



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109942430 B

(45) 授权公告日 2021.08.10

(21) 申请号 201910230232.9

(22) 申请日 2019.03.26

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109942430 A

(43) 申请公布日 2019.06.28

(73) 专利权人 宝鸡文理学院

地址 721013 陕西省宝鸡市高新区高新大道1号

(72) 发明人 凡明锦 胡承红 马琳 韩云燕
范晓丽 艾佳

(74) 专利代理机构 北京精金石知识产权代理有限公司 11470

代理人 强红刚

(51) Int. Cl.

C07C 69/76 (2006.01)

(续)

(56) 对比文件

JP H01238548 A, 1989.09.22

KR 10-2016-0082898 A, 2016.07.11

JP H01234488 A, 1989.09.19

US 2019048280 A1, 2019.02.14

CN 107033165 A, 2017.08.11

CN 106281599 A, 2017.01.04

CN 106381189 A, 2017.02.08

Jian Xie et al. Synthesis and

Exploration of Ladder-Structured Large Aromatic Dianhydrides as Organic Cathodes for Rechargeable Lithium-Ion Batteries.

《CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL》. 2017, 第12卷 (第8期), 第868-876页.

刘宵等. 新型萘四甲酸酯的合成及其光谱性质与液晶行为. 《应用化学》. 2008, 第25卷 (第8期), 第971-973页. (续)

审查员 万蜜

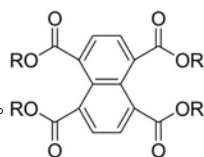
(54) 发明名称

萘四羧酸酯类化合物及其制备方法和作为润滑油的应用

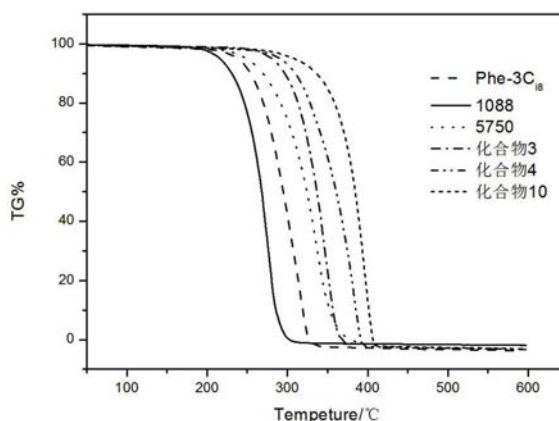
(57) 摘要

本发明提供了一种萘四羧酸酯类化合物及其制备方法和作为润滑油的应用, 该类化合物具有通式 (I) 所示的结构, 其中R选自C原子数为C₁~C₁₈烷基。本发明所提供的萘四羧酸酯润滑油与市售合成酯类润滑油相比, 由于四个极性羧基 (-COO-) 的强烈吸附作用和萘环的存在, 使得它们在摩擦过程中能够在金属摩擦副表面形成更牢固和有序的物理吸附保护膜, 因而具有更优异的减摩和抗磨性能。另外, 本发明所提供的萘四羧酸酯类润滑油的热稳定性更为理想, 热分解温

度最高可达379.4℃。



(I)



[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/58 (2006.01)

C07C 67/56 (2006.01)

C10M 105/36 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 30/08 (2006.01)

(56) 对比文件

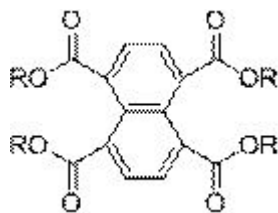
Jian Xie et al.Synthesis and

Exploration of Ladder-Structured Large Aromatic Dianhydrides as Organic Cathodes for Rechargeable Lithium-Ion Batteries.

《CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL》.2017,第12卷(第8期),第868-876页.

Ma, Yingjie et al.(o-Phenylene)naphthalene diimides: a pink fluorescent chromophore.《Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)》.2017,第53卷(第38期),第5310-5313页.

1. 一种萘四羧酸酯类化合物在制备润滑油中的应用, 所述萘四羧酸酯类化合物的结构式如下式 (I) 所示:



(I)

其中, R选自C原子数为 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基。

2. 根据权利要求1所述萘四羧酸酯类化合物在制备润滑油中的应用, 其特征在于, R选自C原子数为 $C_2 \sim C_{14}$ 烷基。

3. 根据权利要求2所述萘四羧酸酯类化合物在制备润滑油中的应用, 其特征在于, R选自C原子数为 $C_3 \sim C_9$ 烷基。

4. 根据权利要求3所述萘四羧酸酯类化合物在制备润滑油中的应用, 其特征在于, 该化合物选自如下的任意一种: 1,4,5,8-萘四羧酸四丙酯、1,4,5,8-萘四羧酸四丁酯、1,4,5,8-萘四羧酸四异丁酯、1,4,5,8-萘四羧酸四戊酯、1,4,5,8-萘四羧酸四异戊酯、1,4,5,8-萘四羧酸四己酯、1,4,5,8-萘四羧酸四庚酯、1,4,5,8-萘四羧酸四辛酯、1,4,5,8-萘四羧酸四异辛酯、1,4,5,8-萘四羧酸四壬酯。

萘四羧酸酯类化合物及其制备方法和作为润滑油的应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,具体而言,涉及一种合成润滑油,尤其涉及一种萘四羧酸酯类化合物及其制备方法和作为润滑油的应用。

背景技术

[0002] 随着现代工业的发展,人们的生产生活中润滑剂的需求量和消费量在不断增加,机械设备对于润滑剂的使用性能、使用寿命、毒性以及生物降解性等方面的要求也越来越高。传统的源于石油资源的矿物基润滑油已经很难满足现代机械设备在苛刻环境下的运行需求。此外,由于它们具有不可再生和环境污染等问题,也无法满足当今社会环保的需求。为满足现代化机械设备的应用需求,人们对润滑油的分子结构加以设计,并通过化学合成的手段进行了人工合成,进而产生了合成润滑油。

[0003] 合成润滑油的活性成分主要包括聚 α 烯烃、聚醚油、硅油、多烷基环戊烷、酯类油等。与矿物基润滑油相比,合成润滑油具有黏温性能好、挥发损失低、抗燃以及抗辐射效果好等多方面的优势。其中,酯类油是由有机酸(脂肪酸或芳香酸)和醇在催化剂的作用下,通过酯化反应脱水而得到的有机化合物。它们除具备常规合成润滑油所具备的性能优势外,还具有良好的生物降解性、低毒性等优点,是一类极具发展前景的新型环保型合成润滑油。目前,欧美发达国家的酯类油需求占据了全球市场的70%,而国内酯类润滑油的发展水平以及应用需求远落后于发达国家,因此开展高性能绿色环保型酯类润滑油的研究,对于拓宽国内酯类油的应用领域以及优化我国润滑油的产业结构具有重要意义。

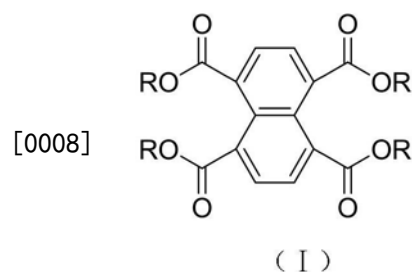
[0004] 基于此,本发明提供了一种萘四羧酸酯类润滑油,该润滑油与市售酯类润滑油相比,具有更高的热稳定性和更优异减摩抗磨性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种热稳定性高以及减摩抗磨性能良好的酯类润滑油。

[0006] 为了实现本发明的目的,发明人结合多年来对酯类润滑油的研究经验,并通过大量试验尝试和改进,最终获得了如下技术方案:

[0007] 一种萘四羧酸酯类化合物,该化合物的结构式如下式(I)所示:



[0009] 其中,R选自C原子数为 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基。

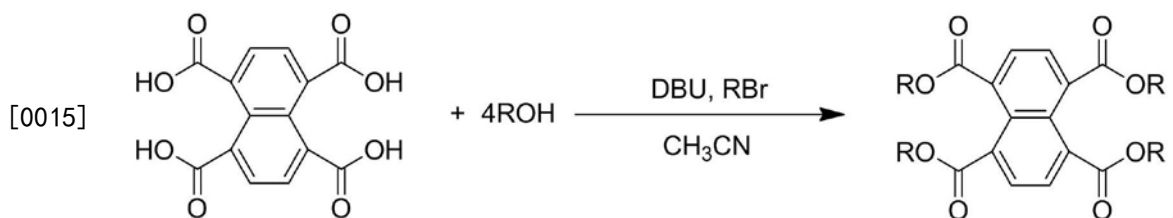
[0010] 进一步优选地,如上所述的萘四羧酸酯类化合物,其中R选自C原子数为 $C_2 \sim C_{14}$ 烷基。

[0011] 再进一步优选地,如上所述的萘四羧酸酯类化合物,其中R选自C原子数为 $C_3 \sim C_9$ 烷基。

[0012] 在本发明最优选的实施例中,如上所述的萘四羧酸酯类化合物,其选自如下的任一种:1,4,5,8-萘四羧酸四丙酯、1,4,5,8-萘四羧酸四丁酯、1,4,5,8-萘四羧酸四异丁酯、1,4,5,8-萘四羧酸四戊酯、1,4,5,8-萘四羧酸四异戊酯、1,4,5,8-萘四羧酸四己酯、1,4,5,8-萘四羧酸四庚酯、1,4,5,8-萘四羧酸四辛酯、1,4,5,8-萘四羧酸四异辛酯、1,4,5,8-萘四羧酸四壬酯。

[0013] 另外,由于上述化合物具有热稳定性高以及减摩抗磨性能良好的优点,适合作为润滑油使用。因此,本发明提供了一种萘四羧酸酯类润滑油,所述润滑油的活性成分选上述萘四羧酸酯类化合物中的任一种或两种以上的组合。

[0014] 最后,本发明还提供了一种上述萘四羧酸酯类化合物的制备方法,该方法以烷基醇,和萘四羧酸为反应物,以1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)为催化剂,以溴代烷烃为活化剂,以乙腈为带水剂,按照以下反应方程式回流反应合成目标产物:



[0016] 进一步优选地,如上所述的萘四羧酸酯类化合物的制备方法,其中的烷基醇、溴代烷烃和萘四羧酸的摩尔比为(5-10):(5-10):1,进一步优选烷基醇、溴代烷烃和萘四羧酸的摩尔比为8:8:1。

[0017] 进一步优选地,如上所述的萘四羧酸酯类化合物的制备方法,其中的DBU的用量为反应物总质量的8-12倍,进一步优选为10倍。

[0018] 进一步优选地,如上所述的萘四羧酸酯类化合物的制备方法,其中回流反应的温度为50-90℃,反应时间为4-18小时。进一步优选回流反应的温度为60-85℃,反应时间为6-12小时。

[0019] 进一步优选地,如上所述的萘四羧酸酯类化合物的制备方法,其中所述的回流反应结束后,将粗产物冷却至室温,然后用乙酸乙酯萃取,水洗,洗去催化剂,再用饱和氯化钠溶液洗后静置分出有机相,将有机相干燥,减压蒸馏除去过量的烷基醇和溴代烷烃,最后用柱层析分离的方法将产物进行纯化,得到高纯度产品。

[0020] 与现有技术相比,本发明萘四羧酸酯类化合物分子结构中包含四个极性羧基(-COO-)和一个萘环,在摩擦磨损实验过程中,由于萘环的大 π 键与四个羧基形成大的共轭体系,使得它们可以更有序和牢固地吸附在金属表面上形成稳定的润滑膜,从而达到减摩抗磨的效果。具体地,本发明具有如下优点和显著进步:

[0021] (1) 与市售合成酯类润滑油偏苯三酸三异辛酯(Phe-3C₁₈)、癸二酸二异辛酯(1088)、季戊四醇羧酸酯(5750)相比,本发明所提供的萘四羧酸酯类化合物热稳定性显著提高,热分解温度高达291-380℃。

[0022] (2) 与Phe-3C₁₈、1088、5750相比,本发明所提供的萘四羧酸酯类化合物在钢/钢摩擦副上具有更优异的减摩抗磨性能。

附图说明

[0023] 图1为对照样偏苯三酸三异辛酯 (Phe-3C₁₈)、癸二酸二异辛酯 (1088)、季戊四醇羧酸酯 (5750) 和化合物3、化合物4、化合物10的热失重曲线;

[0024] 图2为室温 (25℃) 下对照样偏苯三酸三异辛酯 (Phe-3C₁₈)、癸二酸二异辛酯 (1088)、季戊四醇羧酸酯 (5750) 和化合物3、化合物4、化合物10作为钢/钢摩擦副润滑剂的摩擦系数随时间的变化曲线 (a) 以及实验结束后下试样磨斑的磨损体积 (b);

[0025] 图3为高温 (100℃) 下对照样偏苯三酸三异辛酯 (Phe-3C₁₈)、癸二酸二异辛酯 (1088)、季戊四醇羧酸酯 (5750) 和化合物3、化合物4、化合物10作为钢/钢摩擦副润滑剂的摩擦系数随时间的变化曲线 (a) 以及实验结束后下试样磨斑的磨损体积 (b);

[0026] 图4为化合物3的核磁共振氢谱图 (¹H NMR);

[0027] 图5为化合物3的核磁共振碳谱图 (¹³C NMR);

[0028] 图6为化合物4的核磁共振氢谱图 (¹H NMR);

[0029] 图7为化合物4的核磁共振碳谱图 (¹³C NMR);

[0030] 图8为化合物10的核磁共振氢谱图 (¹H NMR);

[0031] 图9为化合物10的核磁共振碳谱图 (¹³C NMR)。

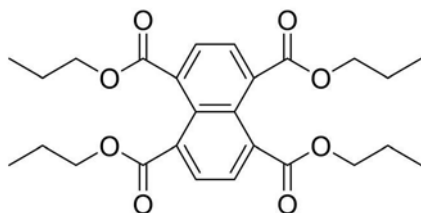
具体实施方式

[0032] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案并能予以实施,下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但所举实施例不作为对本发明保护范围的限定。

[0033] 实施例1: 萘四羧酸酯类化合物的制备

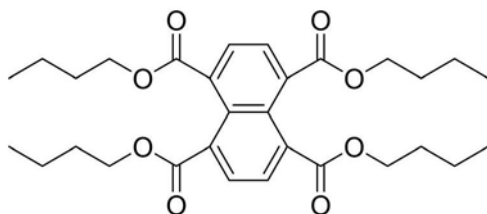
[0034] 在100mL圆底烧瓶中加入10mmol的1,4,5,8-萘四羧酸,80mmol烷基醇,80mmol 溴代烷烃和100mmol DBU。在圆底烧瓶上接上分水器和回流冷凝管,保持温度85℃ 反应6小时,反应结束后冷却至室温。将冷却后的粗产物倒入分液漏斗中,用乙酸乙酯 (50mL) 萃取,水洗3次,除去催化剂DBU。再用饱和氯化钠溶液 (50mL) 洗一次 后静置分出有机相,将有机相用无水硫酸钠干燥,得到的有机相经过减压蒸馏除去过量的烷基醇和溴代烷烃。最后用柱层析分离的方法分离纯化得到最终产品,利用核磁共振 波谱鉴定了产物结构,部分化合物列举如下:

[0035] 化合物1:



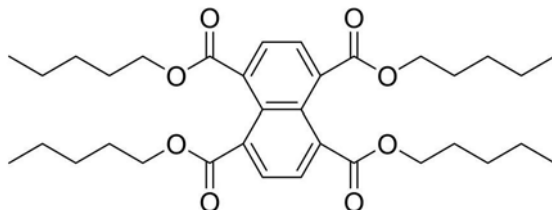
[0036] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm), 8.03 (s, 1H), 4.26 (t, 2H), 1.85-1.73 (m, 2H), 1.01 (t, 3H). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ (ppm), 168.1, 133.7, 129.6, 129.1, 67.4, 22.0, 10.5.

[0037] 化合物2:



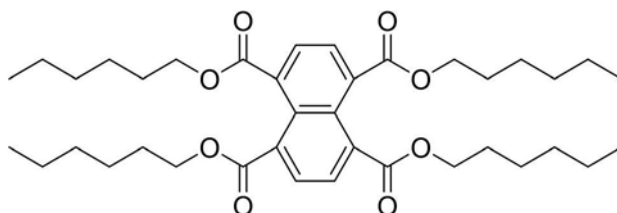
[0038] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 8.02 (s, 1H) , 4.31 (t, 2H) , 1.78-1.70 (m, 2H) , 1.50-1.40 (m, 2H) , 0.96 (t, 3H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.1, 133.7, 129.1, 129.0, 65.7, 30.7, 19.3, 13.9.

[0039] 化合物3:



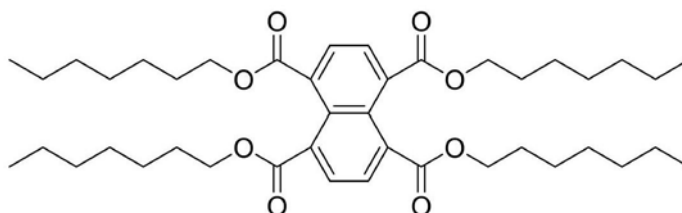
[0040] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 8.03 (s, 1H) , 4.29 (t, 2H) , 1.76 (P, 2H) , 1.45-1.31 (m, 4H) , 0.91 (t, 3H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.1, 133.7, 129.1, 129.0, 66.0, 28.3, 28.2, 22.5, 14.1.

[0041] 化合物4:



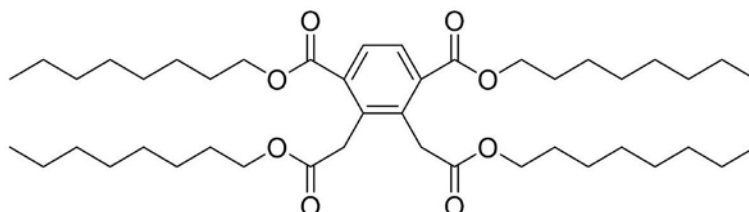
[0042] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 8.02 (s, 1H) , 4.29 (t, 2H) , 1.80-1.71 (m, 2H) , 1.46-1.27 (m, 6H) , 0.89 (dd, 3H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.1, 133.7, 129.1, 129.0, 66.0, 31.6, 28.6, 25.7, 22.6, 14.1.

[0043] 化合物5:



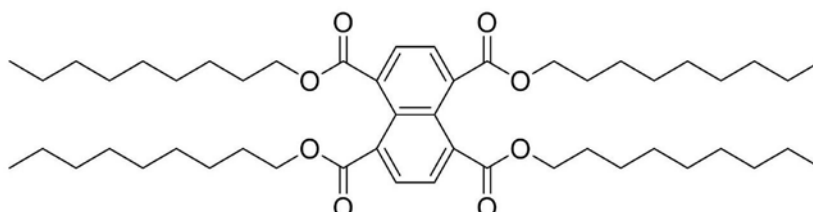
[0044] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 8.02 (s, 1H) , 4.29 (t, 2H) , 1.80-1.71 (m, 2H) , 1.46-1.23 (m, 8H) , 0.88 (t, 3H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.1, 133.7, 129.2, 129.0, 66.0, 31.8, 29.1, 28.7, 26.1, 22.7, 14.2.

[0045] 化合物6:

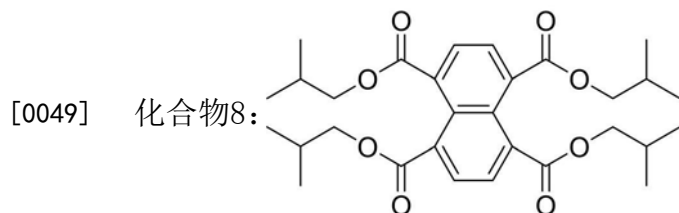


[0046] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 8.02 (s, 1H) , 4.29 (t, 2H) , 1.80-1.71 (m, 2H) , 1.46-1.20 (m, 12H) , 0.88 (t, 3H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.1, 133.7, 129.2, 129.1, 66.1, 31.91, 29.41, 29.31, 28.7, 26.1, 22.8, 14.2.

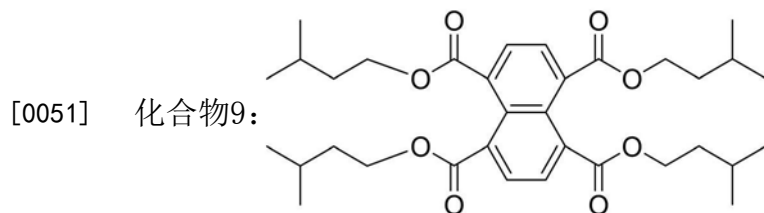
[0047] 化合物7:



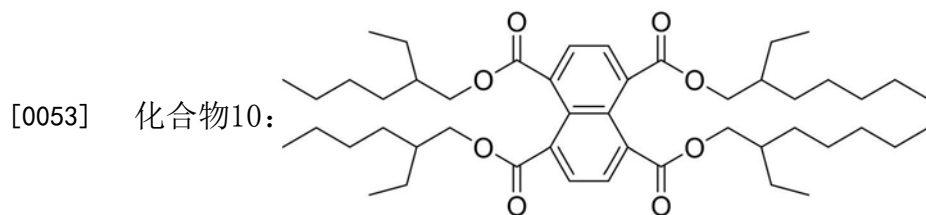
[0048] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 8.02 (s, 1H) , 4.29 (t, 2H) , 1.80-1.71 (m, 2H) , 1.46-1.21 (m, 13H) , 0.88 (t, 3H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.1, 133.7, 129.2, 129.1, 66.1, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 28.7, 26.2, 22.9, 14.3.



[0050] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 8.04 (s, 1H) , 4.09 (d, 2H) , 2.08 (m, 1H) , 1.02 (d, 6H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.1, 133.7, 129.2, 129.0, 27.9, 19.4.



[0052] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 8.01 (s, 1H) , 4.34 (t, 2H) , 1.76 (m, 1H) , 1.66 (q, 2H) , 1.01-0.92 (m, 6H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.1, 133.7, 129.1, 129.0, 64.6, 37.3, 25.3, 22.6.



[0054] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 7.9 (s, 1H) , 4.18-4.09 (m, 2H) , 1.64 (m, 1H) , 1.42-1.16 (m, 8H) , 0.88-0.75 (m, 6H) . ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) , 168.2, 133.8, 129.2, 128.8, 68.2, 38.9, 30.6, 29.1, 24.0, 23.1, 14.2, 11.1.

[0055] 实施例2: 萘四羧酸酯类化合物的性能评价

[0056] 为了评价萘四羧酸酯类化合物的各项物理化学性质以及摩擦学性能, 采用 (DSC/DTA-TG) STA449F3同步热分析仪测定了所发明的酯类润滑油的热稳定性; 采用SRV-V微振动摩擦磨损试验机测试了所提供的酯类润滑油的摩擦磨损性能, 并与 Phe- 3C_{18} 、1088、5750进行了比较。其中, SRV-V微振动摩擦磨损试验机的摩擦副接触方式为球-盘点接触, 测试条件为: 载荷100N, 温度25℃、100℃, 频率25Hz, 振幅 1mm, 实验时间30min; 试验上试球为Φ10mm的AISI52100钢球; 下试样为Φ24mm、厚度7.9mm的AISI52100钢块(硬度为850-870HV); 下试样的磨损体积由 BRUKER-NPFLEX三维光学轮廓仪测得。

[0057] 将Phe- 3C_{18} 、1088、5750与本发明所提供的萘四羧酸酯类化合物的热分解温度对比, 具体数据如表1所示。

[0058] 表1各类润滑油的物理化学性质对比

[0059]

润滑油	热分解温度(℃)	润滑油	热分解温度(℃)
Phe- 3C_{18}	266.2	化合物5	373.4

1088	259.6	化合物6	371.9
5750	289.1	化合物7	379.4
化合物1	291.1	化合物8	338.6
化合物2	323.1	化合物9	345.7
化合物3	330.1	化合物10	366.2
化合物4	364.6		

[0060] 将Phe-3C_{i8}、1088、5750与所本发明所提供的润滑油的平均摩擦系数和磨损体积对比,具体数据如表2所示。

[0061] 表2各类润滑油在常温/高温条件下的平均摩擦系数、平均磨损体积对比

[0062]

温度	润滑油	平均摩擦系数	平均磨损体积 /10 ⁻³ mm ³
25°C	Phe-3C _{i8}	0.090	0.0529
	1088	0.107	0.1120
	5750	0.099	0.1040

[0063]		化合物 1	0.088	0.0144
		化合物 2	0.089	0.0141
		化合物 3	0.090	0.0157
		化合物 4	0.089	0.0142
		化合物 5	0.091	0.0151
		化合物 6	0.090	0.0145
		化合物 7	0.090	0.0143
		化合物 8	0.100	0.0155
		化合物 9	0.104	0.0167
		化合物 10	0.101	0.0170
	100℃	Phe-3C ₁₈	0.120	0.2245
		1088	0.115	0.2646
		5750	0.118	0.2359
		化合物 1	0.086	0.0775
		化合物 2	0.091	0.0782
		化合物 3	0.086	0.0789
		化合物 4	0.088	0.0765
		化合物 5	0.092	0.0790
		化合物 6	0.088	0.0785
		化合物 7	0.090	0.0772
		化合物 8	0.105	0.0455
		化合物 9	0.101	0.0502
		化合物 10	0.089	0.0534

[0064] 从表1的测试结果可以看出,本发明所提供的合成酯类润滑油与参照样Phe-3C₁₈、1088、5750相比具有更高的热分解温度,说明它们的热稳定性能更好。而润滑油的热稳定性与其在使用过程中自身的消耗之间存在反比关系,良好的热稳定性在一定程度上延长了润滑油的使用寿命。

[0065] 从表2的测试结果可以看出,本发明所提供的合成酯类润滑油在常温条件下,化合物1至化合物7的减摩抗磨性能均优于1088,5750以及Phe-3C₁₈。而化合物8、9、10的减摩性能略差于Phe-3C₁₈和5750,但其抗磨性能优于这三种酯类润滑油。在高温条件下,本发明所提供的合成酯类润滑油与参照样Phe-3C₁₈、1088、5750相比具有更为优异的减摩抗磨性能。

这归因于分子结构中四个极性羧基 (-COO-) 的强烈吸附作用和萘环的存在。在摩擦磨损实验过程中,由于萘环的大 π 键与四个羧基形成大的共轭体系使得它们可以更有序和牢固地吸附在金属表面上形成稳定的润滑膜,从而达到减摩抗磨的效果。

[0066] 以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例,其保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换,均在本发明的保护范围之内,本发明的保护范围以权利要求书为准。

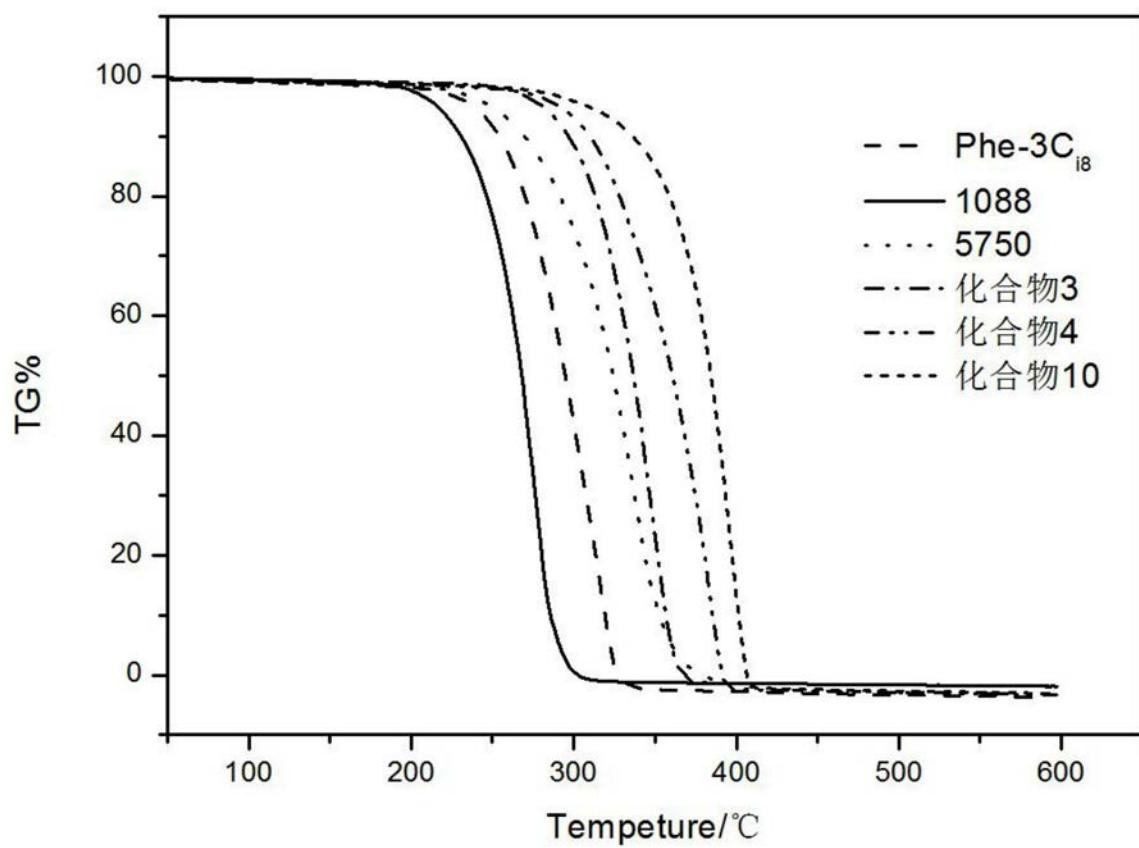


图1

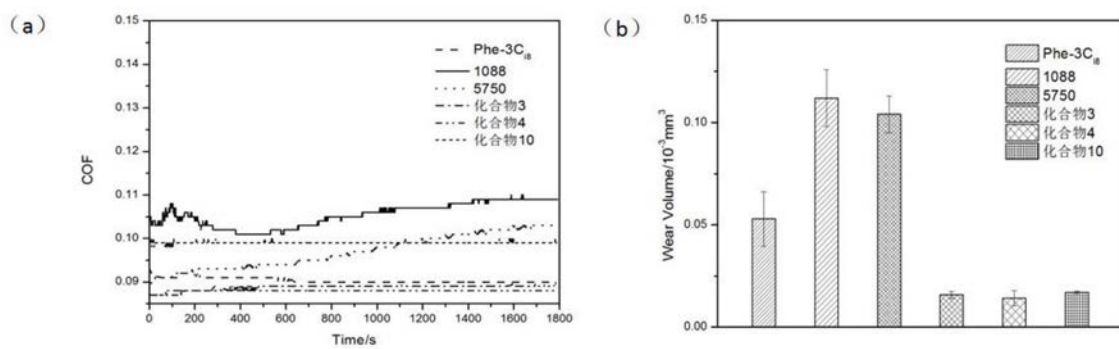


图2

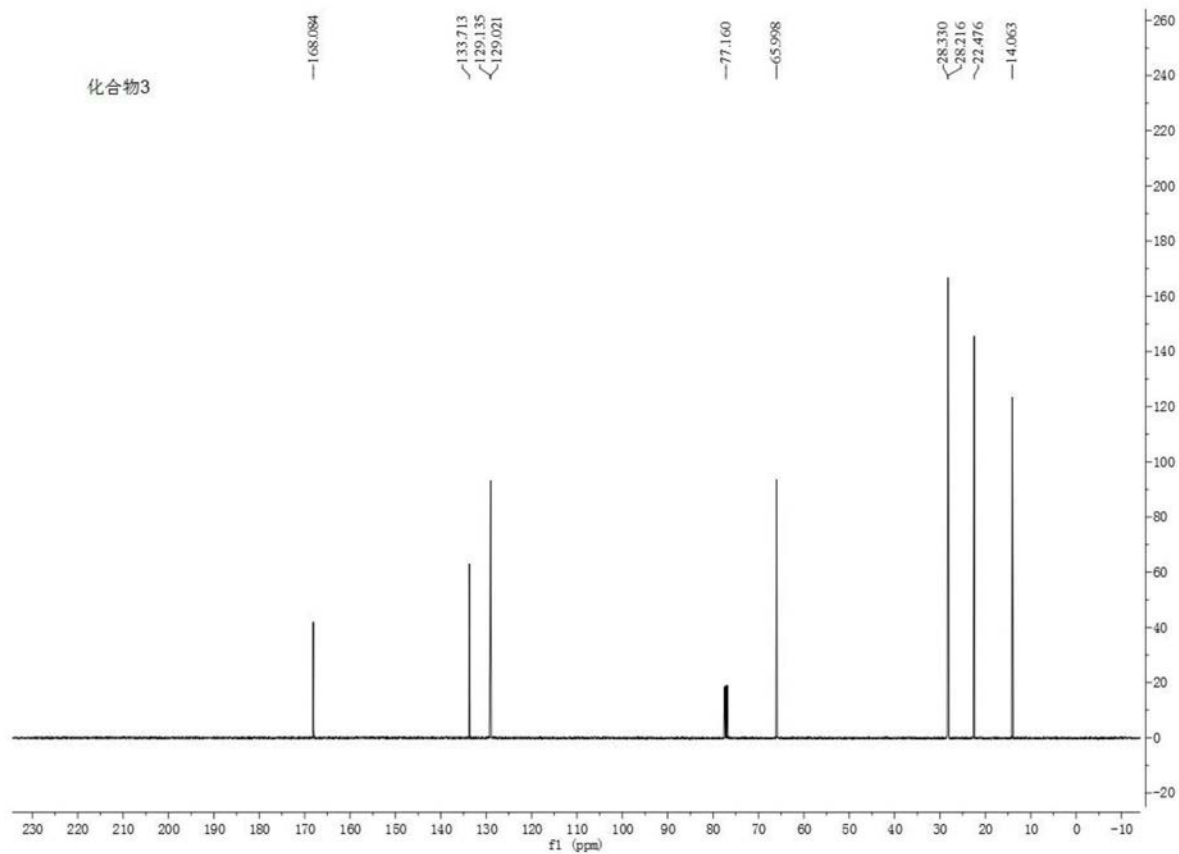


图5

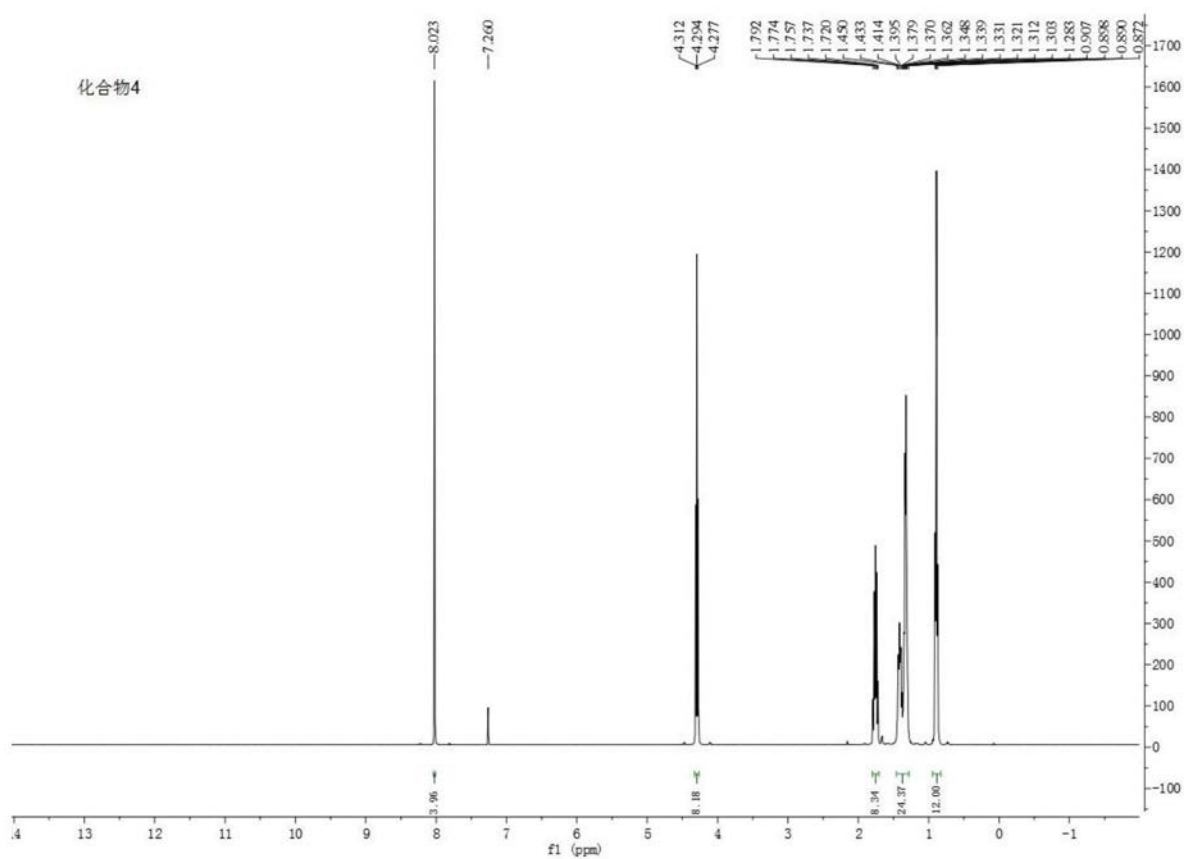


图6

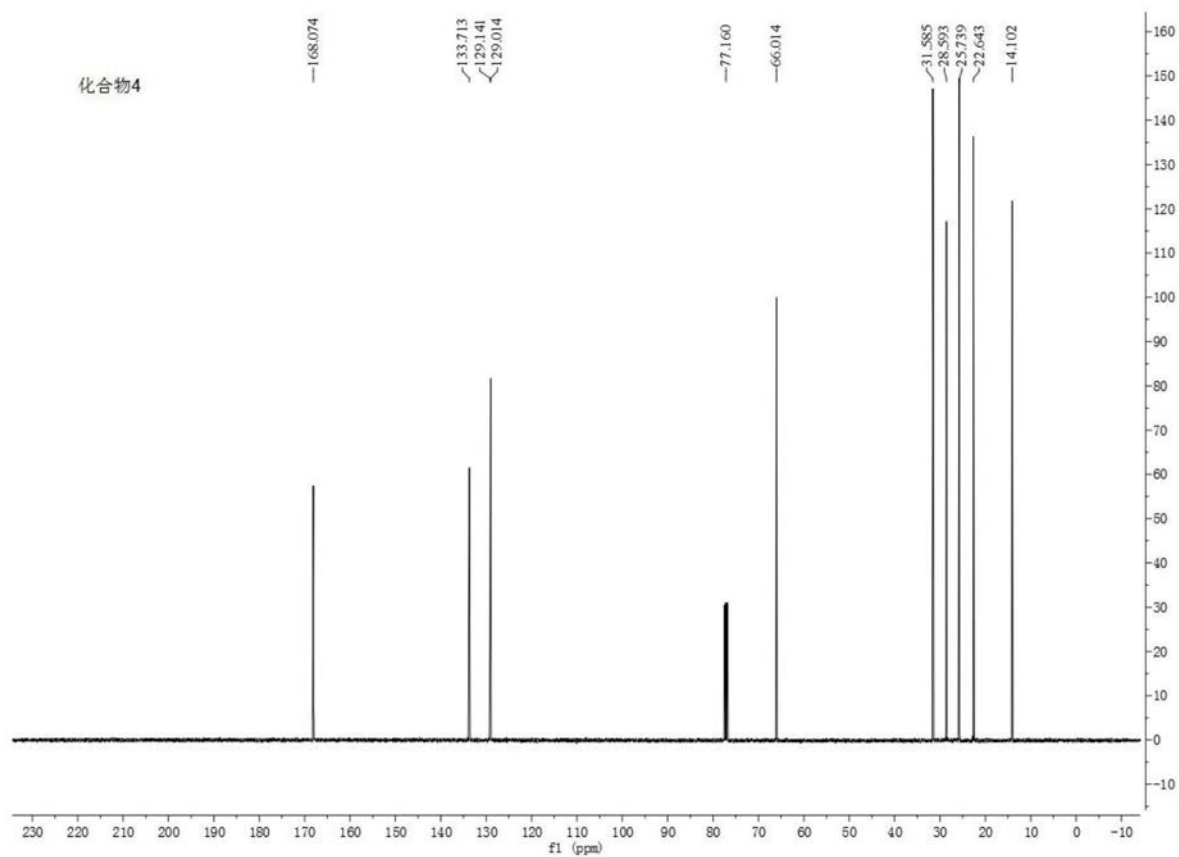


图7

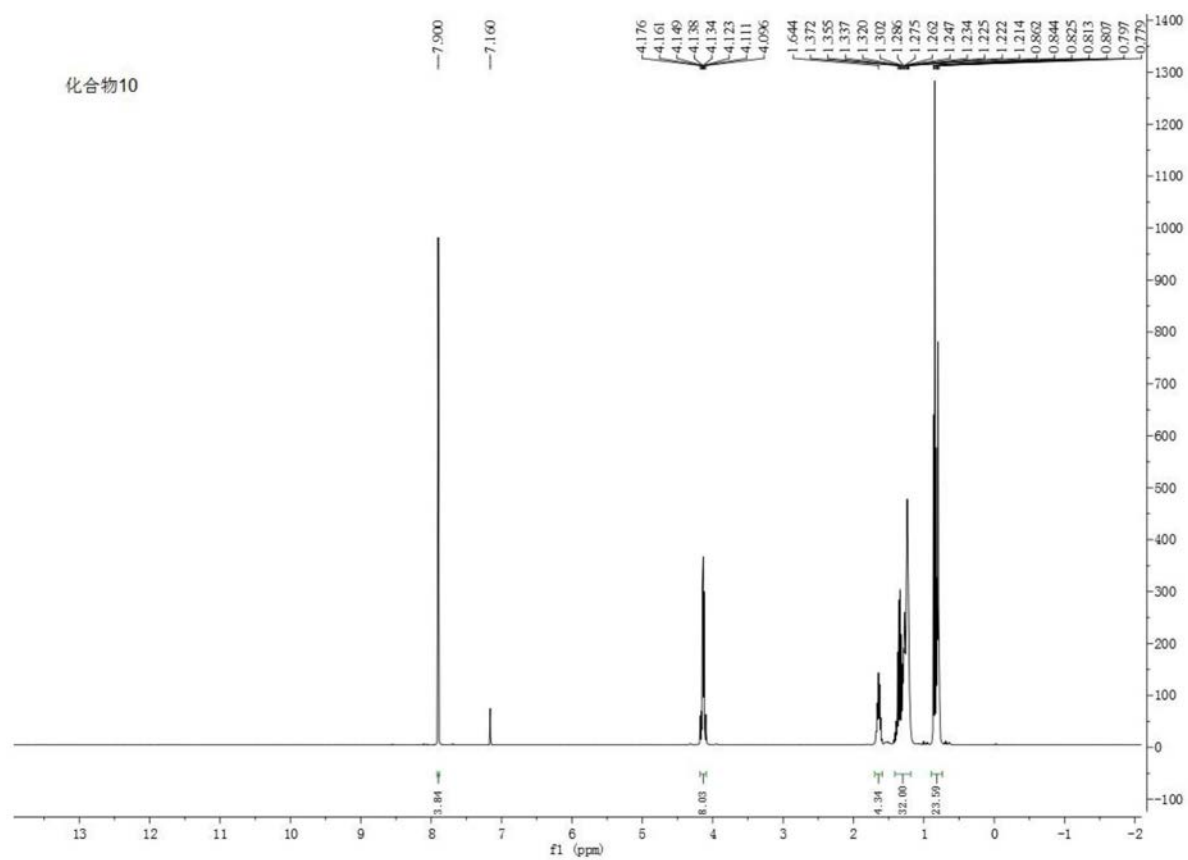


图8

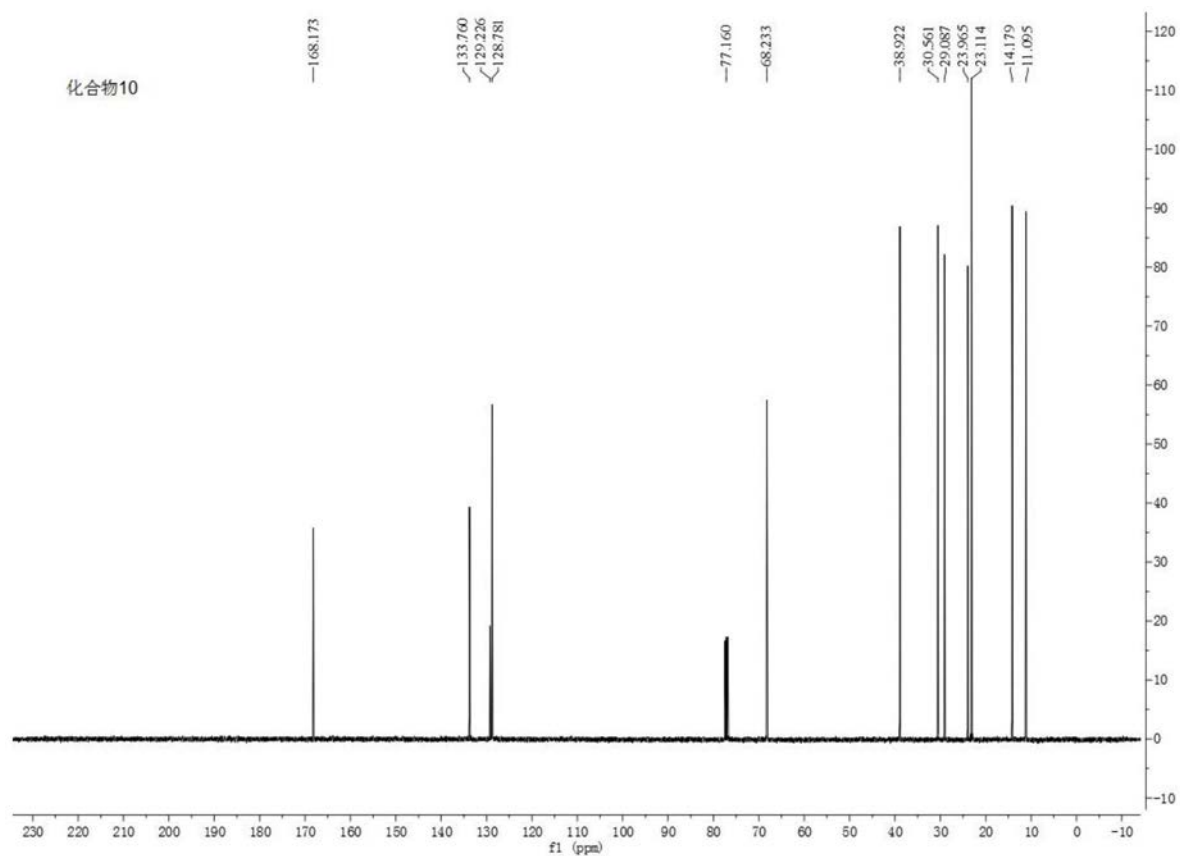


图9