

(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 10 月 5 日 (05.10.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/166917 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09D 163/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09D 161/06 (2006.01) C08G 83/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/072325
- (22) 国际申请日: 2017 年 1 月 24 日 (24.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610200068.3 2016 年 4 月 1 日 (01.04.2016) 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)。 吴顺伟 (WU, Shunwei); 中国福建省厦门市思明区思明南路 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)。 朱继红 (ZHU, Jihong); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 李忠裕 (LI, Zhongyu); 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: SELF-LUBRICATING COATING FOR JOINT BEARING AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于关节轴承的自润滑涂层及其制备方法

(57) Abstract: A self-lubricating coating for a joint bearing and a preparation method thereof. The coating comprises, in parts by mass: 40-60 parts of epoxy resin, 10-20 parts of a fluorine-containing epoxy resin, 30-50 parts of phenolic resin, 5-20 parts of a fluorine-containing dendritic macromolecule, 30-50 parts of a solvent, 1-3 parts of a silane coupling agent, 5-15 parts of a filler, 0.1-0.3 parts of an epoxy-resin curing-promoting agent, and 1-3 parts of a surfactant. The fluorine-containing dendritic macromolecule has a three-dimensional ordered structure with a large quantity of elemental fluorine introduced to the dendritic ends thereof. During friction, the three-dimensional ordered dendritic structure of the present invention functions as a micro-bearing, enabling self-lubrication of the coating.

(57) 摘要: 一种用于关节轴承的自润滑涂层及其制备方法。涂层以质量计包括: 环氧树脂 40~60 份, 含氟环氧树脂 10~20 份, 酚醛树脂 30~50 份, 含氟树枝状高分子 5~20 份, 溶剂 30~50 份, 硅烷偶联剂 1~3 份, 填料 5~15 份, 环氧树脂固化促进剂 0.1~0.3 份, 表面活性剂 1~3 份。含氟树枝状高分子具有三维有序的结构, 并在树枝末端引入大量的氟元素, 在摩擦过程中, 三维有序的树枝状结构能够起到类似“微轴承”的作用, 使涂层具有自润滑的效果。

WO 2017/166917 A1

一种用于关节轴承的自润滑涂层及其制备方法

技术领域

本发明属于涂层技术领域，涉及一种用于关节轴承的自润滑涂层及其制备，尤其是一种含树枝状高分子自润滑型涂层及其制备方法。

背景技术

织物衬垫自润滑关节轴承是指内、外圈间含有织物衬垫形式自润滑材料的关节轴承，广泛应用于航空、航天、电力、交通和纺织等装备中。内、外圈之间的自润滑衬垫通过粘结剂粘结在轴承金属圈上，衬垫在使用过程中产生的磨损现象会使内、外圈间隙过大，从而失去正常润滑能力，严重时会造成相关机构咬合卡死，所以提高自润滑衬垫工作面的耐磨性能是目前自润滑衬垫的研究热点。

树枝状高分子是近十几年发展起来的一类具有三维结构、高度有序的新型高分子，其中聚酰胺-胺树枝状高分子（PAMAM）是树枝状高分子化学中研究较为成熟的一类，以其合成简单、质量稳定、结构性能独特等优势已在多个领域中显示出广阔的应用前景，此外，PAMAM的内部为大量空腔，可以包裹小分子化合物，在一定条件下能使它们再释放出来。

在自润滑涂层领域，叶春会等（一种耐热耐磨自润滑涂料，中国专利，专利公开号CN103992726A）将环氧树脂和聚酯树脂混合，并添加少量的石墨、聚四氟乙烯粉、石英粉等纳米材料制备得到一种自润滑涂料，可快速将摩擦产生的热量导走，减少摩擦损耗，但是聚四氟乙烯粉与环氧树脂的相容性较差，降低材料的力学性能。章秋明等（一种自润滑型环氧树脂材料及其制备方法，中国专利，专利公开号CN101348600A）将润滑油胶囊、环氧树脂和固化剂混合均匀浇模，制得自润滑性环氧树脂材料。这种材料在一定程度上能够降低摩擦系数，但是润滑油胶囊不稳定，耐久性差，且材料只能现配现用，不能长期保存，应用受到限制。

在树枝状分子固化剂领域，苏江勋等（环氧基POSS/PAMAM杂合材料的制备及其性能，精细化工，2011，Vol.28，No.8）以 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷（EPTMS）为原料，合成得到了八官能团缩水甘油醚-多面体低聚倍半硅氧烷（POSS-EP），采用4代树型端氨基聚酰胺-胺（PAMAM）作为POSS-EP和环氧树脂共混物的固化剂，制备得到环氧基POSS/PAMAM杂化材料，该材料具有

优良的热性能和力学性能，但是该材料的固化温度在200℃以上，固化时间长，生产成本较高，不利于工业生产，而且该材料不具有疏水性能。

目前，利用含氟树枝状高分子制备自润滑型环氧酚醛涂层的相关工作还未见报道。

本发明提供了一种用于关节轴承的自润滑涂层及其制备方法，主要特征是在环氧酚醛树脂涂层中加入含氟树枝状高分子。含氟树枝状高分子的三维有序的结构在摩擦过程中能够起到“微轴承”的作用，提升材料的自润滑性能；此外氟元素易迁移和树枝状高分子易成膜的特点使得涂层表面容易形成薄膜，涂层表面摩擦系数降低；此外，无机填料在硅烷偶联剂和表面活性剂的作用下能够均匀分散在树脂中，解决传统环氧树脂涂料抗冲击性能差的缺点。

发明内容

本发明旨在提供一种应用在自润滑关节轴承领域的涂层材料及其制备方法。

所述的用于关节轴承的自润滑涂层的制备主要特征包括：

(1) 首先将30~50份酚醛树脂溶于30~50份有机溶剂中，搅拌0.5~1h，得到透明溶液；其次向溶液中加入40~60份环氧树脂和10~20份含氟环氧树脂，搅拌0.5~1h之后依次加入5~20份含氟树枝状高分子、1~3份硅烷偶联剂、5~15份无机填料、0.1~0.3份环氧树脂固化促进剂和1~3份表面活性剂，快速搅拌2~3h，得到所需要的含氟自润滑涂层胶料。

(2) 将含氟自润滑涂层胶料刮涂在衬垫上，然后将衬垫在80~110℃下于鼓风烘箱预先烘0.5~1h，随后粘接在处理过的金属平板上进行固化，固化条件为0.5~1MPa下，120~130℃下保温0.5~1h预固化，然后升温至160~180℃，保温1~3h。

所述自润滑涂层的配方如下：环氧树脂40~60份，含氟环氧树脂10~20份，酚醛树脂30~50份，含氟树枝状高分子5~20份，溶剂30~50份，硅烷偶联剂1~3份，填料5~15份，环氧树脂固化促进剂0.1~0.3份，表面活性剂1~3份。

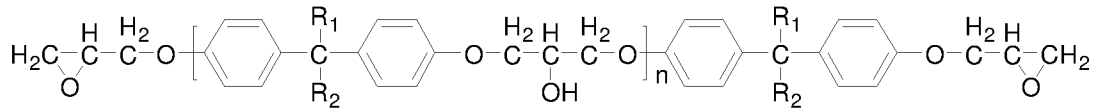
所述含氟树枝状高分子的制备：取3.0~5.0份的PAMAM树枝状高分子至反应容器中，另取含氟丙烯酸酯类单体溶于甲醇中（摩尔比，PAMAM：含氟丙烯酸酯类单体=1：(1~64)），然后将含氟丙烯酸酯类单体的甲醇溶液滴加至反应容器中，控制温度30~60℃，氮气保护下搅拌反应20~30h后，减压蒸馏除去甲

醇得到含氟树枝状高分子。

所述的树枝状高分子为聚酰胺-胺类树枝状高分子。

所述的含氟单体为含氟丙烯酸酯类单体，其结构通式为 $\text{CH}_2=\text{CRCOO}(\text{CH}_2)_m\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$ (R为H或 CH_3 , $m \geq 1, n \geq 1$)，如丙烯酸六氟丁酯，甲基丙烯酸十二氟庚酯等。

所述的含氟环氧树脂结构为：



其中 R_1 、 R_2 均为 CF_3 或 CF_2CF_3 。

所述环氧树脂为商品环氧树脂，即分子中含有两个或多个环氧基团的化合物，如缩水甘油醚，缩水甘油胺，缩水甘油酯等；其中缩水甘油醚有双酚A型、双酚F型、及双酚S型等；缩水甘油胺有苯胺缩水甘油胺、二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺等；缩水甘油酯有二缩水甘油对（邻）苯二甲酸酯等。

所述硅烷偶联剂采用通式为 $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ 的硅烷偶联剂，其中， $n=0 \sim 3$ ；X为氯基、乙酰氧基等，Y为氨基或环氧基。

所述酚醛树脂为热固型和热塑性酚醛树脂，所述酚醛树脂可单独使用也可混合使用。

所述的溶剂为低沸点的溶剂，包括乙酸乙酯、乙醇、丙酮，可单独使用也可多种混合使用。

所述填料为滑石粉、高岭土、氢氧化铝、粘土、二氧化硅等，所述填料可单独使用也可混合使用。

所述环氧树脂促进剂为胺类促进剂，如苄基二甲胺、三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺等，所述促进剂可单独使用也可混合使用。

所述表面活性剂的结构通式为 $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ，其中R可以是相同或不同的烃基，X多为卤素原子，或酸根。

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

1) 含氟树枝状高分子具有三维有序结构，类似于“球体”，在摩擦过程中起到“微轴承”的作用，提升材料的自润滑性能；

2) 含氟树枝状高分子容易成膜，增加了涂层的韧性，且降低了涂层表面的

摩擦系数，增强涂层的耐磨性能；

3) 含氟树枝状高分子利用PAMAM良好的相容性解决氟元素相容性差的问题，同时氟元素的引入能够降低材料摩擦系数，增强材料的耐热性和耐候性。

4) 含氟树枝状高分子结构中带有氨基，可与环氧基团反应，提高了材料的交联密度，提升了材料的力学性能。

附图说明

图1 用于关节轴承的自润滑涂层中含氟树枝状高分子的作用机理图。

具体实施方式

下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述：

实施例1：

(1) 含氟树枝状高分子的制备：取10份5.0G的PAMAM树枝状高分子至三口烧瓶中，另取15份含氟丙烯酸酯类单体溶于20份甲醇中，然后将含氟丙烯酸酯类单体的甲醇溶液滴加至三口烧瓶中，控制温度在35℃，氮气保护下搅拌反应24h后停止，减压蒸馏除甲醇得到含氟树枝状高分子。

(2) 自润滑涂层的制备：

1. 将40份对叔丁基酚醛树脂溶于30份乙酸乙酯中，搅拌0.5h之后得到透明溶液，然后向溶液中加入50份环氧树脂和8份含氟环氧树脂，搅拌0.5h之后依次加入1份KH-560、5份滑石粉、1份高岭土、0.1份三乙醇胺、1份十六烷基三甲基溴化铵和5份含氟树枝状高分子，快速搅拌2h之后得到所需要的含氟自润滑涂层胶料

2. 将含氟自润滑涂层胶料刮涂在衬垫上，然后将衬垫在110℃下用鼓风烘箱烘0.5~1h，随后粘接在处理过的金属平板上进行固化，固化条件为0.5MPa下，130℃下保温0.5h预固化，然后升温至170℃，保温1.5h。涂层的摩擦磨损性能采用往复摆动摩擦磨损实验，条件为：常温，摆动角度为±10°，接触应力52Mpa，摆动频率2Hz，每次实验连续摆动次数 2.5×10^4 次。测得摩擦系数为0.032，比磨损率为 $4.7 \pm 1.3 (\times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm})$ 。

实施例2：

(1) 含氟树枝状高分子的制备：取8份5.0G的PAMAM树枝状高分子至三口烧瓶中，另取12份含氟丙烯酸酯类单体溶于20份甲醇中，然后将含氟丙烯酸酯类

单体的甲醇溶液滴加至三口烧瓶中，控制温度在40℃，氮气保护下搅拌反应25h后停止，减压蒸馏除甲醇得到含氟树枝状高分子。

(2) 自润滑涂层的制备：

1. 将30份对叔丁基酚醛树脂溶于40份乙酸乙酯中，搅拌1h之后得到透明溶液，然后向溶液中加入50份环氧树脂和10份含氟环氧树脂，搅拌1h之后依次加入1份KH-560、4份滑石粉、3份高岭土、0.1份三乙醇胺、1份十六烷基三甲基溴化铵和10份含氟树枝状高分子，快速搅拌2h之后得到所需要的含氟自润滑涂层胶料

2. 将含氟自润滑涂层胶料刮涂在衬垫上，然后将衬垫在110℃下用鼓风烘箱烘1h，随后粘接在处理过的金属平板上进行固化，固化条件为1MPa下，130℃下保温0.5h预固化，然后升温至170℃，保温2h。涂层的摩擦磨损性能采用往复摆动摩擦磨损实验，条件为：常温，摆动角度为±10°，接触应力52Mpa，摆动频率2Hz，每次实验连续摆动次数 2.5×10^4 次。测得摩擦系数为0.025，比磨损率为 $3.9 \pm 1.5 (\times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm})$ 。

实施例3：

(1) 含氟树枝状高分子的制备：取13份3.0G的PAMAM树枝状高分子至三口烧瓶中，另取18份含氟丙烯酸酯类单体溶于20份甲醇中，然后将含氟丙烯酸酯类单体的甲醇溶液滴加至三口烧瓶中，控制温度在35℃，氮气保护下搅拌反应24h后停止，减压蒸馏除甲醇得到含氟树枝状高分子。

(2) 自润滑涂层的制备：

1. 将40份对叔丁基酚醛树脂溶于30份乙酸乙酯中，搅拌0.5h之后得到透明溶液，然后向溶液中加入60份环氧树脂和8份含氟环氧树脂，搅拌0.5h之后依次加入1份KH-560、4份滑石粉、5份高岭土、0.2份三乙醇胺、1份十六烷基三甲基溴化铵和5份含氟树枝状高分子，快速搅拌2h之后得到所需要的含氟自润滑涂层胶料

2. 将含氟自润滑涂层胶料刮涂在衬垫上，然后将衬垫在100℃下用鼓风烘箱烘0.5h，随后粘接在处理过的金属平板上进行固化，固化条件为0.5MPa下，120℃下保温0.5h预固化，然后升温至175℃，保温1.5h。涂层的摩擦磨损性能采用往复摆动摩擦磨损实验，条件为：常温，摆动角度为±10°，接触应力52Mpa，摆动频率2Hz，每次实验连续摆动次数 2.5×10^4 次。测得摩擦系数为0.030，比磨损率

为 $4.8 \pm 1.6 (\times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm})$ 。

实施例4:

(1) 含氟树枝状高分子的制备: 取14份3.0G的PAMAM树枝状高分子至三口烧瓶中, 另取15份含氟丙烯酸酯类单体溶于30份甲醇中, 然后将含氟丙烯酸酯类单体的甲醇溶液滴加至三口烧瓶中, 控制温度在 40°C , 氮气保护下搅拌反应25h后停止, 减压蒸馏除甲醇得到含氟树枝状高分子。

(2) 自润滑涂层的制备:

1. 将40份对叔丁基酚醛树脂溶于30份乙酸乙酯中, 搅拌1h之后得到透明溶液, 然后向溶液中加入60份环氧树脂和10份含氟环氧树脂, 搅拌1h之后依次加入1份KH-560、8份滑石粉、3份高岭土、0.2份三乙醇胺、1份十六烷基三甲基溴化铵和5份含氟树枝状高分子, 快速搅拌2h之后得到所需要的含氟自润滑涂层胶料

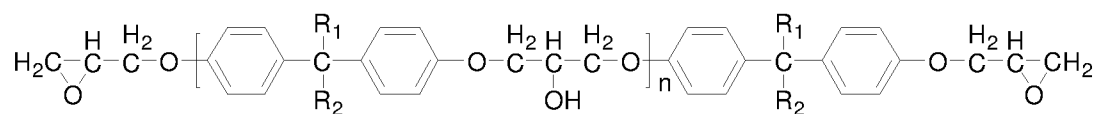
2. 将含氟自润滑涂层胶料刮涂在衬垫上, 然后将衬垫在 100°C 下用鼓风烘箱烘0.5h, 随后粘接在处理过的金属平板上进行固化, 固化条件为0.5MPa下, 120°C 下保温0.5h预固化, 然后升温至 175°C , 保温1.5h。涂层的摩擦磨损性能采用往复摆动摩擦磨损实验, 条件为: 常温, 摆动角度为 $\pm 10^{\circ}$, 接触应力52Mpa, 摆动频率2Hz, 每次实验连续摆动次数 2.5×10^4 次。测得摩擦系数为0.027, 比磨损率为 $5.0 \pm 1.5 (\times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm})$ 。

权 利 要 求

1、一种用于关节轴承的自润滑涂层，其特征在于其按质量比的配方如下：
环氧树脂40～60，含氟环氧树脂10～20，酚醛树脂30～50，含氟树枝状高分子5～20，溶剂30～50，硅烷偶联剂1～3，填料5～15，环氧树脂固化促进剂0.1～0.3，表面活性剂1～3。

2、如权利要求1所述一种用于关节轴承的自润滑涂层，其特征在于所述环氧树脂采用分子中含有至少两个环氧基团的化合物，所述环氧树脂可选自缩水甘油醚、缩水甘油胺、缩水甘油酯中的一种；所述缩水甘油醚可采用双酚A型缩水甘油醚、双酚F型缩水甘油醚、双酚S型缩水甘油醚中的一种；所述缩水甘油胺可选自苯胺缩水甘油胺、二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺中的一种；所述缩水甘油酯可采用二缩水甘油对(邻)苯二甲酸酯。

3、如权利要求1所述一种用于关节轴承的自润滑涂层，其特征在于所述含氟环氧树脂的结构式为：



其中 R_1 、 R_2 均为 CF_3 或 CF_2CF_3 。

4、如权利要求1所述一种用于关节轴承的自润滑涂层，其特征在于所述酚醛树脂采用热固型酚醛树脂或热塑性酚醛树脂，所述酚醛树脂可选自对叔丁基酚醛树脂、对苯基酚醛树脂中的至少一种。

5、如权利要求1所述一种用于关节轴承的自润滑涂层，其特征在于所述含氟树枝状高分子采用以下方法制备：

取3～5份的PAMAM树枝状高分子至反应容器中，另取含氟丙烯酸酯类单体溶于甲醇中，然后将含氟丙烯酸酯类单体的甲醇溶液滴加至容器中，控制温度30～60℃，氮气保护下搅拌反应20～30h后，减压蒸馏除去甲醇得到含氟树枝状高分子；按摩尔比，PAMAM：含氟丙烯酸酯类单体=1：(1～64)；所述树枝状高分子可为聚酰胺-胺类树枝状高分子；

所述含氟丙烯酸酯类单体的结构通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$ ，其中R为H

或 CH_3 , $m \geq 1, n \geq 1$, 所述含氟丙烯酸酯类单体可选自丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯中的一种。

6、如权利要求1所述一种用于关节轴承的自润滑涂层，其特征在于所述溶剂采用低沸点溶剂，所述溶剂可选自乙酸乙酯、乙醇、丙酮中的至少一种。

7、如权利要求1所述一种用于关节轴承的自润滑涂层，其特征在于所述硅烷偶联剂采用通式为 $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ 的硅烷偶联剂，其中， $n=0\sim 3$ ；X为氯基或乙酰氧基，Y为氨基或环氧基；

所述填料可选自滑石粉、高岭土、氢氧化铝、粘土、二氧化硅中的至少一种。

8、如权利要求1所述一种用于关节轴承的自润滑涂层，其特征在于所述环氧树脂促进剂采用胺类促进剂，所述环氧树脂促进剂可选自苄基二甲胺、三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺中的至少一种；

所述表面活性剂的结构通式为 $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ，其中R可以是相同或不同的烃基，X多为卤素原子，或酸根。

9、如权利要求1所述用于关节轴承的自润滑涂层的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 将酚醛树脂溶于有机溶剂中，搅拌后得到透明溶液，在透明溶液中加入环氧树脂和含氟环氧树脂，搅拌后依次加入含氟树枝状高分子、硅烷偶联剂、无机填料、环氧树脂固化促进剂和表面活性剂，搅拌后即得含氟自润滑涂层胶料；

2) 将步骤1)得到的含氟自润滑涂层胶料刮涂在衬垫上，然后将衬垫烘干，再粘接在处理过的金属平板上进行固化，即得用于关节轴承的自润滑涂层。

10、如权利要求9所述用于关节轴承的自润滑涂层的制备方法，其特征在于在步骤2)中，所述烘干的条件是将衬垫在 $80\sim 110^\circ\text{C}$ 下于鼓风烘箱烘 $0.5\sim 1\text{h}$ ；所述固化的条件可在 $0.5\sim 1\text{MPa}$ ， $120\sim 130^\circ\text{C}$ 下保温 $0.5\sim 1\text{h}$ 预固化，然后升温至 $160\sim 180^\circ\text{C}$ ，保温 $1\sim 3\text{h}$ 。

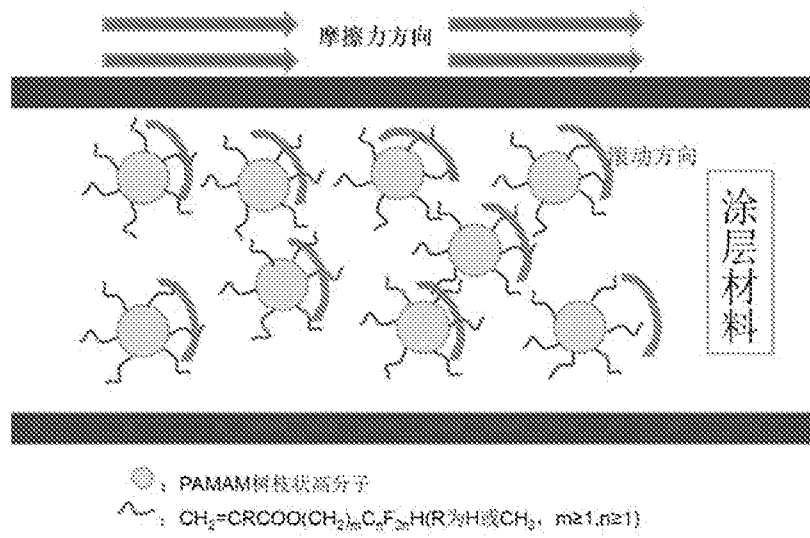


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/072325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 163/00 (2006.01) i; C09D 161/06 (2006.01) i; C09D 7/12 (2006.01) i; C08G 83/00 (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)

C09D

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, DWPI: phenolic, fluorinated epoxy, friction, abrade, epoxy, phenolic resin, dendritic, fluorate, fluor, fluorine, polyamidoamine, polyamideamine, PAMAM, lubricating, lubricant, antifriction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105733408 A (XIAMEN UNIVERSITY), 06 July 2016 (06.07.2016), claims 1-10	1-10
Y	WO 2015091802 A1 (DOW CORNING et al.), 25 June 2015 (25.06.2015), description, paragraphs [0006]-[0009], [0013], [0018], [0020]-[0023] and [0033]	1-10
Y	CN 102471917 A (TYCO ELECTRONICS AMP GMBH et al.), 23 May 2012 (23.05.2012), claims 1-5	1-10
Y	WO 2015133131 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.), 11 September 2015 (11.09.2015), description, paragraphs [0034]-[0072], [0110] and [0114]-[0121]	1-10
A	CN 101125995 A (WANG, Xinhui), 20 February 2008 (20.02.2008), the whole document	1-10
A	CN 101560432 A (SHANGHAI XF LUBE CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.), 21 October 2009 (21.10.2009), the whole document	1-10
A	CN 103174022 A (XIAMEN UNIVERSITY et al.), 26 June 2013 (26.06.2013), the whole 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 27 March 2017 (27.03.2017)	Date of mailing of the international search report 26 April 2017 (26.04.2017)
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 GAO, Beibei Telephone No.: (86-10) 62084928

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/072325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012141052 A1 (NEW HAMPSHIRE BAU BEARINGS INC.), 07 June 2012 (07.06.2012), the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/072325

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105733408 A	06 July 2016	None	
WO 2015091802 A1	25 June 2015	US 2016319211 A1	03 November 2016
		GB 201322453 D0	05 February 2014
		EP 3083750 A1	26 October 2016
		KR 20160101964 A	26 August 2016
		CN 105873975 A	17 August 2016
CN 102471917 A	23 May 2012	ES 2587404 T3	24 October 2016
		WO 2011015531 A3	05 May 2011
		KR 20120081083 A	18 July 2012
		WO 2011015531 A2	10 February 2011
		TW 201122091 A	01 July 2011
		MX 336028 B	07 January 2016
		EP 2462261 B1	25 May 2016
		MX 2012001526 A	07 March 2012
		US 9057142 B2	16 June 2015
		RU 2542189 C2	20 February 2015
		JP 2013501145 A	10 January 2013
		DE 102009036311 A1	17 February 2011
		US 2012129740 A1	24 May 2012
		JP 5857279 B2	10 February 2016
		EP 2462261 A2	13 June 2012
		CN 102471917 B	25 November 2015
		TW I500758 B	21 September 2015
		RU 2012108146 A	20 September 2013
		AR 078092 A1	12 October 2011
		IN 1883DELNP2012 A	21 August 2015
WO 2015133131 A1	11 September 2015	KR 20160141744 A	09 December 2016
		EP 3114182 A1	11 January 2017
		CN 106062105 A	26 October 2016
CN 101125995 A	20 February 2008	None	
CN 101560432 A	21 October 2009	None	
CN 103174022 A	26 June 2013	CN 103174022 B	01 April 2015
US 2012141052 A1	07 June 2012	WO 2012078505 A1	14 June 2012
		US 2016348720 A1	01 December 2016
		EP 2646701 A1	09 October 2013

A. 主题的分类 C09D 163/00(2006.01)i; C09D 161/06(2006.01)i; C09D 7/12(2006.01)i; C08G 83/00(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) C09D 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, DWPI: 环氧, 酚醛, 氟环氧, 氟化环氧, 氟, 枝状, 树状, 枝形, 树形, 聚酰胺胺, 润滑, 减摩, 摩擦, 磨损, epoxy, phenolic resin, dendritic, fluorate, fluor, fluorine, polyamidoamine, polyamideamine, PAMAM, lubricating, lubricant, antifriction		
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	CN 105733408 A (厦门大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-10	1-10
Y	WO 2015091802 A1 (DOW CORNING等) 2015年 6月 25日 (2015 - 06 - 25) 说明书第[0006]-[0009]、[0013]、[0018]、[0020]-[0023]、[0033]段	1-10
Y	CN 102471917 A (泰科电子AMP有限责任公司等) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 权利要求1-5	1-10
Y	WO 2015133131 A1 (DOW CORNING TORAY CO LTD) 2015年 9月 11日 (2015 - 09 - 11) 说明书第[0034]-[0072]、[0110]、[0114]-[0121]段	1-10
A	CN 101125995 A (王新虎) 2008年 2月 20日 (2008 - 02 - 20) 全文	1-10
A	CN 101560432 A (上海鑫氟化工材料有限公司) 2009年 10月 21日 (2009 - 10 - 21) 全文	1-10
A	CN 103174022 A (厦门大学等) 2013年 6月 26日 (2013 - 06 - 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 3月 27日		国际检索报告邮寄日期 2017年 4月 26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 高蓓蓓 电话号码 (86-10)62084928

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	US 2012141052 A1 (NEW HAMPSHIRE BALL BEARINGS INC) 2012年 6月 7日 (2012 - 06 - 07) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/072325

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	105733408	A	2016年 7月 6日	无			
WO	2015091802	A1	2015年 6月 25日	US	2016319211	A1	2016年 11月 3日
				GB	201322453	D0	2014年 2月 5日
				EP	3083750	A1	2016年 10月 26日
				KR	20160101964	A	2016年 8月 26日
				CN	105873975	A	2016年 8月 17日
CN	102471917	A	2012年 5月 23日	ES	2587404	T3	2016年 10月 24日
				WO	2011015531	A3	2011年 5月 5日
				KR	20120081083	A	2012年 7月 18日
				WO	2011015531	A2	2011年 2月 10日
				TW	201122091	A	2011年 7月 1日
				MX	336028	B	2016年 1月 7日
				EP	2462261	B1	2016年 5月 25日
				MX	2012001526	A	2012年 3月 7日
				US	9057142	B2	2015年 6月 16日
				RU	2542189	C2	2015年 2月 20日
				JP	2013501145	A	2013年 1月 10日
				DE	102009036311	A1	2011年 2月 17日
				US	2012129740	A1	2012年 5月 24日
				JP	5857279	B2	2016年 2月 10日
				EP	2462261	A2	2012年 6月 13日
				CN	102471917	B	2015年 11月 25日
				TW	1500758	B	2015年 9月 21日
				RU	2012108146	A	2013年 9月 20日
				AR	078092	A1	2011年 10月 12日
				IN	1883DELNP2012	A	2015年 8月 21日
WO	2015133131	A1	2015年 9月 11日	KR	20160141744	A	2016年 12月 9日
				EP	3114182	A1	2017年 1月 11日
				CN	106062105	A	2016年 10月 26日
CN	101125995	A	2008年 2月 20日	无			
CN	101560432	A	2009年 10月 21日	无			
CN	103174022	A	2013年 6月 26日	CN	103174022	B	2015年 4月 1日
US	2012141052	A1	2012年 6月 7日	WO	2012078505	A1	2012年 6月 14日
				US	2016348720	A1	2016年 12月 1日
				EP	2646701	A1	2013年 10月 9日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)