



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0807053-9 B1

(22) Data do Depósito: 01/02/2008

(45) Data de Concessão: 20/12/2016



(54) Título: COMPLEXO DE CICLOPENTADIENIL MOLIBDÊNIO HEXA-CARBONILA, USO DO MESMO, COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, E, MÉTODO PARA MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DE ATRITO DE UMA COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE

(51) Int.Cl.: C07F 1/00; C10M 105/80

(30) Prioridade Unionista: 01/02/2007 JP 2007-023499

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

(72) Inventor(es): EIJI NAGATOMI; NORIAKI SHINODA; YOSHIHIKO AIHARA

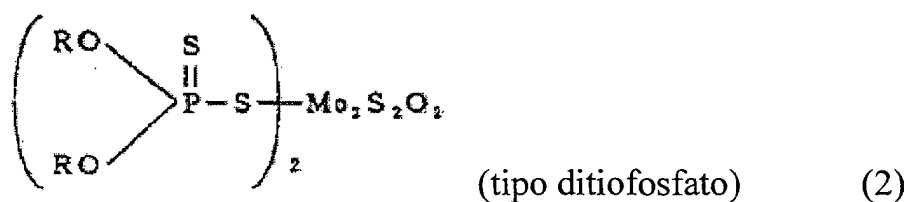
“COMPLEXO DE CICLOPENTADIENIL MOLIBDÊNIO HEXA-CARBONILA, USO DO MESMO, COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, E, MÉTODO PARA MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DE ATRITO DE UMA COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE”

5 A invenção refere-se aos novos compostos de molibdênio orgânicos, ao uso dos mesmos como modificadores de atrito e às composições lubrificantes contendo os referidos compostos.

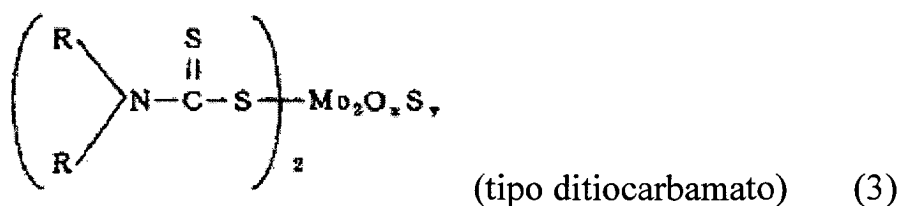
Modificadores de atrito (agentes de ajuste do atrito) são usados para ajustar as características de atrito de um lubrificante a um nível
10 apropriado. Modificadores de atrito que reduzem o atrito são usados em composições lubrificantes como óleos para engrenagem e óleos para motor tendo em vista reduzir os custos com combustível. Modificadores de atrito que aumentam o atrito são usados para manter um determinado nível de atrito elevado nas composições lubrificantes que são usadas na parte de embreagem
15 de tipo úmido de uma caixa de câmbio automática. Muitos tipos de tais modificadores de atrito foram propostos.

Os compostos de molibdênio orgânicos são os mais típicos destes modificadores de atrito e, como mostrado em "Shinban Sekiyu Seihin Tenkasai" (New Edition, Additives for Petroleum Products), por
20 Toshio SAKURAI, Saiwai Shobo Co., publicado em 25 de Julho de 1986, estes novos compostos de molibdênio orgânicos são compostos que têm dois átomos de molibdênio em uma molécula como mostrado nas fórmulas (2) e (3) abaixo.

Fórmula (2)



Fórmula (3)



(Os compostos para os quais nestas fórmulas $x = 0$ e $y = 4$, e para os quais $x + y = 4$, e para os quais $x \geq 2$ são insolúveis em óleo e os outros são solúveis em óleo.)

5 Além disso, compostos em que o molibdênio elementar é incluído duas vezes em uma molécula foram descritos na patente japonesa No. 3495764, pedido examinado de patente japonesa 45-24562, pedido não examinado de patente japonesa acessível ao público 52-19629, pedido não examinado de patente japonesa acessível ao público 52-106824, e pedido não
10 examinado de patente japonesa acessível ao público 48-56202.

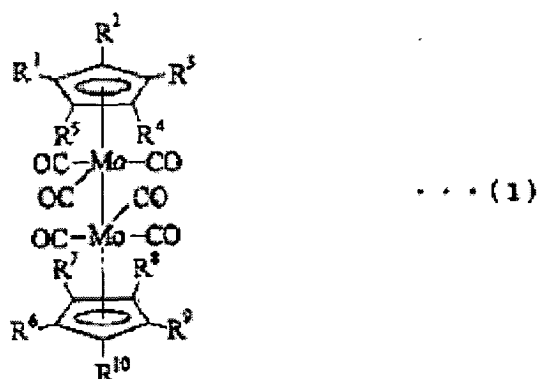
Existe uma preocupação de que os compostos onde fósforo e enxofre são incluídos na molécula como os representados pelas fórmulas geral (2) e (3) acima mencionadas irão causar corrosão do metal devido à sua atividade elevada.

15 Um objeto da presente invenção consiste em prover novos compostos que são utilizáveis como aditivos lubrificantes que são isentos de fósforo e enxofre e que elevam o coeficiente de atrito e controlam o atrito de uma embreagem de tipo úmido, por exemplo, otimamente, e modificadores de atrito compreendendo referidos compostos.

20 Um outro objeto da invenção consiste em prover composições lubrificantes que contêm estes compostos.

Para este fim, a presente invenção provê complexos de ciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila que podem ser representados por fórmula geral (1) que é indicada abaixo.

Fórmula geral (1)

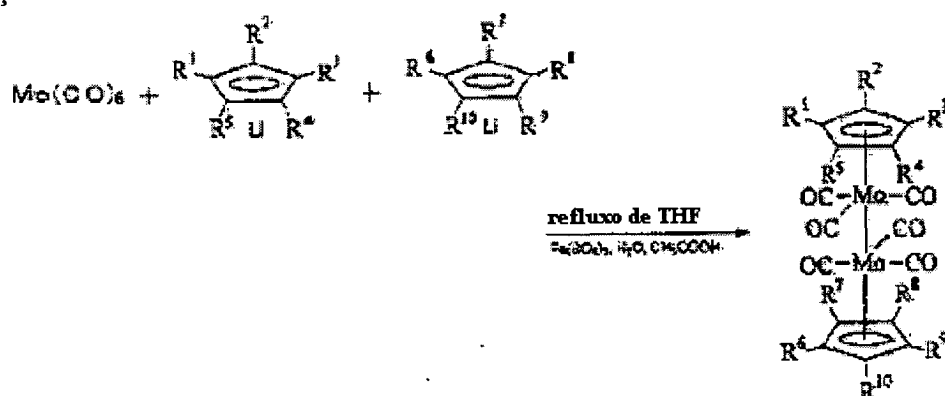


Nesta fórmula R^1 a R^{10} cada individualmente representa um grupo selecionado dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

- 5 Preferivelmente R^1 a R^{10} são todos os mesmos. Além disso, a presente invenção provê o uso de complexos de ciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila como modificadores de atrito.

Também, a presente invenção provê composições lubrificantes que contêm os compostos.

- 10 Os compostos desta invenção podem ser produzidos por meio da reação indicada abaixo.



Nesta equação R^1 a R^{10} tem os mesmos significados que acima.

Exemplos reais dos compostos desta invenção são indicados abaixo.

Tabela 1

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8
R^1	CH_3	C_2H_5	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
R^2	CH_3	C_2H_5	H	H	H	CH_3	H	CH_3
R^3	CH_3	C_2H_5	H	H	H	H	CH_3	CH_3
R^4	CH_3	C_2H_5	H	H	H	H	H	H
R^5	CH_3	C_2H_5	H	H	H	H	H	H
R^6	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
R^7	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	H	CH_3
R^8	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	H	CH_3	CH_3
R^9	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	H	H	H
R^{10}	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	H	H	H

Tabela 2

Composto	9	10	11	12	13	14	15	16
R^1	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
R^2	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
R^3	H	CH_3	H	H	C_2H_5	C_2H_5	H	C_2H_5
R^4	CH_3	CH_3	H	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5
R^5	H	H	H	H	H	H	H	H
R^6	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
R^7	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
R^8	H	CH_3	H	H	C_2H_5	C_2H_5	H	C_2H_5
R^9	CH_3	CH_3	H	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5
R^{10}	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 3[illegible]

Tabela 4

Composto	25	26	27	28	29	30	31	32
R^1	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
R^2	CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_3	H	C_2H_5	CH_3
R^3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	C_2H_5
R^4	H	CH_3	H	H	H	H	CH_3	CH_3
R^5	H	H	CH_3	H	H	CH_3	H	H
R^6	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
R^7	CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_3	H	C_2H_5	CH_3
R^8	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	C_2H_5
R^9	H	CH_3	H	H	H	H	CH_3	CH_3
R^{10}	H	H	CH_3	H	H	CH_3	H	H

Tabela 5

Composto	33	34	35
R^1	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
R^2	H	C_2H_5	C_2H_5
R^3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3
R^4	CH_3	CH_3	C_2H_5
R^5	CH_3	H	CH_3
R^6	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
R^7	H	C_2H_5	C_2H_5
R^8	C_2H_5	C_2H_5	CH_3
R^9	CH_3	CH_3	C_2H_5
R^{10}	CH_3	H	CH_3

Óleos lubrificantes e graxas, por exemplo, podem ser citados como composições lubrificantes desta invenção. A quantidade de um composto desta invenção em uma composição lubrificante é a mesma como com os modificadores convencionais de atrito, por exemplo, sendo composta em uma proporção com relação à composição geralmente em torno de 0,1 a 10% em peso.

Não existem limitações particulares com relação ao óleo de base ou graxa usado na composição lubrificante de acordo com a presente invenção, e várias graxas, óleos minerais e óleos sintéticos convencionais podem ser convenientemente usados. Para os fins desta descrição, o termo "óleo de base" significa também incluir uma carga de base de graxa.

O óleo de base usado na presente invenção pode convenientemente compreender misturas de um ou mais óleos minerais e/ou um ou mais óleos sintéticos.

Óleos minerais incluem óleos de petróleo líquidos e óleo lubrificante mineral tratado com solvente ou tratado com ácido do tipo parafínico, naftênico, ou parafínico/naftênico misto, que pode ser ainda refinado por processos de hidroacabamento ou desparafinação.

Óleos de base apropriadas para uso na composição de óleo lubrificante da presente invenção são os óleos de base de grupo I, grupo II ou grupo III, polialfaolefinas, óleos de base derivados de Fischer-Tropsch e misturas dos mesmos.

Por óleo de base "grupo I", óleo de base "grupo II" e óleo de base "grupo III" na presente invenção significam-se incluir os óleos de base de óleo lubrificante, de acordo com as definições de American Petroleum Institute (API) categorias I, II e III. Tais categorias API são definidas na publicação API 1509, 15a. edição, Apêndice E, abril de 2002.

Óleos de base derivados de Fischer-Tropsch apropriados que podem ser convenientemente usados como o óleo de base na composição de óleo lubrificante da presente invenção são os descritos, por exemplo, em EP 0 776 959,

EP 0 668 342, WO 97/21788, WO 00/15736, WO 00/14188, WO 00/14187, WO 00/14183, WO 00/14179, WO 00/08115, WO 99/41332, EP 1 029 029, WO 01/18156 e WO 01/57166.

Óleos sintéticos incluem óleos hidrocarbonetos como oligômeros de olefina (PAOs), ésteres de ácido dibásico, poliol ésteres, e refinado ceroso desparafinado. Óleos de base de hidrocarbonetos sintéticos vendidos pelo Grupo Shell sob a designação "XHVI" (marca registrada) podem ser convenientemente usados.

Efeitos da invenção

(1) Novos modificadores de atrito com base em Mo isentos de fósforo e enxofre foram obtidos.

(2) Os compostos desta invenção elevam o coeficiente de atrito e eles são apropriados para uso em caixas de cambio automático, como modificadores de atrito que controlam o atrito em uma embreagem de tipo úmido, por exemplo, para o estado ótimo. Ver figura 1.

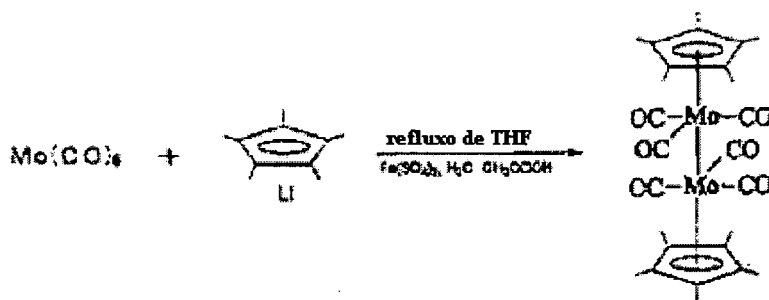
(3) Os compostos desta invenção são isentos de fósforo e de enxofre e eles podem prover aditivos com os quais não existem preocupações com relação ao fato de causarem corrosão de peças de metal.

Exemplos

A invenção é descrita abaixo por meio de um exemplo e um exemplo comparativo mas a invenção não é limitada de qualquer modo a estes exemplos.

Exemplo 1 (Exemplo comparativo 1)

A síntese de complexo de ciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila



Tetraidrofurano (THF, 45 ml) foi adicionado a 3,75 g (18,8 mmol) de pentametilciclopentadieno e, após ser resfriado a -78°C , 12,5 ml (18,8 mmol) de Bu-Li foram adicionados em gotas e pentametilciclopentadienil de lítio foi co-ordenado. Então 5 g (18,8 mmol) de molibdênio hexa-carbonila foram adicionados a este material e aquecidos sob refluxo durante 48 horas e, depois da reação estar completa, o licor mãe foi resfriado a 0°C . Separadamente, 3,2 g (18,8 mmol) de sulfato de ferro (II) foram adicionados a uma solução compreendendo uma mistura de 100 ml de água pura e 20 ml de ácido acético e a solução assim obtida foi adicionada em gotas ao licor mãe. A solução de cor vermelha obtida foi submetida à filtração por sucção, lavada e secada e o complexo de di (pentametil-ciclopentadienil) molibdênio hexa-carbonila foi obtido por recristalização. Rendimento 24%

O complexo de di (pentametilciclo-hexadienil) molibdênio hexa-carbonila obtido neste modo foi preparado em tal modo para prover um teor de Mo de 500 ppm em óleo de motor (ácido di-isononil adípico) (viscosidade a 100°C : $3,04\text{ mm}^2/\text{s}$) ao qual 5% de um agente dispersante (polialquileno poliimida de ácido alquenilsuccínico, nome comercial Infineum C9266) foram adicionados.

Além disso, o caso onde o complexo de di (pentametilciclo-hexadienil) molibdênio hexa-carbonila não tinha sido usado como acima mencionado foi usado como o exemplo comparativo 1. As duas composições são mostradas na tabela 7 abaixo.

Estes óleos de amostra foram submetidos a uma medida do coeficiente de atrito de 30 minutos e avaliados sob as condições mostradas na tabela 6 abaixo usando um aparelho de teste SRV (um aparelho de teste de movimento recíprocante do tipo de cilindro-sobre disco mostrado na figura 2) e os resultados são mostrados na figura 1. A peça de teste foi aço 52100.

Condições de Teste

Tabela 6

Condição	Parâmetro
Carga	400 N
Frequência	50 Hz
Amplitude	1,5 mm
Temperatura	100 °C
Tamanho da amostra	0,5 mm ³

Tabela 7

	Exemplo comparativo 1	Exemplo 1
Óleo de base	Óleo éster (ácido di-isononil adípico)	Óleo éster (ácido di-isononil adípico)
Modificador de atrito	não adicionado	Complexo de di (pentametilciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila)
Teor de Mo no óleo ppm	0	500
Polialquilenol poliimida de ácido alquenilsuccínico % em peso	5	5

No caso de exemplo 1, um coeficiente de atrito baixo quando comparado com o óleo de base sem adição (exemplo comparativo 1) como mostrado a partir de 1 minuto após o início do teste, como mostrado na figura 1, tornou evidente que o composto tem a função de um modificador de atrito. Isto é, a composição de um modificador de atrito desta invenção (exemplo 1) claramente demonstrou um coeficiente de atrito maior onde comparado com o caso onde ele não foi composto (exemplo comparativo 1).

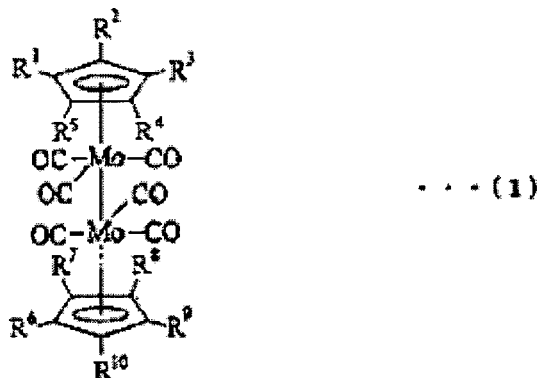
Figura 1 em um desenho que mostra como os óleos de amostra mudaram o coeficiente de atrito com a passagem de tempo.

Figura 2 é um esboço do desenho da operação do aparelho de teste de movimento recíprocante do tipo de cilindro-sobre disco.

REIVINDICAÇÕES

1. Complexo de ciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila, caracterizado pelo fato de ter a fórmula geral (1) abaixo:

Fórmula geral (1)



5 em que R¹ a R¹⁰ cada individualmente representa um grupo selecionado dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

2. Complexo de ciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R¹ a R¹⁰ acima mencionados são todos iguais.

10 3. Uso do complexo de ciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila como definido na reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de ser como um modificador de atrito.

15 4. Composição lubrificante, caracterizada pelo fato de compreender um óleo de base e o complexo de ciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila como definido na reivindicação 1 ou 2.

5. Método para melhorar as características de atrito de uma composição lubrificante, caracterizado pelo fato de ser por uso do complexo de ciclopentadienil molibdênio hexa-carbonila como definido na reivindicação 1 ou 2.

Fig.1

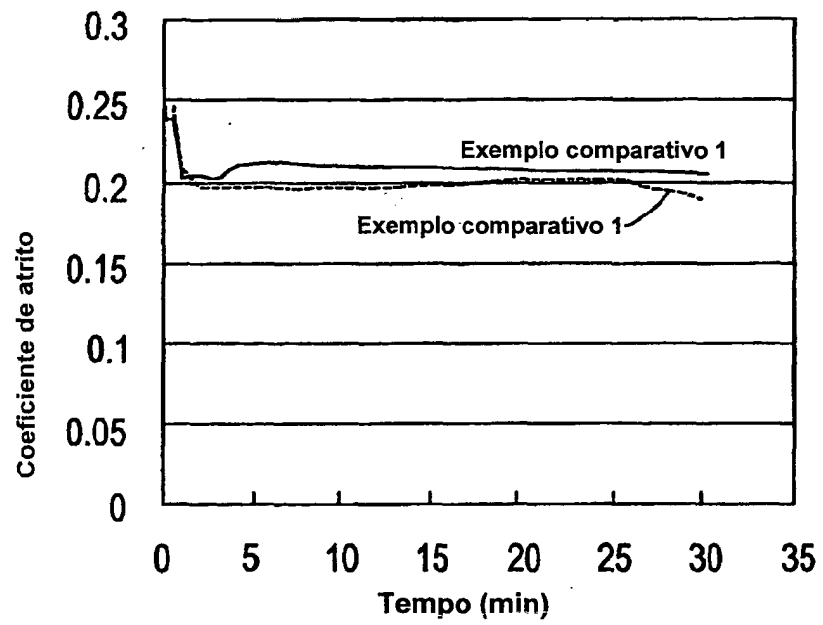


Fig.2

