

(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
2015 年 3 月 5 日 (05.03.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/027366 A1

(51) 国际专利分类号:
C10M 109/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/001496

(22) 国际申请日: 2013 年 12 月 3 日 (03.12.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201310388678.7 2013 年 8 月 30 日 (30.08.2013) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街 6 号金杰, Beijing 100724 (CN)。

(72) 发明人: 李韶辉 (LI, Shaohui); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。 汤正林 (TANG, Zhenglin); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。 黄东升 (HUANG, Dongsheng); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。 崔海涛 (CUI, Haitao); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。 赵治宇 (ZHAO, Zhiyu); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。 官婷婷 (GUAN, Tingting); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。

(CN)。 狄泽超 (DI, Zechao); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京市中实友知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONGSHIYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED LIABILITY COMPANY); 中国北京市西城区安德路 112 号 1 号楼 108 室, Beijing 100120 (CN)。

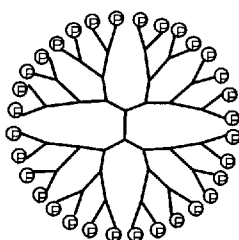
(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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,

[见续页]

(54) Title: DENDRITIC MACROMOLECULE FRICTION MODIFIER WITH POLAR END GROUPS

(54) 发明名称: 一种具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to a dendritic macromolecule friction modifier with polar end groups. A friction modifier molecule is a dendritic macromolecule, in a structure shown in formula (I). An internal framework structure thereof represents a dendritic macromolecule system of polyphenyl, polyester, polyether, polyamine, polyamide, polyurethane, or polysiloxane. An external end group P is a polar group containing nitrogen, oxygen, sulfur, phosphorus, fluorine, boron or chlorine heteroatoms. Compared with a traditional friction modifier molecule with a polar group in one end and a non-polar hydrocarbon in the other end, the functionalized polar end groups of the prepared dendritic macromolecule friction modifier with polar end groups coordinate with metal of surfaces of a friction pair respectively, and meanwhile the dendritic macromolecule makes two metal surfaces of the friction pair completely separated, preventing direct contact of two friction surfaces, implementing non-wear friction, and providing excellent anti-wear performance for lubricating oil.

(57) 摘要: 本发明涉及一种具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂; 摩擦改进剂分子为树枝状高分子, 如式 (I) 结构; 其内部骨架结构表示聚苯、聚酯、聚醚、聚胺、聚酰胺、聚氨酯或聚硅氧烷的树枝状高分子体系, 外部的端基 P 为含有氮、氧、硫、磷、氟、硼或氯杂原子的极性基团; 与传统的一端带有极性基团, 另一端为非极性烃类的摩擦改进剂分子相比, 制备的具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂, 其功能化极性端基分别与摩擦副表面的金属配位, 同时树枝状高分子使摩擦副的两个金属表面完全隔开, 防止两摩擦表面的直接接触, 实现无磨损摩擦, 可为润滑油提供极佳的抗磨损性能。

WO 2015/027366 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**

CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

一种具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂

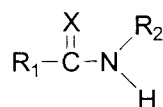
技术领域

本发明涉及一种润滑油添加剂，特别是一种具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂。

背景技术

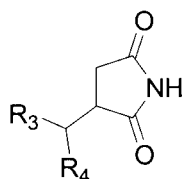
通常，有机摩擦改进剂是一种表面活性剂，分子的一端带有极性基团，另一端为非极性的烃类基团。摩擦改进剂能在摩擦表面上形成定向吸附膜，从而改善摩擦副的润滑状况，有效地减少机械的摩擦磨损，达到降低能耗和提高燃油经济性的作用。摩擦改进剂的极性基团决定摩擦改进剂与表面的结合强度，一般为含有氮、氧、硫、磷、硼等杂原子的化合物。

中国专利 CN 102725385 A 和美国专利 US 20120283158 A1 公开了一种含有一个或多个酰胺官能团的摩擦改进剂：



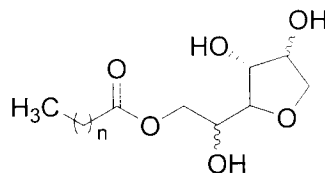
其中，X 为氧原子或硫原子，R₁ 和 R₂ 是独立存在的氢或烃基。该摩擦改进剂的极性基团为酰胺或硫代酰胺，且与一起使用的官能流体如发动机油形成组合物，同时保持组合物的稳定性、澄清性和/或相容性。

中国专利 CN 101323810 A 和美国专利 US 20070293406 A1 公开了一种琥珀酰亚胺类摩擦改进剂：



其中，R₃ 和 R₄ 可以是氢，但不同时为氢，且其中的 R₃ 和/或 R₄ 可独立地为直链或支链的含有 1~34 个碳原子的烃基，使得 R₃ 和 R₄ 的碳原子总数为约 11~35。该摩擦改进剂的极性基团为琥珀酰亚胺，且与基础油和添加剂组合物组成一种具有改进耐久性和提高摩擦性能的动力传递液。

美国专利 US 20100210487 A1 公开了一种脂肪酸山梨醇酐酯类摩擦改进剂：



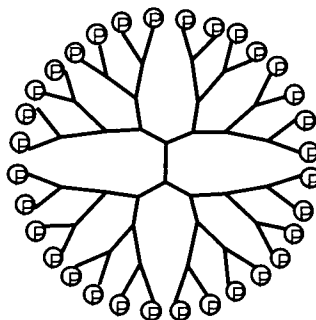
其中， n 是 6 到 28 的整数。该摩擦改进剂的极性基团为脂肪酸山梨醇酐酯端，且具有长时间的减摩性能。

经检索，未见具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂的相关报道。

发明内容

本发明的目的在于提供一种能够实现无磨损摩擦的具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂。

本发明的技术解决方案是：一种具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂，其特征在于所述的摩擦改进剂分子为树枝状高分子，包含下式结构：



其内部骨架结构表示聚苯、聚酯、聚醚、聚胺、聚酰胺、聚氨酯或聚硅氧烷的树枝状高分子体系，外部的端基 P 为含有氮、氧、硫、磷、氟、硼或氯杂原子的极性基团，但不限于上述内部骨架和外部极性基团；

所述的摩擦改进剂的功能化极性端基分别与摩擦副表面的金属配位，同时树枝状高分子使摩擦副的两个金属表面完全隔开。

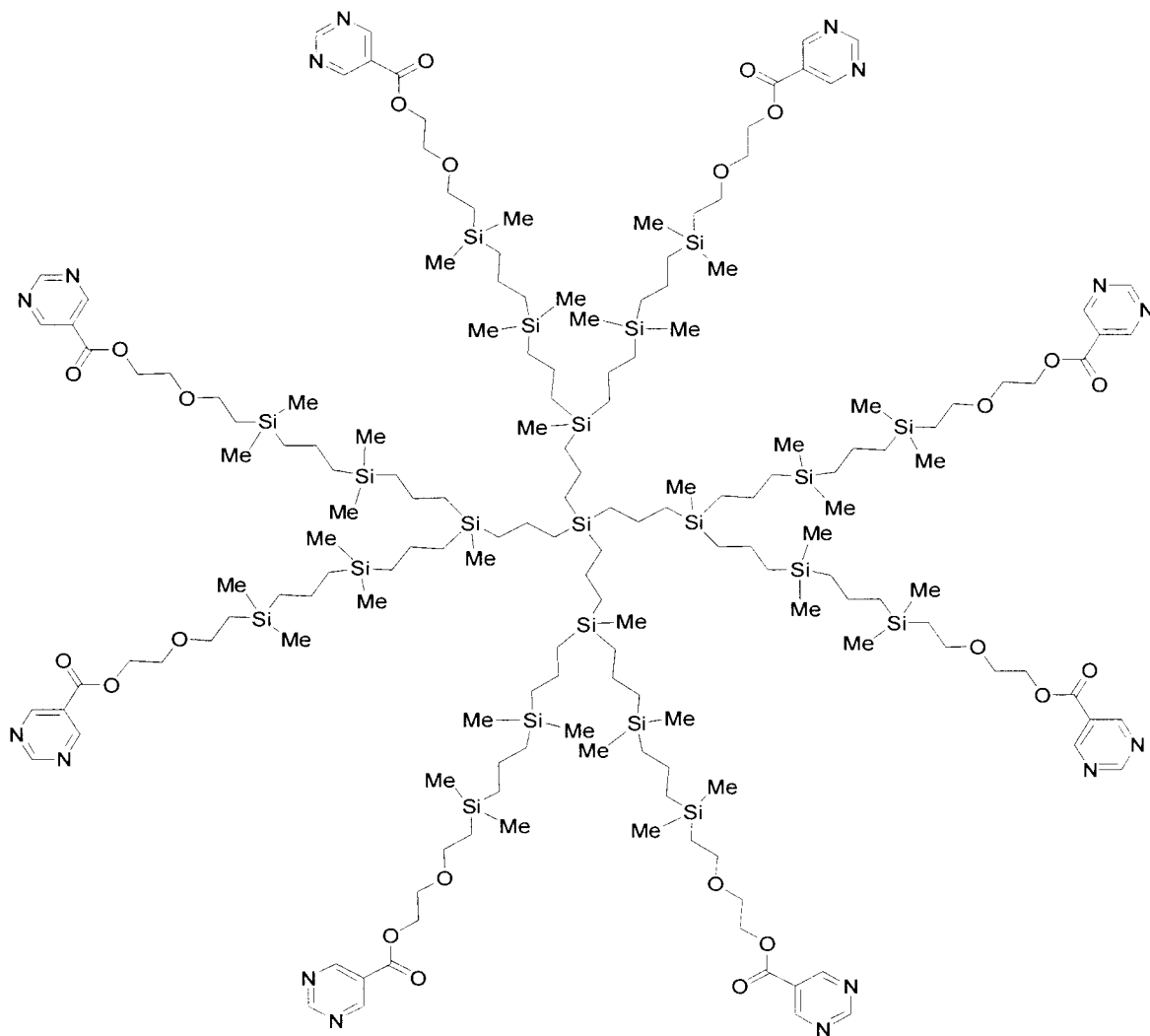
作为 P 所示的极性基团，表示氨基、酯基、羧基、羟基、酰胺基、硼酸基、腈基、硫醇基或磷酸酯基含有杂原子的极性基团及它们的衍生物，或者是五元和六元杂环及它们的衍生物。其中，作为五元杂环的极性基团表示呋喃、噻吩、四唑、三唑、吡唑、吡唑烷、咪唑、唑烷、噻唑烷、吡咯烷、吡咯啉或吡咯环及它们的衍生物，作为六元杂环的极性基团表示吡啶、嘧啶、哌嗪、吡嗪、硫代吗啉、噻嗪、吗啉、噁嗪或哌啶环及它们的衍生物，但不限于上述基团。

具体实施方式

以下给出本发明典型具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂的实施例,但不限于以下实施例中的原理、工艺方法和使用的原料等。

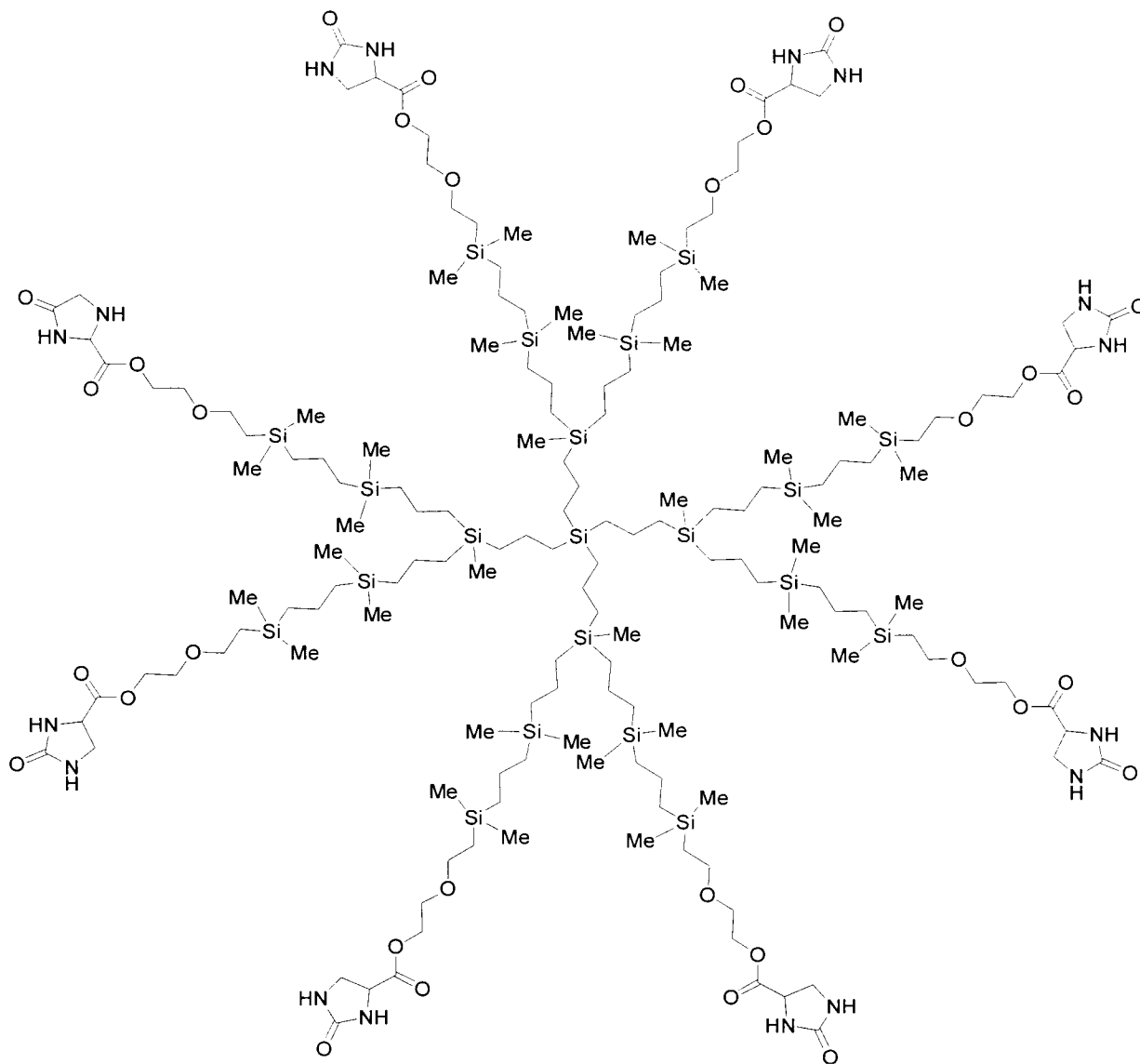
实施例 1

进行具有极性嘧啶端基的树枝状高分子摩擦改进剂的制备: 将端羟基化的碳硅烷树枝状高分子溶解于二甲基亚砜 DMSO 和二甲基甲酰胺 DMF 的混合溶剂, 两者之间按 3:1 混合配制, 在搅拌的同时加入 16 倍当量 5-嘧啶羧酸, 然后加入 8 倍当量 4-二甲氨基吡啶 DMAP 和 1.6 倍当量乙基二甲基胺丙基碳化二亚胺 EDC, 通氮气, 在室温条件下搅拌反应 72 h; 反应结束后, 除去未反应的 5-嘧啶羧酸和催化剂, 真空干燥, 所得具有极性嘧啶端基的树枝状高分子摩擦改进剂的结构如下:



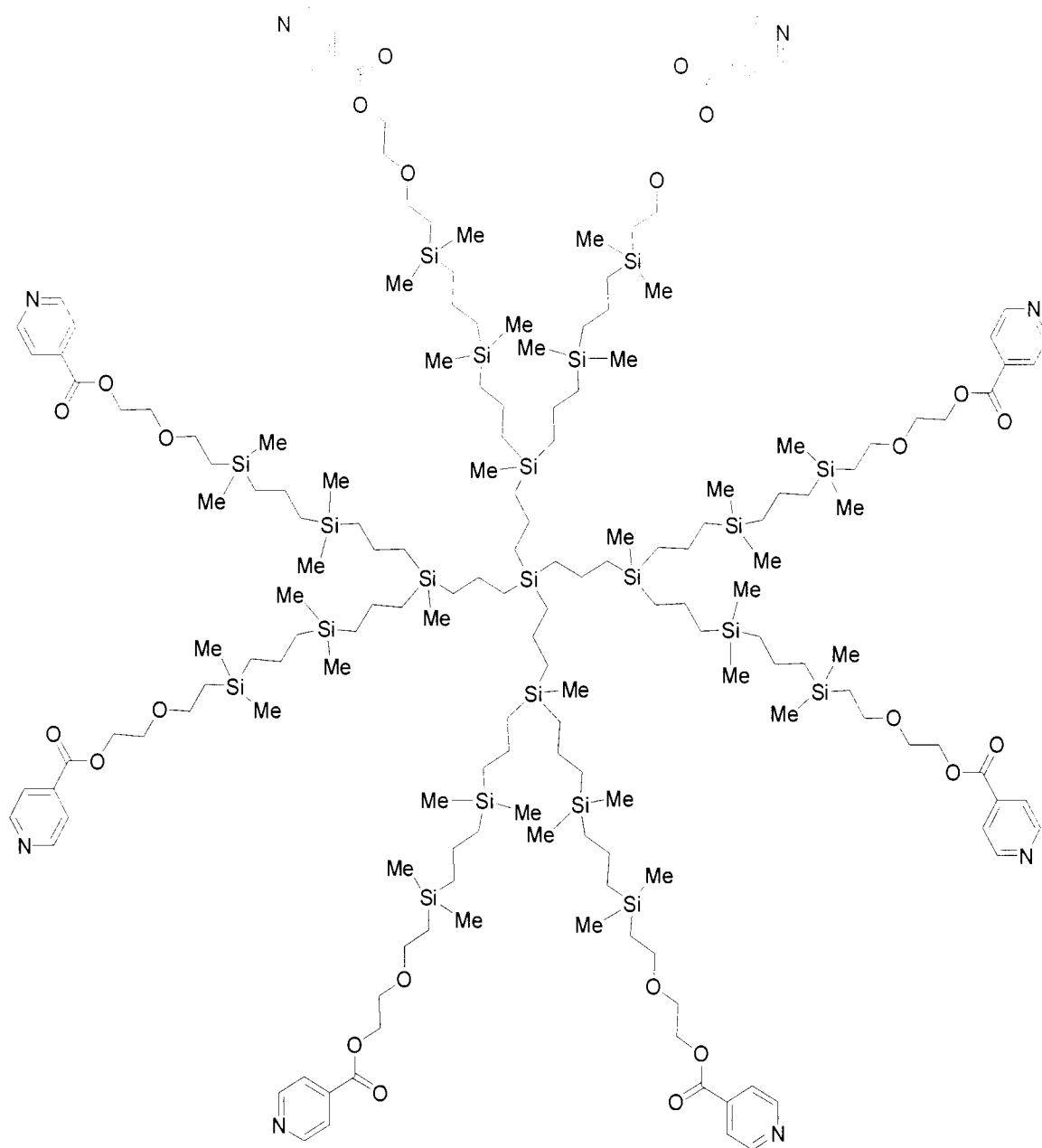
实施例 2

进行具有极性咪唑啉酮端基的树枝状高分子摩擦改进剂的制备：按实施例 1 操作，区别是使用相应量的 2-咪唑啉酮-4-羧酸替代 5-噻唑羧酸，所得具有极性咪唑啉酮端基的树枝状高分子摩擦改进剂的结构如下：



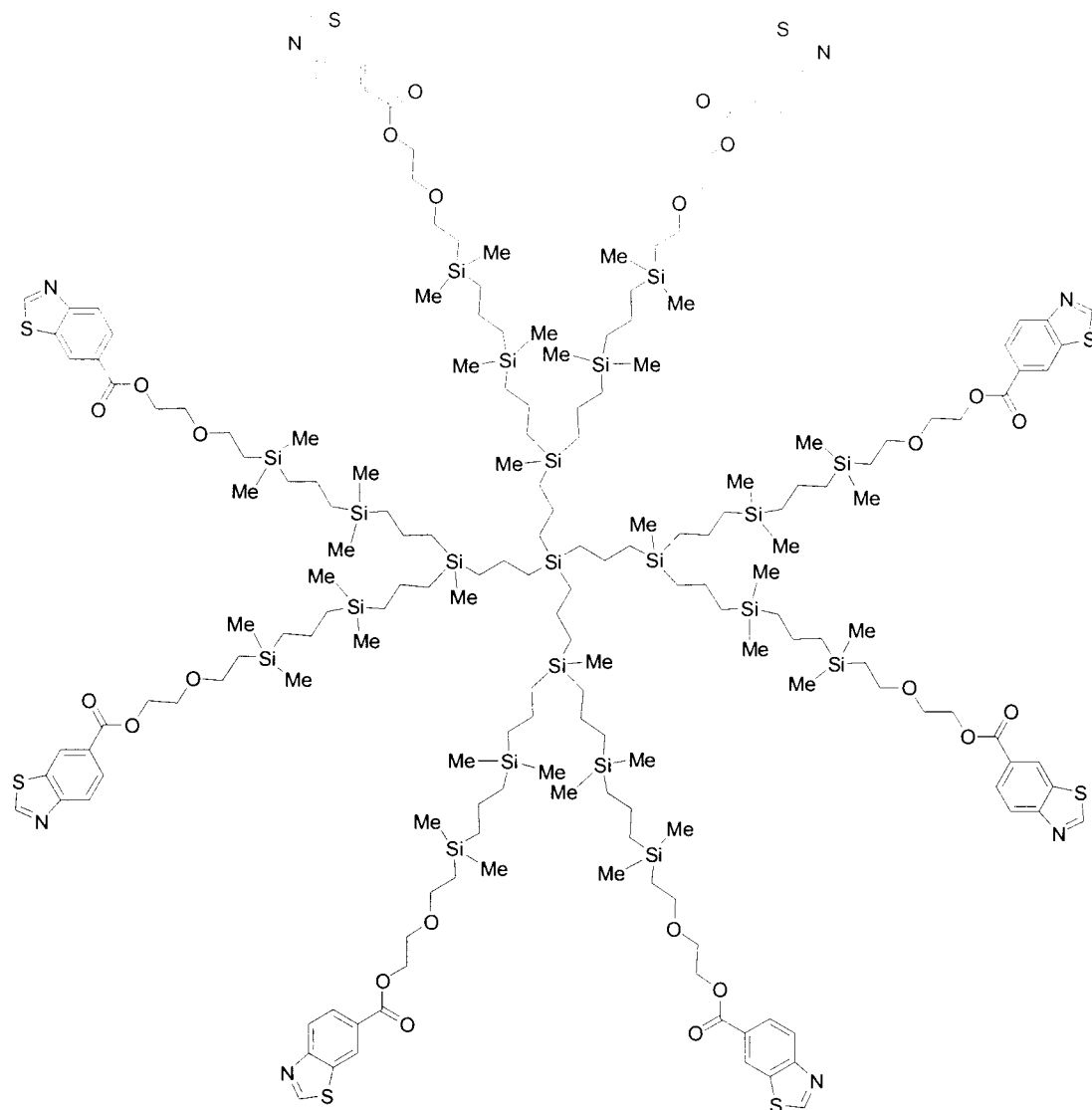
实施例 3

进行具有极性吡啶端基的树枝状高分子摩擦改进剂的制备：按实施例 1 操作，区别是使用相应量的异烟酸替代 5-噻唑羧酸，所得具有极性吡啶端基的树枝状高分子摩擦改进剂的结构如下：



实施例 4

进行具有极性噻唑端基的树枝状高分子摩擦改进剂的制备：按实施例 1 操作，区别是使用相应量的苯并噻唑-6-羧酸替代 5-噻唑羧酸，所得具有极性噻唑端基的树枝状高分子摩擦改进剂的结构如下：



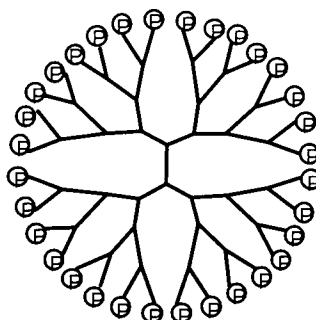
通过低速摩擦试验机（LVFA）和原子力显微镜（AFM）的实验证明，本发明提供的具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂可以与基础油及其它所需的润滑油添加剂组成润滑油组合物，显示出优良的减摩抗磨损润滑效果，并实现了无磨损摩擦。

工业实用性

本发明的特点是：与传统的一端带有极性基团，另一端为非极性烃类的摩擦改进剂分子相比，本发明制备的具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂，其功能化极性端基分别与摩擦副表面的金属配位，同时树枝状高分子使摩擦副的两个金属表面完全隔开，防止两摩擦表面的直接接触，实现无磨损摩擦，可为润滑油提供极佳的抗磨损性能。

权 利 要 求 书

1. 一种具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂，其特征在于：所述的摩擦改进剂分子为树枝状高分子，如下式结构：



其内部骨架结构表示聚苯、聚酯、聚醚、聚胺、聚酰胺、聚氨酯或聚硅氧烷的树枝状高分子体系，外部的端基 P 为含有氮、氧、硫、磷、氟、硼或氯杂原子的极性基团。

2. 根据权利要求 1 所述的具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂，其特征在于：所述的摩擦改进剂的功能化极性端基分别与摩擦副表面的金属配位，同时树枝状高分子使摩擦副的两个金属表面完全隔开。

3. 根据权利要求 1 所述的具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂，其特征在于：作为 P 所示的极性基团，表示氨基、酯基、羧基、羟基、酰胺基、硼酸基、腈基、硫醇基或磷酸酯基含有杂原子的极性基团及它们的衍生物，或者是五元、六元杂环及它们的衍生物。

4. 根据权利要求 3 所述的具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂，其特征在于：作为五元杂环的极性基团，表示呋喃、噻吩、四唑、三唑、吡唑、吡唑烷、咪唑、唑烷、噻唑烷、吡咯烷、吡咯啉或吡咯环及它们的衍生物。

5. 根据权利要求 3 所述的具有极性端基的树枝状高分子摩擦改进剂，其特征在于：作为六元杂环的极性基团，表示吡啶、嘧啶、哌嗪、吡嗪、硫代吗啉、噻嗪、吗啉、噁嗪或哌啶环及它们的衍生物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/001496**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C10M 109/00 (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)

IPC: C10M, C08F, C08G

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)

CNKI, VEN, CNABS, CNTXT: branch, HYPERBRANCH+, DENDRIMER, DENDRITIC, FRICTION, MODIF+, REDUC+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1902263 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE et al.), 24 January 2007 (24.01.2007), description, paragraphs 0018-0040 and 0246	1-5
X	JP 1036866 A (HITACHI MAXELL), 10 February 1998 (10.02.1998), claims 1-2, and embodiments 1 and 4	1-5
X	CN 102341487 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 01 February 2012 (01.02.2012), claims 1-9, and description, paragraphs 0063-0065	1-5
X	JP 2007002169 A (NSK LTD.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims 1 and 2, and description, paragraph 0007	1-5
X	US 2010297104 A1 (INDIAN INST SCIENT), 25 November 2010 (25.11.2010), description, paragraphs 0037-0042 and 0062	1-5

☐ 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 26 May 2014 (26.05.2014)	Date of mailing of the international search report 09 June 2014 (09.06.2014)
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 LI, Kaiyang Telephone No.: (86-10) 62084429

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/001496

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1902263 A	24 January 2007	US 8039580 B2	18 October 2011
		US 2007083034 A1	12 April 2007
		CN 1902263 B	27 July 2011
		FR 2862650 B1	20 April 2007
		JP 2007514015 A	31 May 2007
		JP 4879023 B2	15 February 2012
		BR PI0416417 A	09 January 2007
		WO 2005052032 A1	09 June 2005
		CA 2544380 C	21 January 2014
		CA 2544380 A1	09 June 2005
		EP 1689807 A1	16 August 2006
		FR 2862650 A1	27 May 2005
JP 1036866 A	10 February 1998	None	
CN 102341487 A	01 February 2012	JP 2010215734 A	30 September 2010
		US 8703684 B2	22 April 2014
		WO 2010103681 A1	16 September 2010
		US 2012040877 A1	16 February 2012
		TW 201033352 A	16 September 2010
JP 2007002169 A	11 January 2007	None	
US 2010297104 A1	25 November 2010	AU 2007356142 A1	08 January 2009
		US 8609900 B2	17 December 2013
		WO 2009004639 A1	08 January 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/001496

A. 主题的分类

C10M 109/00(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)

C10M, C08F, C08G

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))

CNKI, VEN, CNABS, CNTXT; 超支化, 树枝, 磨擦, 摩擦, HYPERBRANCH+, DENDRIMER, DENDRITIC, FRICTION, MODIF+, REDUC+

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
X	CN 1902263A (国家科研中心等) 2007年 1月 24日 (2007 - 01 - 24) 说明书第0018-0040, 0246段	1-5
X	JP 1036866A (HITACHI MAXELL) 1998年 2月 10日 (1998 - 02 - 10) 权利要求1-2, 实施例1, 4	1-5
X	CN 102341487A (出光兴产株式会社) 2012年 2月 01日 (2012 - 02 - 01) 权利要求1-9, 说明书第0063-0065段	1-5
X	JP 2007002169A (NSK LTD) 2007年 1月 11日 (2007 - 01 - 11) 权利要求1, 2, 说明书第0007段	1-5
X	US 2010297104A1 (INDIAN INST SCIENT) 2010年 11月 25日 (2010 - 11 - 25) 说明书第0037-0042, 0062段	1-5

☐ 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

2014年 5月 26日

国际检索报告邮寄日期

2014年 6月 09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)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

李开扬

电话号码 (86-10)62084429

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/001496

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	1902263A	2007年 1月 24日	US 8039580B2	2011年 10月 18日
			US 2007083034A1	2007年 4月 12日
			CN 1902263B	2011年 7月 27日
			FR 2862650B1	2007年 4月 20日
			JP 2007514015A	2007年 5月 31日
			JP 4879023B2	2012年 2月 15日
			BR PI0416417A	2007年 1月 09日
			WO 2005052032A1	2005年 6月 09日
			CA 2544380C	2014年 1月 21日
			CA 2544380A1	2005年 6月 09日
			EP 1689807A1	2006年 8月 16日
			FR 2862650A1	2005年 5月 27日
JP	1036866A	1998年 2月 10日	无	
CN	102341487A	2012年 2月 01日	JP 2010215734A	2010年 9月 30日
			US 8703684B2	2014年 4月 22日
			WO 2010103681A1	2010年 9月 16日
			US 2012040877A1	2012年 2月 16日
			TW 201033352A	2010年 9月 16日
JP	2007002169A	2007年 1月 11日	无	
US	2010297104A1	2010年 11月 25日	AU 2007356142A1	2009年 1月 08日
			US 8609900B2	2013年 12月 17日
			WO 2009004639A1	2009年 1月 08日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)