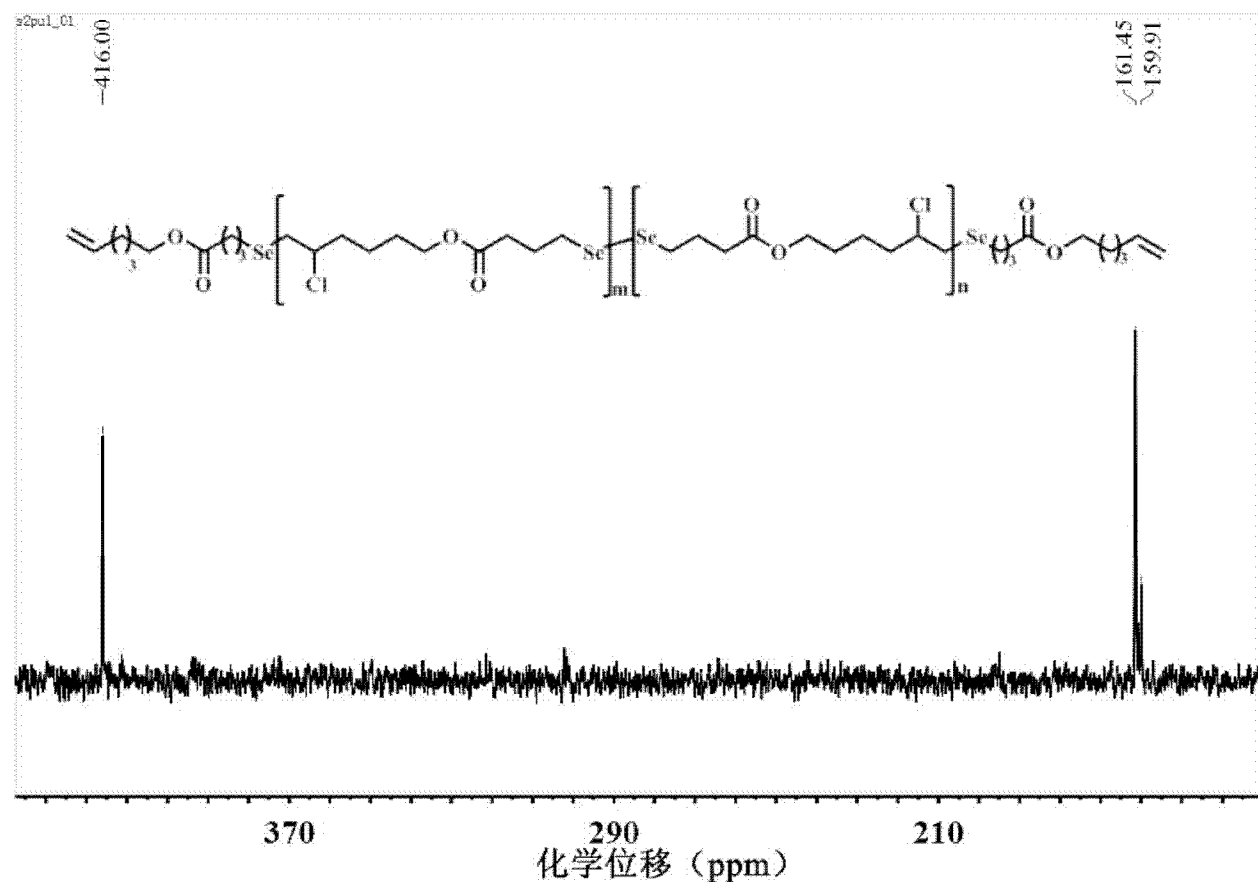


图 6

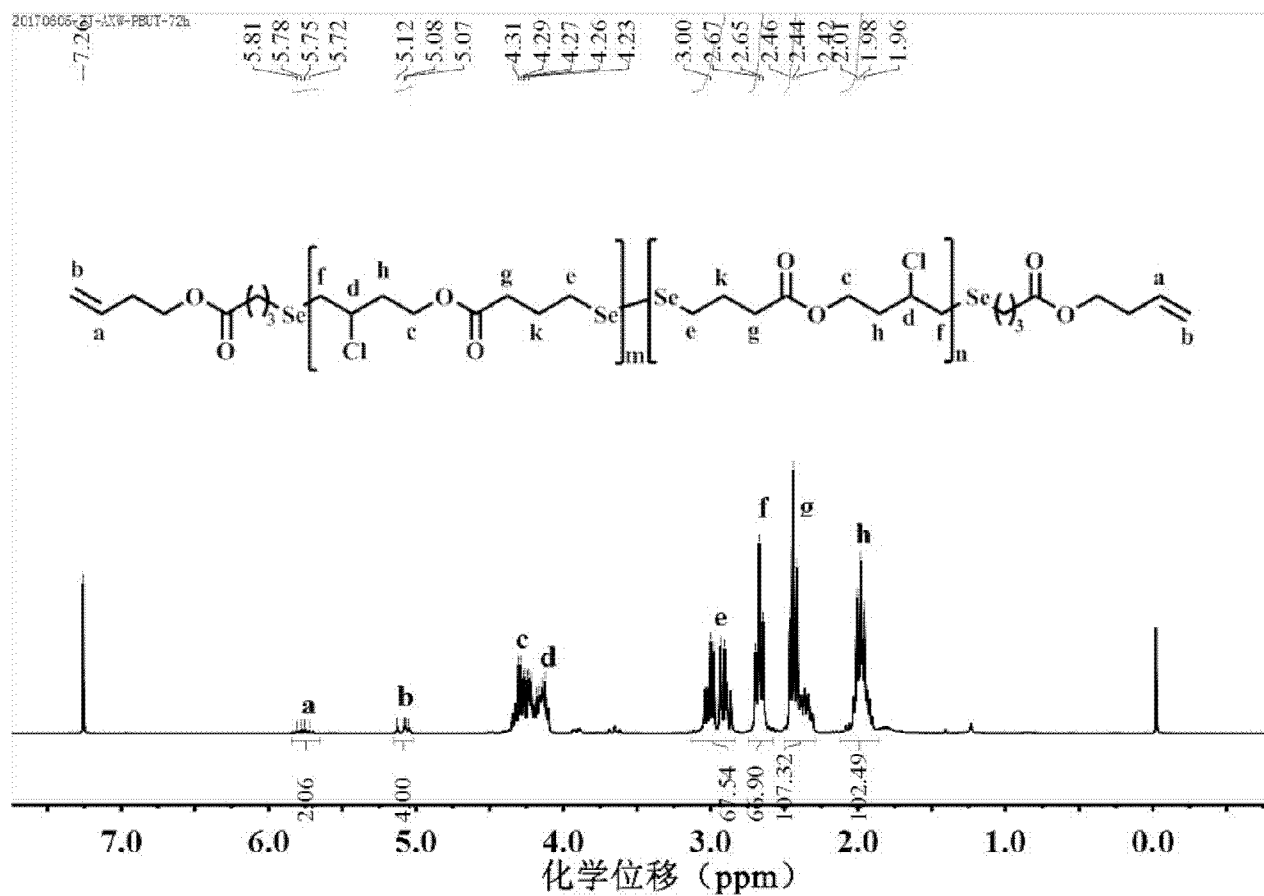


图 7

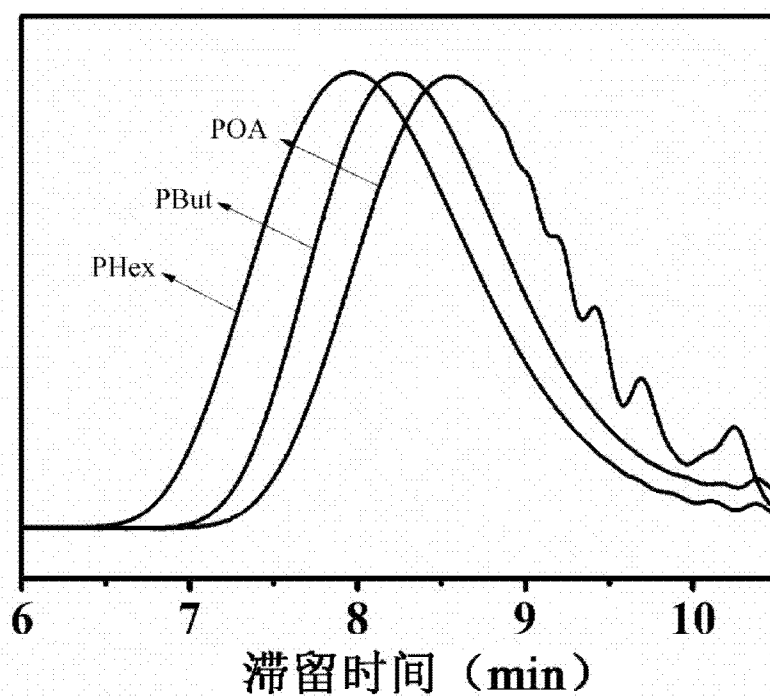


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/098650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/68 (2006.01) i; C08G 63/78 (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)

C08G 63

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): 单硒醚, 聚合物, 烯内酯, 二硒醚, 磺酰氯, monosodium, selenide, mono, selenium, ether, polymer, lactone, diselenide, sulfuryl, chloride, searching on the structure of specific selenide polymer of embodiment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EIICHI KOBAYASHI et al. Synthesis of Novel Polymer Containing Selenium by Radical Addition Polymerization of 1, 4-Benzenediselenol to 1, 4-Divinylbenzene. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 31 December 1994 (31.12.1994), volume 32, pages 1553-1567, especially page 1613, right column, scheme 1	10
A	EIICHI KOBAYASHI et al. Synthesis of Novel Polymer Containing Selenium by Radical Addition Polymerization of 1, 4-Benzenediselenol to 1, 4-Divinylbenzene. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 31 December 1994 (31.12.1994), volume 32, pages 1553-1567, especially page 1613, right column, scheme 1	1-9
A	CN 104130421 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 05 November 2014 (05.11.2014), entire document	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 23 April 2018	Date of mailing of the international search report 10 May 2018
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/098650

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104130421 A	05 November 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/098650

A. 主题的分类 C08G 63/68(2006.01)i; C08G 63/78(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) C08G63 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): 单硒醚, 聚合物, 烯内酯, 二硒醚, 磺酰氯, monosodium, selenide, mono, selenium, ether, polymer, lactone, diselenide, sulfuryl, chloride, 对说明书实施例中的具体单硒醚聚合物的结构进行了检索。														
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>X</td> <td>EIICHI KOBAYASHI等. "Synthesis of Novel Polymer Containing Selenium by Radical Addition Polymerization of 1, 4-Benzenediselenol to 1, 4-Divinylbenzene" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 第32卷, 1994年 12月 31日 (1994 - 12 - 31), 第1553-1567页, 特别是第1613页右栏方案1</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EIICHI KOBAYASHI等. "Synthesis of Novel Polymer Containing Selenium by Radical Addition Polymerization of 1, 4-Benzenediselenol to 1, 4-Divinylbenzene" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 第32卷, 1994年 12月 31日 (1994 - 12 - 31), 第1553-1567页, 特别是第1613页右栏方案1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104130421 A (苏州大学) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 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	X	EIICHI KOBAYASHI等. "Synthesis of Novel Polymer Containing Selenium by Radical Addition Polymerization of 1, 4-Benzenediselenol to 1, 4-Divinylbenzene" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 第32卷, 1994年 12月 31日 (1994 - 12 - 31), 第1553-1567页, 特别是第1613页右栏方案1	10	A	EIICHI KOBAYASHI等. "Synthesis of Novel Polymer Containing Selenium by Radical Addition Polymerization of 1, 4-Benzenediselenol to 1, 4-Divinylbenzene" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 第32卷, 1994年 12月 31日 (1994 - 12 - 31), 第1553-1567页, 特别是第1613页右栏方案1	1-9	A	CN 104130421 A (苏州大学) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 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												
X	EIICHI KOBAYASHI等. "Synthesis of Novel Polymer Containing Selenium by Radical Addition Polymerization of 1, 4-Benzenediselenol to 1, 4-Divinylbenzene" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 第32卷, 1994年 12月 31日 (1994 - 12 - 31), 第1553-1567页, 特别是第1613页右栏方案1	10												
A	EIICHI KOBAYASHI等. "Synthesis of Novel Polymer Containing Selenium by Radical Addition Polymerization of 1, 4-Benzenediselenol to 1, 4-Divinylbenzene" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 第32卷, 1994年 12月 31日 (1994 - 12 - 31), 第1553-1567页, 特别是第1613页右栏方案1	1-9												
A	CN 104130421 A (苏州大学) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 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 2018年 4月 23日		国际检索报告邮寄日期 2018年 5月 10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 62086303												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/098650

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 104130421 A	2014年 11月 5日	无	