

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510125519.3

[43] 公开日 2007年5月23日

[11] 公开号 CN 1966509A

[22] 申请日 2005.11.18

[21] 申请号 200510125519.3

[71] 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路
18号

[72] 发明人 刘维民 郭志光

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司
代理人 方晓佳

权利要求书1页 说明书7页

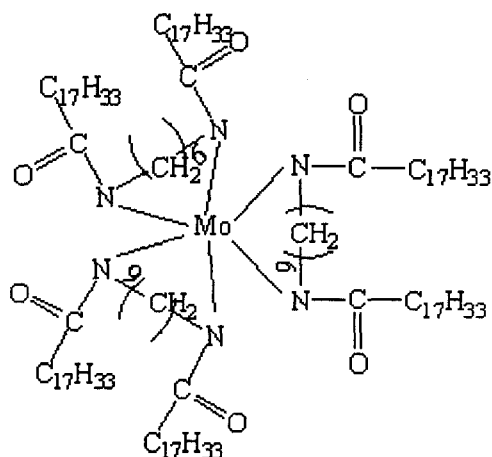
[54] 发明名称

一种有机钼配位化合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种有机钼配位化合物及其制备方法。化合物的化学名称为三(二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺)钼，分子量为1950。作为润滑添加剂具有较好的油溶性和对成品曲轴箱油和发动机油有低的变色趋势。同时本发明的化合物作为添加剂具有承载能力、润滑性能、高低温性能好的特点。无论在室温或高温、高低负荷下都具有优良的减摩和抗磨性能。该润滑油添加剂适用于多种摩擦副的润滑，如钢/钢、钢/铜、钢/铝、钢/陶瓷、陶瓷/陶瓷等。

1、一种有机钼配位化合物，其特征在于化合物的分子式如式（I），



(I)

化学名称为三（二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺）钼，分子量为 1950。

2、一种有机钼配位化合物 [三（二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺）钼]的制备方法，其特征在于该方法依次包括以下步骤：

A、以 9-顺式-18-碳烯酸和 6-己二胺，摩 擦 比 为 1：2，在 氮 气 气 氛 中， 150 ± 5 °C，搅 拌 下 进 行 脱 水 反 应 8-10 小 时；

B、以 甲 苯 或 水 为 带 水 剂，以 A 步 骤 的 反 应 产 物 和 三 氧 化 钼 的 摩 尔 比 为 1：3~5，氮 气 气 氛、 160 ± 5 °C，搅 拌 下 进 行 脱 水 反 应 6-8 小 时，得 到 最 终 目 的 产 物 三（二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺）钼。

一种有机钼配位化合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种有机钼配位化合物及其制备方法，它可以作为润滑油添加剂。

技术背景

随着汽车工业和航空航天工业的发展，人们对润滑油的要求愈来愈高，单纯从炼制工艺上提高油品的质量已不能满足高速、高载、高真空和高低温等苛刻条件下对摩擦配副润滑的要求。必须在润滑油中加入各种添加剂来提高油品的质量以满足摩擦配副运转的需要，因此润滑油质量的好坏取决于添加剂的质量和剂量。

已经知道：含钼的添加剂能够显著提高润滑油的各种性能。二硫化钼(MoS_2)作为优良的固体润滑剂和抗极压添加剂，在油脂中使用已有 50 多年的历史了，遗憾的是，其不溶于油脂，只能作为胶体悬浮液使用，这大大限制了 MoS_2 在润滑领域的使用。因此在 20 世纪 80 年代后期，美国、日本、前苏联和西欧等一些国家和地区加大了对油溶性有机钼化合物的研究。这些有机钼化合物能与基础润滑油、脂形成稳定的相体系，其中有噻茂钼、二巯基噻唑钼、烷基胺钼、二烷硫代磷酸钼、二烷硫代氨基甲酸钼等。通过加入钼而获益的润滑剂的例子是客车车用机油、重载柴油机油、天然气发动机油和机车用油。多年来含钼添加剂的使用已经证明：正确使用含钼的润滑油添加剂可以减少摩擦配副的磨损、提高润滑油的抗氧化能力，减少添加剂在润滑油中的沉淀和节油燃料等。专利文献中的许多实施例示出使用含钼的添加剂作为抗氧化剂、沉淀剂、抗磨剂和摩擦改进剂。下面列举一部分含钼的润滑剂的专利：

USP4889647	USP4692256	USP5137647	USP5840672
USP5814587	USP5143633	USP4812246	USP5658862
USP5458807	USP5665684	USP4360438	USP4705641
USP4832867	USP5412130	EP1138752	EP0447916

上述专利中描述了多种油溶性钼化合物及其制备方法。例如, Roman et al 在 USP4889647 中描述的脂油、二乙醇胺和钼源反应制备的钼化合物; Karol et al 在 USP5137647 中描述的有机酰胺钼的化合物, 如由脂肪酸和 2-(2-氨基乙基)氨基乙醇制备含钼的化合物, 在 USP5412130 中用 2, 4-杂原子取代的三氧化钼-3, 3-二氧杂环烷烃; Gallo et al 在 USP5143633 中描述的由胺、二胺、烷氧基化胺、二醇和多元醇制备出高碱性钼的化合物。

同时, 现有的有机钼技术受到许多问题的困扰, 使得有机钼添加剂在润滑领域的广泛应用受到限制。这些问题包括油溶性、腐蚀性、颜色及成本。

油溶性: 添加剂与基础润滑油的相容性的好坏直接影响添加剂的使用范围。虽然较 MoS₂ 相比, 有机钼化合物与基础油的相溶性大大提高, 但是从目前的专利文献和使用来看, 许多商购的用在润滑剂中的有机钼添加剂在成品润滑剂产品中具有有限的溶解度。为了使钼产品在润滑剂领域得到更广泛的使用, 本发明在成品润滑剂中以抗磨减摩剂的用量是可溶的。

腐蚀性: 在许多专利文献中出现的钼技术中含有硫、磷等元素。众所周知, 长期使用含有硫、磷等元素的添加剂会对摩擦副起腐蚀作用, 使用后的废油也对环境造成极大的污染; 同时添加剂中的磷元素也会使汽车尾气处理装置中的催化剂发生中毒而失效。因此, 现在高品质的润滑油添加剂发展的趋势是尽可能的降低成品油、曲轴箱润滑剂和发动机润滑剂中的硫、磷含量。由于这些趋势已经成为现实, 所以含硫、磷的润滑油添加剂将来更不需要。从结构式上可以看出本发明不含有硫、磷元素。

颜色: 在许多专利文献中出现的钼技术, 即使其以中等用量在曲轴箱润滑油中也能产生很重的颜色, 这种现象同样也会出现在汽车发动机润滑油中。因此不变色的钼源很重要, 因为颜色重对目的用户来说就意味着该油“用过了”, 从而对发动机不能起最大量的保护。传统上, 用 ASTM D 1500 色标测定全配方曲轴箱润滑油和发动机润滑油的颜色。可能有两类不能接受的颜色, 第一类色变导致 D 1500 色标上的黑色, 可接受的成品润滑剂变黑的程度取决于用户和使用领域; 一般说来, 等于和大于 5.0 的 D 1500 级别对于成品曲轴箱润滑油和发动机润滑油来说是不可能接受的。第二类变色在 D 1500 上没有“匹配”, 这些成品润滑油除了没有匹配外, 同样是非常黑的。某些用户会发现这些黑色的曲轴箱润滑油和

发动机润滑油是难以销售。本发明本身是浅黑色蜡状，如果以 1 wt % 添加到基础油中，对基础油的颜色改变不大。

成本：长期以来，钼就被看作是用在曲轴箱领域和发动机领域上较为昂贵的添加剂，其成本过高也限制了其在汽车工业中广泛使用。成本过高的部分原因是，添加剂中许多商购的钼产品只有少量是大于 3 wt % 的钼。现在需要用较低的成本原料制备出较高钼含量的产品。

上述问题的出现就意味着，现在需要的钼添加剂要有高的钼含量、无硫磷等元素、好的油溶性、对基础油尽量不改变其颜色和成本较低。本发明的不含硫、磷有机钼配位化合物具有上述优点，又没有与传统钼添加剂相关的问题。

一方面本发明涉及有较好的油溶性和对成品曲轴箱油和发动机油有低的变色趋势的不含硫、磷的有机钼配位化合物。这种钼添加剂包括长链二酰胺和钼源的反应产物。

另一方面，本发明涉及通过向基础润滑油中添加本发明的不含硫、磷的新型有机钼配位化合物添加剂而改善基础油的抗氧化性能和摩擦学性能的方法。

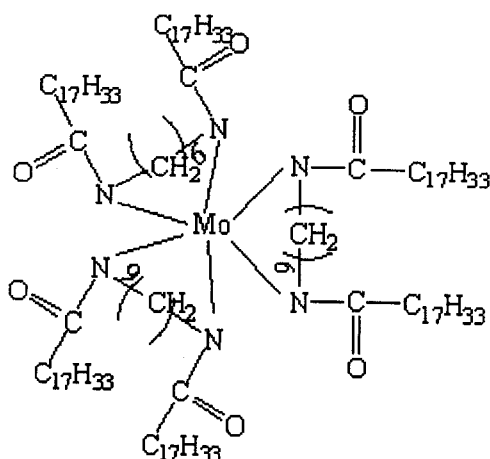
发明内容

本发明的目的在于提供一种有机钼配位化合物，同时考察了其作为润滑添加剂添加到液体石蜡中的摩擦学性能。

本发明的又一个目的在于提供一种有机钼配位化合物的制备方法。

本发明的有机钼配位化合物包括长链二酰胺和钼源的反应产物。作为润滑油添加剂用于汽车发动机润滑、各种曲轴箱领域润滑和苛刻条件下各种摩擦副的润滑。

一种有机钼配位化合物，其特征在于化合物的分子式如式 (I)，



(I)

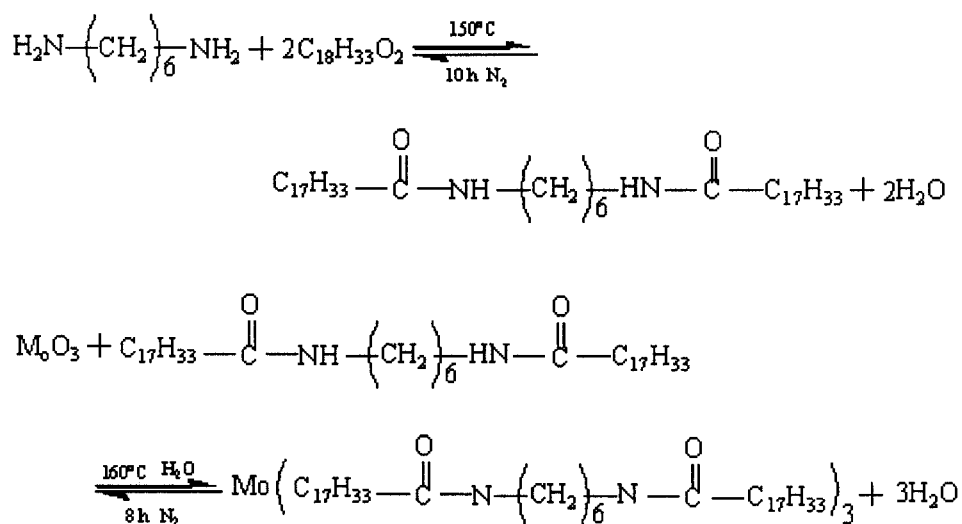
化学名称为三(二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺)钼, 分子量为 1950。

一种有机钼配位化合物 [三(二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺)钼]的制备方法, 其特征在于该方法依次包括以下步骤:

A、以 9-顺式-18-碳烯酸和 6-己二胺, 摩擦比为 1: 2, 在氮气气氛中, 150±5 °C, 搅拌下进行脱水反应 8-10 小时;

B、以甲苯或水为带水剂, 以 A 步骤的反应产物和三氧化钼的摩尔比为 1: 3~5, 氮气气氛、160±5 °C, 搅拌下进行脱水反应 6-8 小时, 得到最终目的产物三(二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺)钼。

本发明的制备方法的具体的方程式如下,



本发明所涉及的化合物的制备方法方法, 其收率为 65~80 %。表 1 列举了最终产物-三(二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺)钼的物理性能:

表 1 三(二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺)钼的物理性能

物理状态	运动粘度 (cSt)		粘度 指数	倾点 (°C)	闪点 (°C)	蒸发损失 (wt%) ²
	100°C	40°C				
浅黑色蜡状	3.35	20.09	169	28	435	0.3

化合物作为润滑油添加剂, 基础油可选自于任意的合成油、天然油或其混合物, 这些油通常是用于点火式或压燃式内燃机, 如天然气发动机、汽车、卡车发动机、轮船和铁路柴油机的曲轴箱润滑油。合成基础油包括二羧酸、聚二醇、聚丁烯、聚 a 烯烃的烷基酯和聚硅油。天然基础油包括石蜡基类、环烷基类和不饱

和脂肪酸。

本发明研究不含硫磷的新型有机钼配位化合物的摩擦学性能时,选用的基础油是石蜡,本发明的润滑添加剂的添加量为 1wt %。

本发明所述润滑剂的摩擦学性能采用 Optimol SRV 型摩擦磨损试验机评价,润滑介质分别为石蜡和 1%MCC+石蜡。摩擦副的接触形式为球-面接触,选用频率为 25Hz,振幅为 1mm,试验时间为 60min,试验温度为室温。上试样为直径 10mm 的 GCr15 (SAE52100) 钢球,下试样为 45#钢盘。

表 2、钢 / 钢摩擦副在石蜡和本发明不含硫、磷新型有机钼配位化合物 1wt%+石蜡润滑下的摩擦系数对比

	100N	150N	200N	300N
石蜡	0.20	0.45	>1	
1wt%MCC+石蜡	0.07		0.15	0.11

注: SRV 为微动摩擦磨损试验机。试验条件: 频率 25 Hz, 振幅 1 mm, 室温。

表 2 中的结果清楚的示出本发明的不含硫、磷有机钼配位化合物在钢/钢摩擦副中的良好的润滑效果。证据是与没有钼的润滑剂相比,其摩擦系数急剧下降。

表 3 中的结果清楚的示出本发明的不含硫、磷有机钼配位化合物在钢/钢摩擦副中的良好的减磨效果。证据是与没有钼的润滑剂相比,其摩擦副的磨损体积急剧下降。

表 3、钢 / 钢摩擦副在石蜡和本发明不含硫、磷新型有机钼配位化合物 1wt%+石蜡润滑下的磨损对比

	100N	150N	200N	300N
磨损体积 ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3$)(Paraffin)	47.5	>100		
磨损体积 ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3$)(1%MCC+Paraffin)	2.67		5.80	9.74

另外本发明在 SRV 上考察了不含硫、磷有机钼配位化合物的润滑添加剂 (MCC) 在不同温度下的摩擦学性能,摩擦副的接触形式为球-面接触,选用频率为 25Hz,振幅为 1mm,试验时间为 60min,试验载荷为 100N。上试样为直径 10mm 的 GCr15 (SAE52100) 钢球,下试样为 GCr15 (SAE52100) 钢盘。

表 4、钢 / 钢摩擦副在石蜡和本发明不含硫、磷新型有机钼配位化合物 1wt%+石蜡润滑时不同温度下摩擦

	系数对比		
	20℃	50℃	100℃
石蜡 (载荷为 100N)	0.12	0.14	0.18
1wt%MCC+石蜡 (载荷为 100N)	0.09	0.09	0.09

表 4 中的结果清楚的示出本发明的不含硫、磷有机钼配位化合物在钢/钢摩擦副中良好的温度适应性。证据是与没有钼的润滑剂相比，其摩擦副的摩擦系数随着温度的变化基本保持不变，且数值较小。

表 5 几种摩擦副在石蜡和本发明不含硫、磷新型有机钼配位化合物 1wt%+石蜡润滑下摩擦系数对比

摩擦副	摩擦系数	
	1wt%MCC+石蜡	石蜡
球/盘		
钢/钢	0.078	0.15
钢/铝	0.05	0.183
钢/铜	0.05	0.162
钢/陶瓷	0.080	0.100
陶瓷/陶瓷	0.073	0.105

注：SRV 为微动摩擦磨损试验机。试验条件：频率 25 Hz，振幅 1 mm，负荷 50 N，室温。

表 5 中的结果清楚的示出本发明的不含硫、磷有机钼配位化合物在钢/钢摩擦副中良好的摩擦副适应性。证据是与没有钼的润滑剂相比，其摩擦副的摩擦系数在不同种类的摩擦副中都呈现较小的摩擦系数。

本发明所述的润滑剂具有优异的承载能力、润滑性能、高低温性能。适用于多种摩擦副的润滑，如钢/钢、钢/铜、钢/铝、钢/陶瓷、陶瓷/陶瓷等。

具体实施方式：

实施例 1

在装有内插式温度计、分水器、回流冷凝管、氮气导管和电磁搅拌的三口瓶中加入 1 mol 1,6-己二胺、2 mol 顺式-9-十八碳烯酸混合，通氮气搅拌 10 min，升温至 150 °C (约 20 min)，以甲苯为带水剂，回流反应 8-10 h。再向其中加入 0.5 mol 三氧化钼，升温至 160 °C，在 N₂ 的保护下回流反应 6-8 h，反应混合物冷却后，过滤，再减压蒸馏，得到不含硫、磷的有机钼配位化合物—三(二-9-十八碳烯-1、6-己二酰胺)钼 (MCC)。收率 72 wt %。

实施例 2

三口反应烧瓶装备有磁力搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气入口。干燥的氮气通过入口流入反应器并通过冷凝回流器流出反应器。向三口反应烧瓶中加入 1 mol 1, 6-己二胺，通氮气搅拌加热到约 100 °C，保持反应温度是 100 °C 的同时向烧瓶中缓慢加入 2 mol 顺式-9-十八碳烯酸，升温至 150 °C 加热 2 h，在 2 h 时间内加入甲苯，并用共沸蒸馏法利用分水器除去生成的水。反应物冷却到 85 ± 3°C，加入 0.5 mol 三氧化钼。剧烈搅拌反应物使之到达回流温度。在 2 小时时间内共沸除去水。反应混合物冷却后，过滤，再减压蒸馏，得到不含硫、磷的有机钼配位化合物—三(二-9-十八碳烯-1, 6-己二酰胺)钼 (MCC)。收率 65 wt %。