(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
2025 年 1 月 9 日 (09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/007453 A1

(51) 国际专利分类号:
C10M 105/38 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10M 105/78 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/126781

(22) 国际申请日: 2023 年 10 月 26 日 (26.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310813581.X 2023年7月4日 (04.07.2023) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 **(PETROCHINA COMPANY LIMITED)** [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人:范丰奇**(FAN, Fengqi)**; 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 周康**(ZHOU, Kang)**; 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 于海**(YU, Hai)**; 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 吕会英**(LV, Huiying)**; 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 王玉玲**(WANG, Yuling)**; 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 **(BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.)**; 中国北京市西城区金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** BORONIZED FATTY ACID GLYCERIDE ANTI-WEAR ADDITIVE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂及其制备方法

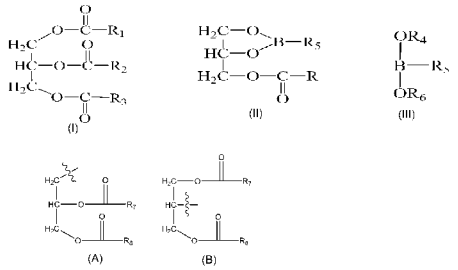


图 1

(57) **Abstract:** The present invention provides a boronized fatty acid glyceride anti-wear additive and a preparation method therefor. The anti-wear additive comprises a compound represented by formula (I), a compound represented by formula (II), and a compound represented by formula (III). In formula (I), R_1, R_2 and R_3 are the same or different, and are each independently selected from C_3-C_{24} hydrocarbyl; in formula (II), R is selected from C_3-C_{24} hydrocarbyl, and R_5 is selected from C_4-C_{24} alkyl and C_6-C_{18} aryl; and in formula (III), R_5 is selected from C_4-C_{24} alkyl and C_6-C_{18} aryl, and R_4 and R_6 are the same or different, and are each independently selected from formula (A) and formula (B), wherein R_7 and R_8 are the same or different, and are each independently selected from C_3-C_{24} hydrocarbyl. The anti-wear additive has excellent wear resistance and good thermal stability, and has no adverse effect on the corrosion performance of the lubricating oil.

WO 2025/007453 A1

[见续页]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: 本发明提供了一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂及其制备方法，该抗磨添加剂组成包括：式（Ⅰ）所示化合物、式（Ⅱ）所示化合物、式（Ⅲ）所示化合物：式（Ⅰ）中，R_1、R_2和R_3相同或不同，各自独立地选自C_3-C_{24}的烃基；式（Ⅱ）中，R选自C_3-C_{24}的烃基，R_5选自C_4-C_{24}的烷基、C_6-C_{18}的芳基；式（Ⅲ）中，R_5选自C_4-C_{24}的烷基、C_6-C_{18}的芳基；R_4和R_6相同或不同，各自独立地选自式（A），式（B），其中，R_7和R_8相同或不同，各自独立地选自C_3-C_{24}的烃基。该抗磨添加剂具有优异的抗磨性能和良好的热稳定性、且对润滑油的腐蚀性能不会产生不良影响。

一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂及其制备方法

技术领域

本发明属于润滑油添加剂领域，涉及一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂及其制备方法。

背景技术

作为一类新型环境友好型润滑油添加剂，硼系添加剂以其独特的化学特性受到人们越来越多的重视。硼系添加剂从化学结构来看，可分为无机硼酸盐类和有机硼酸酯类，硼酸酯类添加剂不仅具有优良的热氧化安定性和密封适应性、在高温下对铜无腐蚀作用，对钢铁具有良好的防锈性能，同时利于改善操作环境，具备优异的承载能力和减摩抗磨性能，已在发动机油、工业齿轮油中得到广泛应用。

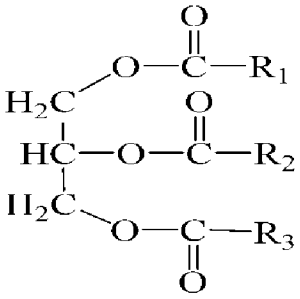
近年来为了提高硼酸酯润滑油添加剂的性能，将 N、S、P 等活性元素引入到硼酸酯分子中成为研究的热点。在硼酸酯的分子结构中引入氮原子，使氮原子与硼原子形成 B-N 配位键是目前用来改善硼酸酯水解稳定性的一种有效的方法，专利 US4204972、US5084194、CN114605460、CN100350025 均介绍了含胺基硼酸酯，这类硼酸酯一般是由含羟基的长链胺直接与硼酸反应成酯，这些含胺基的硼酸酯大多具有好的减摩性能和高的热氧化稳定性。专利 US4394277、US4465605、US4486323 报道了含硫硼酸酯，这类硼酸酯一般是用含 S 单羟基化合物或多羟基化合物与硼酸反应成酯。专利 US4555353、US4536306、US4557844、US006228818 分别公开了含磷酸酯结构的硼酸酯化合物。上述研究工作均在不同方面提升了硼酸酯添加剂的性能，但一些活性元素引入又在一定程度上限制了添加剂的应用，油品技术发展对添加剂提出了新的要求，发动机油对添加剂的 S、P 元素做出了更严格的限制，GF-6 发动机油要求 S 元素不大于 0.5%，P 元素不大于 0.08%；高端工业齿轮油越来越关注添加剂的气味、可生物降解性、是否满足食品级认证要求等，开发低硫、低磷的可生物降解型硼酸酯添加剂将是满足新型油品需求的一种思路。

酯肪酸甘油酯的分子可调节性强，甘油三酯热稳定性好，甘油单酯和双酯的分子中包含酯键、羟基等吸附基团，具有良好的润滑性能。专利 US4734211、US4764296 和 CN105658779 公开了硼化油酸甘油酯在发动机油中的应用。专利 US004507216、US005006276 公开了用位阻酚及含羟基酯再与硼酸反应生成一种混合硼酸酯。专利 US5759965 公开了用硼酸与脂肪酸甘油酯制备硼化脂肪酸甘油酯的方法。上述专利主要是应用硼酸作为硼化试剂制备硼化脂肪酸甘油酯。

发明内容

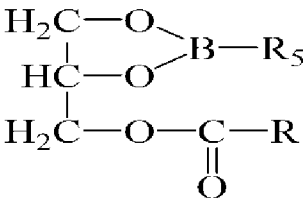
为了解决上述问题，本发明的目的在于提供一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂及其制备方法与一种润滑油，该抗磨添加剂具有优异的抗磨性能和良好的热稳定性，且对润滑油的腐蚀性能不会产生不良影响。

为了达到上述目的，本发明提供了一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其组成包括：式Ⅰ所示化合物、式Ⅱ所示化合物、式Ⅲ所示化合物；



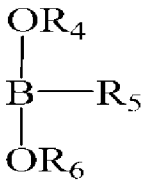
式Ⅰ，

式Ⅰ中，R_1、R_2和R_3相同或不同，各自独立地选自C_3-C_{24}的烃基；

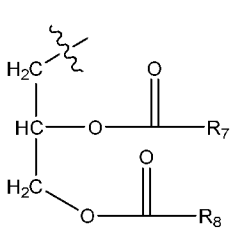
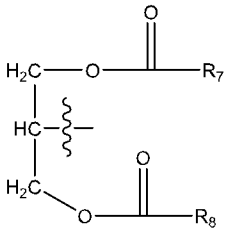


式Ⅱ，

式Ⅱ中，R选自C_3-C_{24}的烃基，R_5选自C_4-C_{24}的烷基、C_6-C_{18}的芳基；



式Ⅲ，

式Ⅲ中，R_5选自C_4-C_{24}的烷基、C_6-C_{18}的芳基；R_4和R_6相同或不同，各自独立地选自、，其中，R_7和R_8相同或不同，各自独立地选自C_3-C_{24}的烃基。

根据本发明的具体实施方案，优选地，式Ⅰ所示化合物、式Ⅱ所示化合物、式Ⅲ所示化合物三者的质量比为（8-12）：（46-52）：（36-46）。

本发明还提供了上述硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂的制备方法，其包括以下步骤：

（1）将甘油与固体酸催化剂混合，滴加 C_4-C_{25} 的脂肪酸，进行酯化反应，通入惰性气体带水，得到脂肪酸甘油酯混合物；

（2）将硼化试剂和溶剂混合，加入步骤（1）所得脂肪酸甘油酯混合物，惰性气体带水，升温至 60-150℃，反应 3-8 小时，得到所述硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂；所述硼化试剂为烷基硼酸和/或芳基硼酸。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，将甘油与固体酸催化剂混合，滴加 C_4-C_{24} 的脂肪酸，进行酯化反应，通入惰性气体带水，得到脂肪酸甘油酯混合物。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，所述 C_4-C_{25} 的脂肪酸和甘油以羧基与羟基计算的摩尔比为 1:3-2.5:3。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，所述 C_4-C_{24} 的脂肪酸和甘油以羧基与羟基计算的摩尔比为 1:3-2.5:3。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，所述 C_4-C_{25} 的脂肪酸和甘油以羧基与羟基计算的摩尔比为 1.1:3-1.8:3。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，所述 C_4-C_{24} 的脂肪酸和甘油以羧基与羟基计算的摩尔比为 1.1:3-1.8:3。

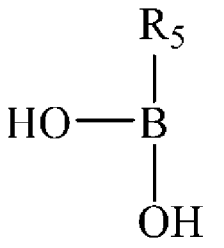
根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，反应温度为 80-160℃，反应时间为 3-10h。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，所述固体酸催化剂包括 Al_2O_3、Al_2O_3-SiO_2、金属盐类（例如硫酸盐、磷酸盐）、分子筛 ZSM-5、MCM-41 中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，所述固体酸催化剂的加入量为所述 C_4-C_{25} 的脂肪酸和甘油的总质量的 0.05wt%-1.2wt%。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（1）中，所述固体酸催化剂的加入量为所述 C_4-C_{24} 的脂肪酸和甘油的总质量的 0.05wt%-1.2wt%。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（2）中，所述硼化试剂具有式Ⅳ所示的结构：



式Ⅳ，

式Ⅳ中，R_5选自C_4-C_{24}的烷基、C_6-C_{18}的芳基。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（2）中，所述硼化试剂加入摩尔量为[(3a-b)/2]至(3a-b)，其中，a为甘油加入的摩尔量，b为C_4-C_{25}脂肪酸加入的摩尔量。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（2）中，所述硼化试剂加入摩尔量为[(3a-b)/2]至(3a-b)，其中，a为甘油加入的摩尔量，b为C_4-C_{24}脂肪酸加入的摩尔量。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（2）中，所述溶剂为石油醚、苯、甲苯、环己烷、正庚烷、正辛烷、二甲苯中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤（2）中，所述溶剂加入量为所述脂肪酸甘油酯混合物总质量的50wt%-150wt%。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述惰性气体为氮气和/或氦气。

本发明还提供了一种润滑油，其包括上述硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂。所述硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂可作为润滑油抗磨和减磨添加剂单独使用，也可以和其它润滑油添加剂复合使用。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂在基础油中的添加量为0.2wt%-10wt%。

根据本发明的具体实施方案，上述制备方法包括以下具体步骤：

（1）以C_4-C_{25}直链或支链的一元脂肪酸和甘油为原料，一定量的固体酸催化剂；将所述甘油与所述固体酸催化剂一次性投入反应器中，滴加脂肪酸，升温进行反应，通入惰性气体带水，当反应体系无水产生时，停止反应过滤，得到脂肪酸甘油酯混合物；

（2）将一定量的特定结构的烷基硼酸或芳基硼酸中的一种或多种硼化试剂和溶剂加入反应器中，搅拌混合均匀，加入步骤（1）所得脂肪酸甘油酯混合物，惰性气体带水，升温至60-150°C，持续反应3-8小时后，减压蒸馏除去溶剂，得到硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂。

本发明首先利用脂肪酸与甘油反应制备特定组成的脂肪酸甘油酯混合物，然后按一定比例将脂肪酸甘油酯与硼化试剂通过一步酯化反应合成一种硼化脂肪酸甘油酯添加

剂，其生产工艺简单易操作、安全环保、后处理工艺简单、生产成本低，生产可根据具体需要制备不同系列的抗磨添加剂产品，该产品具有优异的抗磨性能和良好的热稳定性，且对润滑油的腐蚀性能不会产生不良影响。

附图说明

图 1 为硼化油酸甘油酯凝胶色谱图。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

实施例 1

本实施例提供了一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其制备方法如下：

（1）将 92.1g 甘油（1 摩尔）和 2.16g Al_2O_3-SiO_2 催化剂加入到反应器中，搅拌混合均匀，滴加入 339g 的油酸（1.2 摩尔），升温至 150℃，氮气带水，持续反应 5 小时，体系无水产生时，停止反应过滤，得到油酸甘油酯；

（2）将 121.9g 苯硼酸（1 摩尔）和 400g 石油醚加入反应容器中，搅拌混合均匀，加入步骤（1）中油酸甘油酯，通氮气带水，升温至 95℃，持续反应 4 小时后，减压蒸馏除去溶剂，得到硼化油酸甘油酯抗磨添加剂 A。

实施例 2

本实施例提供了一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其制备方法如下：

（1）将 92.1g 甘油（1 摩尔）和 0.22g ZSM-5 催化剂加入到反应器中，搅拌混合均匀，滴加入 187.5g 的异辛酸（1.3 摩尔），升温至 130℃，氮气带水，持续反应 4.5 小时，体系无水产生时，停止反应过滤，得到异辛酸甘油酯；

（2）将 142.2g 辛基硼酸（0.9 摩尔）和 300g 甲苯加入反应容器中，搅拌混合均匀，加入步骤（1）中异辛酸甘油酯，通氮气带水，升温至 90℃，持续反应 5 小时后，减压蒸馏除去溶剂，得到硼化异辛酸甘油酯抗磨添加剂 B。

实施例 3

本实施例提供了一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其制备方法如下：

（1）将 92.1g 甘油（1 摩尔）和 3.6g MCM-41 催化剂加入到反应器中，搅拌混合均匀，滴加入 356.2g 的十六烯酸（1.4 摩尔），升温至 160℃，氮气带水，持续反应 4 小时，体系无水产生时，停止反应过滤，得到十六烯酸甘油酯；

（2）将 136g 对甲基苯硼酸（1 摩尔）和 300g 二甲苯加入反应容器中，搅拌混合均

匀，加入步骤（1）中十六烯酸甘油酯，通氮气带水，升温至 105℃，持续反应 6 小时后，减压蒸馏除去溶剂，得到硼化十六烯酸甘油酯抗磨添加剂 C。

实施例 4

本实施例提供了一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其制备方法如下：

（1）将 46.1g 甘油（0.5 摩尔）和 2.16g K_2SO_4 催化剂加入到反应器中，搅拌混合均匀，滴加入 226g 的油酸（0.8 摩尔），升温至 155℃，工业氮气带水，持续反应 8 小时，体系无水产生时，停止反应过滤，得到油酸甘油酯；

（2）将 54.4g 对甲基苯硼酸（0.4 摩尔）和 200g 甲苯加入反应容器中，搅拌混合均匀，加入步骤（1）中油酸甘油酯，通氮气带水，升温至 110℃，持续反应 8 小时后，减压蒸馏除去溶剂，得到硼化油酸甘油酯抗磨添加剂 D。

对比例 1

本对比例提供了一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其制备方法如下：

（1）将 92.1g 甘油（1 摩尔）和 2.16g Al_2O_3-SiO_2 催化剂加入到反应器中，搅拌混合均匀，滴加入 339g 的油酸（1.2 摩尔），升温至 150℃，氮气带水，持续反应 5 小时，体系无水产生时，停止反应过滤，得到油酸甘油酯；

（2）将 61.83g 硼酸（1 摩尔）和 400g 石油醚加入反应容器中，搅拌混合均匀，加入步骤（1）中油酸甘油酯，氮气带水，升温至 95℃，持续反应 4 小时后，减压蒸馏除去溶剂，得到硼化油酸甘油酯抗磨添加剂 E。

对比例 2

本对比例提供了一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其制备方法如下：

将 61.83g 硼酸（1 摩尔）和 400g 石油醚加入反应容器中，搅拌混合均匀，加入 213.9g 甘油单油酸脂（0.6 摩尔），通氮气带水，升温至 95℃，持续反应 4 小时后，减压蒸馏除去溶剂，得到硼化甘油单油酸脂抗磨添加剂 F。

对比例 3

本对比例提供了一种硼化脂肪酸单甘油酯抗磨添加剂，其制备方法如下：

将 136g 对甲基苯硼酸（1 摩尔）和 400g 石油醚加入反应容器中，搅拌混合均匀，加入 164.3g 甘油单十六烯酸酯（0.5 摩尔），通氮气带水，升温至 105℃，持续反应 6 小时后，减压蒸馏除去溶剂，得到硼化十六烯酸单甘油酯抗磨添加剂 G。

对实施例和对比例制备的硼化油酸甘油酯进行了凝胶色谱的表征，其中实施例 1 的凝胶色谱见图 1，各实施例和对比例的组分含量比见表 1。

将实施例、对比例得到的硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂以 1.0wt%的添加量调入 GL-5 齿轮油中，随后对该润滑油在 392N 载荷下的磨斑直径、烧结负荷(P_D 值)、392N 载荷下的摩擦系数和铜片腐蚀性能进行了测定，结果见表 1。

依据 GB/T 3142-1982 的方法测定了最大无卡咬负荷(P_D 值)，依据 NB/SH/T 0189-2017 的方法测定了钢球的磨斑直径，依据 SH/T 0762-2005 的方法进行摩擦系数的测定，依据 GB/T 5096-2017 的方法进行铜片腐蚀的测定。

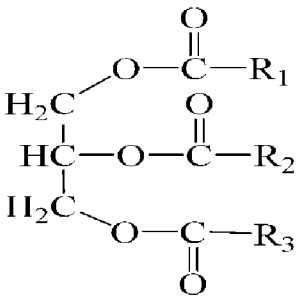
表 1 硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂性能评价

项目	四球机 P_D/N	磨斑直径（392N）/mm	摩擦系数（392N）	铜片腐蚀（121℃，3h）	质量比（甘油三脂：硼化甘油二脂：硼化甘油单脂）
实施例 1	1569	0.46	0.055	1b	9.2：41.5：49.3
实施例 2	1441	0.49	0.056	1b	8.9：44.3：46.8
实施例 3	1667	0.43	0.052	1b	10.8：39.5：49.7
实施例 4	1569	0.42	0.049	1b	9.6：40.2：50.2
对比例 1	1305	0.52	0.067	2c	9.3：41.7：49
对比例 2	1236	0.65	0.074	2a	/：/：100
对比例 3	1113	0.69	0.076	2a	/：/：100

结果表明本发明抗磨添加剂具有优异的抗磨和减摩性能，同时对润滑油的腐蚀性能无不良影响。

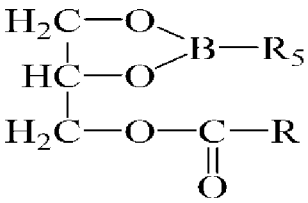
权利要求书

1. 一种硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其组成包括：式Ⅰ所示化合物、式Ⅱ所示化合物、式Ⅲ所示化合物；



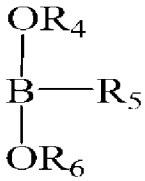
式Ⅰ，

式Ⅰ中，R_1、R_2和R_3相同或不同，各自独立地选自C_3-C_{24}的烃基；

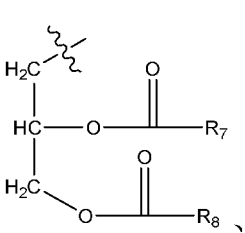
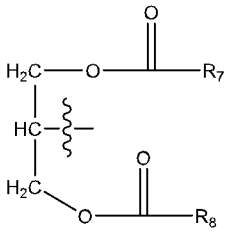


式Ⅱ，

式Ⅱ中，R选自C_3-C_{24}的烃基，R_5选自C_4-C_{24}的烷基、C_6-C_{18}的芳基；



式Ⅲ，

式Ⅲ中，R_5选自C_4-C_{24}的烷基、C_6-C_{18}的芳基；R_4和R_6相同或不同，各自独立地选自、，其中，R_7和R_8相同或不同，各自独立地选自C_3-C_{24}的烃基。

2. 根据权利要求1所述的硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂，其中，式Ⅰ所示化合物、式Ⅱ所示化合物、式Ⅲ所示化合物三者的质量比为（8-12）：（46-52）：（36-46）。

3. 权利要求1或2所述的硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂的制备方法，其包括以下步骤：

（1）将甘油与固体酸催化剂混合，滴加C_4-C_{25}的脂肪酸，进行酯化反应，通入惰

性气体带水，得到脂肪酸甘油酯混合物；

（2）将硼化试剂和溶剂混合，加入步骤（1）所得脂肪酸甘油酯混合物，惰性气体带水，升温至 60-150℃，反应 3-8 小时，得到所述硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂；

所述硼化试剂为烷基硼酸和/或芳基硼酸。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

（1）将甘油与固体酸催化剂混合，滴加 C_4-C_{24} 的脂肪酸，进行酯化反应，通入惰性气体带水，得到脂肪酸甘油酯混合物；

（2）将硼化试剂和溶剂混合，加入步骤（1）所得脂肪酸甘油酯混合物，惰性气体带水，升温至 60-150℃，反应 3-8 小时，得到所述硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂；

所述硼化试剂为烷基硼酸和/或芳基硼酸。

5. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，步骤（1）中，所述 C_4-C_{25} 的脂肪酸和甘油以羧基与羟基计算的摩尔比为 1:3-2.5:3。

6. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，步骤（1）中，所述 C_4-C_{24} 的脂肪酸和甘油以羧基与羟基计算的摩尔比为 1:3-2.5:3。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，步骤（1）中，所述 C_4-C_{25} 的脂肪酸和甘油以羧基与羟基计算的摩尔比为 1.1:3-1.8:3。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，步骤（1）中，所述 C_4-C_{24} 的脂肪酸和甘油以羧基与羟基计算的摩尔比为 1.1:3-1.8:3。

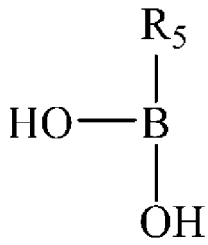
9. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，步骤（1）中，反应温度为 80-160℃，反应时间为 3-10h。

10. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，步骤（1）中，所述固体酸催化剂包括 Al_2O_3、Al_2O_3-SiO_2、金属盐类、分子筛 ZSM-5、MCM-41 中的一种或两种以上的组合。

11. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，步骤（1）中，所述固体酸催化剂的加入量为所述 C_4-C_{25} 的脂肪酸和甘油的总质量的 0.05wt%-1.2wt%。

12. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，步骤（1）中，所述固体酸催化剂的加入量为所述 C_4-C_{24} 的脂肪酸和甘油的总质量的 0.05wt%-1.2wt%。

13. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，步骤（2）中，所述硼化试剂具有式Ⅳ所示的结构：



式Ⅳ，

式Ⅳ中，R_5选自C_4-C_{24}的烷基、C_6-C_{18}的芳基。

14. 根据权利要求3所述的制备方法，其中，步骤（2）中，所述硼化试剂加入摩尔量为[(3a-b)/2]至(3a-b)，其中，a为甘油加入的摩尔量，b为C_4-C_{25}脂肪酸加入的摩尔量。

15. 根据权利要求3所述的制备方法，其中，步骤（2）中，所述硼化试剂加入摩尔量为[(3a-b)/2]至(3a-b)，其中，a为甘油加入的摩尔量，b为C_4-C_{24}脂肪酸加入的摩尔量。

16. 根据权利要求3所述的制备方法，其中，步骤（2）中，所述溶剂为石油醚、苯、甲苯、环己烷、正庚烷、正辛烷、二甲苯中的一种或两种以上的组合。

17. 根据权利要求3所述的制备方法，其中，步骤（2）中，所述溶剂加入量为所述脂肪酸甘油酯混合物总质量的50wt%-150wt%。

18. 根据权利要求3所述的制备方法，其中，所述惰性气体为氮气和/或氦气。

19. 一种润滑油，其包括权利要求1或2所述的硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂。

20. 根据权利要求19所述的润滑油，其中，所述硼化脂肪酸甘油酯抗磨添加剂在基础油中的添加量为0.2wt%-10wt%。

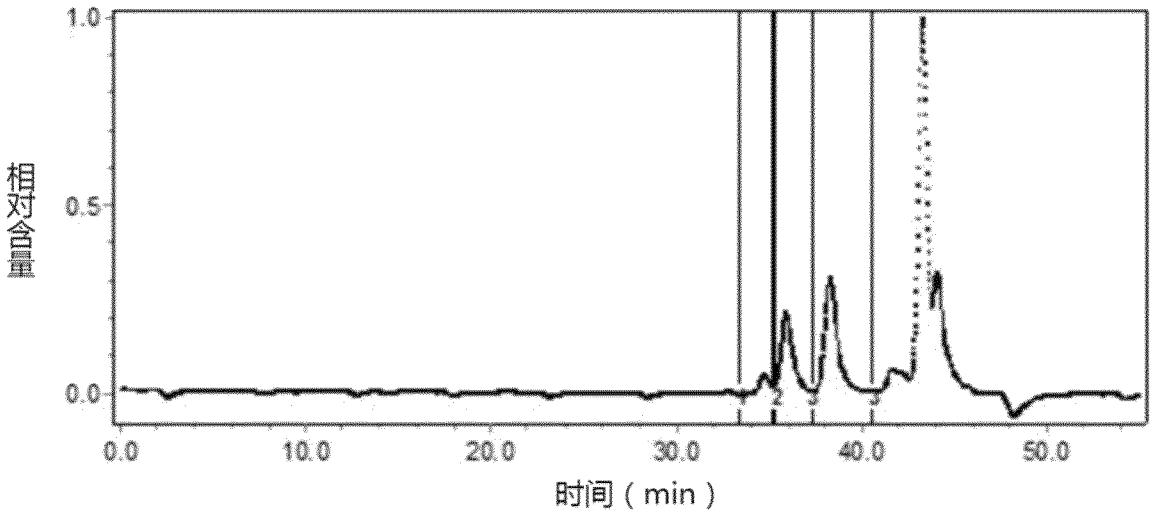


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/126781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M105/38(2006.01)i; C10M105/78(2006.01)i; C10N30/06(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)

IPC: C10M, C10N

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)

CNTXT, DWPI, ENTXT, CNKI: 抗磨, 甘油, 脂肪酸, 脂肪酸甘油酯, 甘油脂肪酸酯, 甘油酯, 酯化, 硼酸, 硼酸酯, 硼, +wear, glycerol, fatty acid, glycerol fatty acid ester?, fatty acid glyceride?, glyceride?, ester+, boric acid, boronate, borate, boron

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109415647 A (ADEKA CORP.) 01 March 2019 (2019-03-01) entire document	1-20
A	CA 2235428 A1 (CHEVRON CHEMICAL S.A.) 04 November 1998 (1998-11-04) entire document	1-20
A	CN 112707817 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 27 April 2021 (2021-04-27) entire document	1-20
A	CN 1852969 A (VANDERBILT CO. R. T.) 25 October 2006 (2006-10-25) entire document	1-20
A	US 2014121142 A1 (CHEVRON ORONITE COMPANY LLC et al.) 01 May 2014 (2014-05-01) entire document	1-20
A	US 6124247 A (CHEVRON CHEMICAL S.A.) 26 September 2000 (2000-09-26) entire document	1-20

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 March 2024	**26 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/126781

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109415647 A	01 March 2019	EP 3480284 A1	08 May 2019
		EP 3480284 A4	04 March 2020
		JPWO 2018003812 A1	18 April 2019
		JP 6979948 B2	15 December 2021
		WO 2018003812 A1	04 January 2018
		US 2019203146 A1	04 July 2019
		US 10913917 B2	09 February 2021
		CA 3029147 A1	04 January 2018
		KR 20190022750 A	06 March 2019
CA 2235428 A1	04 November 1998	FR 2762848 A1	06 November 1998
		FR 2762848 B1	04 February 2000
		JPH 10316984 A	02 December 1998
		JP 4079510 B2	23 April 2008
		DE 69802861 D1	24 January 2002
		DE 69802861 T2	29 August 2002
		SG 77172 A1	19 December 2000
		EP 0877073 A1	11 November 1998
		EP 0877073 B1	12 December 2001
		CA 2235428 C	31 July 2007
		US 6124247 A	26 September 2000
CN 112707817 A	27 April 2021	CN 112707817 B	13 January 2023
CN 1852969 A	25 October 2006	EP 2366762 A1	21 September 2011
		EP 2366762 B1	22 May 2013
		JP 2006502287 A	19 January 2006
		JP 4296153 B2	15 July 2009
		US 2008261838 A1	23 October 2008
		US 7897549 B2	01 March 2011
		MXPA 05002664 A	08 September 2005
		WO 2004033605 A2	22 April 2004
		WO 2004033605 A3	22 September 2005
		EP 1573839 A2	14 September 2005
		EP 1573839 A4	24 March 2010
		EP 1573839 B1	07 March 2012
		BR 0315029 A	16 August 2005
		BR 0315029 B1	11 March 2014
		US 2004138073 A1	15 July 2004
		US 7598211 B2	06 October 2009
		AU 2003282730 A8	04 May 2004
		CA 2495199 A1	22 April 2004
		CA 2495199 C	02 November 2010
		EP 2460870 A1	06 June 2012
		EP 2460870 B1	04 December 2013
		ATE 548437 T1	15 March 2012
		EP 2302023 A2	30 March 2011
		EP 2302023 A3	13 April 2011
		EP 2302023 B1	17 April 2013
		EP 2436753 A1	04 April 2012
		EP 2436753 B1	13 August 2014
		CN 1852969 B	02 January 2013
US 2014121142 A1	01 May 2014	JP 2015532942 A	16 November 2015

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/126781

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
		JP	6183972	B2	23 August 2017
		US	9388362	B2	12 July 2016
		WO	2014070309	A1	08 May 2014
		SG	11201503449	TA	29 June 2015
		EP	2914705	A1	09 September 2015
		EP	2914705	A4	11 November 2015
		EP	2914705	B1	26 July 2017
		SG	10201801959	VA	27 April 2018
		CA	2882550	A1	08 May 2014
US 6124247 A	26 September 2000	None			

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/126781

A. 主题的分类

C10M105/38(2006.01)i；C10M105/78(2006.01)i；C10N30/06(2006.01)n

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: C10M, C10N

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））

CNTXT,DWPI,ENTXT,CNKI:抗磨，甘油，脂肪酸，脂肪酸甘油酯，甘油脂肪酸酯，甘油酯，酯化，硼酸，硼酸酯，硼，+wear, glycerol, fatty acid, glycerol fatty acid ester?, fatty acid glyceride?, glyceride?, ester+, boric acid, boronate, borate, boron

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
A	CN 109415647 A (株式会社ADEKA) 2019年3月1日 (2019 - 03 - 01) 全文	1-20
A	CA 2235428 A1 (CHEVRON CHEM SA) 1998年11月4日 (1998 - 11 - 04) 全文	1-20
A	CN 112707817 A (中国石油化工股份有限公司等) 2021年4月27日 (2021 - 04 - 27) 全文	1-20
A	CN 1852969 A (R・T・范德比尔特公司) 2006年10月25日 (2006 - 10 - 25) 全文	1-20
A	US 2014121142 A1 (CHEVRON ORONITE CO等) 2014年5月1日 (2014 - 05 - 01) 全文	1-20
A	US 6124247 A (CHEVRON CHEM SA) 2000年9月26日 (2000 - 09 - 26) 全文	1-20

☐ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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	国际检索报告邮寄日期
2024年3月18日	2024年3月26日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 杨颖 电话号码 (+86) 010-62084851

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/126781

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	109415647	A	2019年3月1日	EP	3480284	A1	2019年5月8日
				EP	3480284	A4	2020年3月4日
				JPWO	2018003812	A1	2019年4月18日
				JP	6979948	B2	2021年12月15日
				WO	2018003812	A1	2018年1月4日
				US	2019203146	A1	2019年7月4日
				US	10913917	B2	2021年2月9日
				CA	3029147	A1	2018年1月4日
				KR	20190022750	A	2019年3月6日
CA	2235428	A1	1998年11月4日	FR	2762848	A1	1998年11月6日
				FR	2762848	B1	2000年2月4日
				JPH	10316984	A	1998年12月2日
				JP	4079510	B2	2008年4月23日
				DE	69802861	D1	2002年1月24日
				DE	69802861	T2	2002年8月29日
				SG	77172	A1	2000年12月19日
				EP	0877073	A1	1998年11月11日
				EP	0877073	B1	2001年12月12日
				CA	2235428	C	2007年7月31日
				US	6124247	A	2000年9月26日
CN	112707817	A	2021年4月27日	CN	112707817	B	2023年1月13日
CN	1852969	A	2006年10月25日	EP	2366762	A1	2011年9月21日
				EP	2366762	B1	2013年5月22日
				JP	2006502287	A	2006年1月19日
				JP	4296153	B2	2009年7月15日
				US	2008261838	A1	2008年10月23日
				US	7897549	B2	2011年3月1日
				MXPA	05002664	A	2005年9月8日
				WO	2004033605	A2	2004年4月22日
				WO	2004033605	A3	2005年9月22日
				EP	1573839	A2	2005年9月14日
				EP	1573839	A4	2010年3月24日
				EP	1573839	B1	2012年3月7日
				BR	0315029	A	2005年8月16日
				BR	0315029	B1	2014年3月11日
				US	2004138073	A1	2004年7月15日
				US	7598211	B2	2009年10月6日
				AU	2003282730	A8	2004年5月4日
				CA	2495199	A1	2004年4月22日
				CA	2495199	C	2010年11月2日
				EP	2460870	A1	2012年6月6日
				EP	2460870	B1	2013年12月4日
				ATE	548437	T1	2012年3月15日
				EP	2302023	A2	2011年3月30日
				EP	2302023	A3	2011年4月13日
				EP	2302023	B1	2013年4月17日
				EP	2436753	A1	2012年4月4日
				EP	2436753	B1	2014年8月13日
				CN	1852969	B	2013年1月2日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/126781

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)
US	2014121142	A1	2014年5月1日	JP	2015532942	A	2015年11月16日
				JP	6183972	B2	2017年8月23日
				US	9388362	B2	2016年7月12日
				WO	2014070309	A1	2014年5月8日
				SG	11201503449	TA	2015年6月29日
				EP	2914705	A1	2015年9月9日
				EP	2914705	A4	2015年11月11日
				EP	2914705	B1	2017年7月26日
				SG	10201801959	VA	2018年4月27日
				CA	2882550	A1	2014年5月8日
US	6124247	A	2000年9月26日	无			