



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

(21) PI 0807052-0 A2



(22) Data de Depósito: 01/02/2008
(43) Data da Publicação: 15/04/2014
(RPI 2258)

(51) *Int.Cl.*:
C07F 11/00
C10M 125/00

(54) Título: COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE,
COMPLEXO RETICULADO DE DICIDLOPENTADIENIL
MOLIBDÊNIO, USO DO MESMO, E, MÉTODO PARA
MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DE ATRITO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 01/02/2007 JP 2007-023479

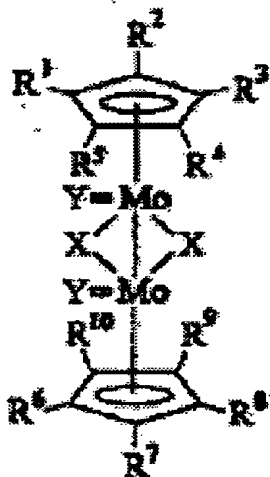
(73) Titular(es): Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

(72) Inventor(es): Eiji Nagatomi, NORIAKI SHINODA, Yoshihiko
Aihara

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008051258 de
01/02/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/092946de
07/08/2008



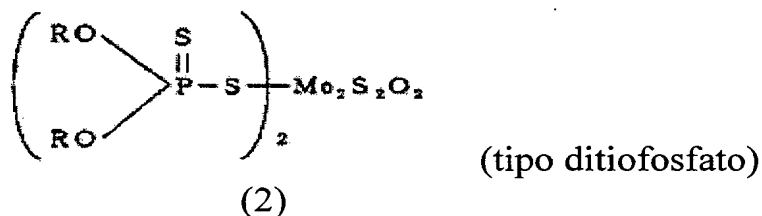
“COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, COMPLEXO RETICULADO DE DICICLOPENTADIENIL MOLIBDÊNIO, USO DO MESMO, E, MÉTODO PARA MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DE ATRITO”

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

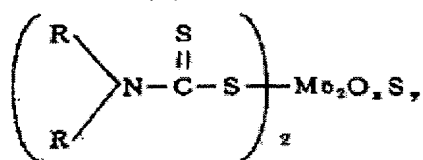
Modificadores de atrito (agentes de ajuste do atrito) são usados para ajustar as características de atrito de um lubrificante a um nível apropriado. Modificadores de atrito que reduzem o atrito são usados em
10 composições lubrificantes como óleos para engrenagem e óleos para motor tendo em vista reduzir 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 de tipo úmido de uma caixa de câmbio automática. Muitos tipos de tais
15 modificadores de atrito foram propostos.

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

Fórmula (2)



Fórmula (3)



(tipo ditiocarbamato) (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.)

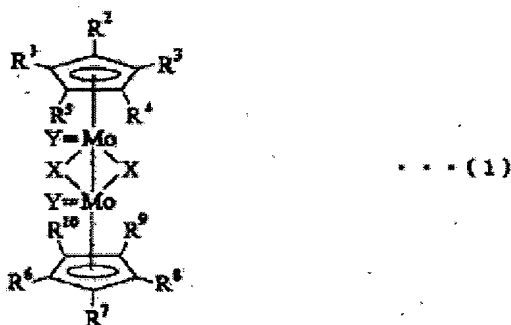
5 Além disso, compostos em que o molibdênio elementar é incluído duas vezes em uma molécula foram descritos na patente japonesa No. 3495764, pedido examinado de patente japonesa 45-24562, pedido não examinado de patente japonesa acessível ao público 52-19629, pedido não examinado de patente japonesa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

Um problema com o envenenamento do catalisador no aparelho que é usado para limpar o gás do escape surge quando os compostos que contêm fósforo na molécula, como mostrado na fórmula geral (2) acima mencionada, são adicionados aos óleos do motor e ocorre uma demanda para
15 compostos que são isentos de fósforo.

Um objeto da presente invenção consiste em prover compostos novos que são utilizáveis como aditivos lubrificantes e outros que não contêm fósforo, que reduzem o coeficiente de atrito e controlam o atrito de uma embreagem de tipo úmido, por exemplo, otimamente, e modificadores de
20 atrito compreendendo referidos compostos.

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

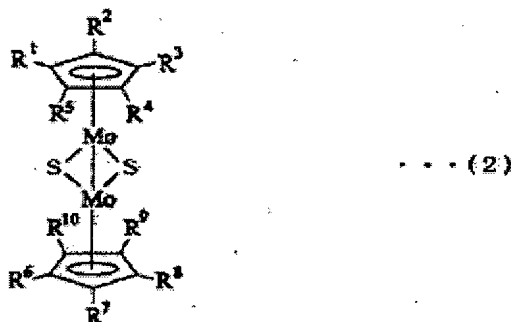
Para este fim, a presente invenção provê complexos reticulados de dicitlopentadienil molibdênio tendo a fórmula geral (1) abaixo.



Nesta fórmula, X é o oxigênio elementar ou o enxofre elementar, Y é o oxigênio elementar ou Y está ausente, e R¹ a R¹⁰ são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

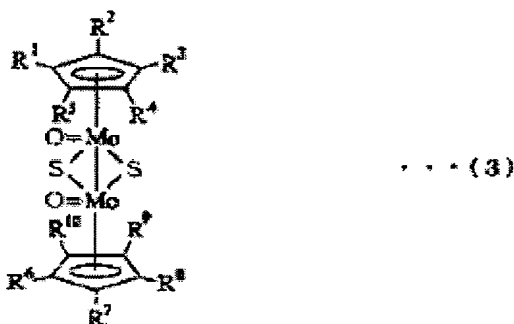
5 De acordo com uma forma de realização preferida, os complexos reticulados de dicitopentadienil molibdênio de fórmula geral (1) podem ser representados por fórmula geral (2) que é indicada abaixo.

Fórmula geral (2)



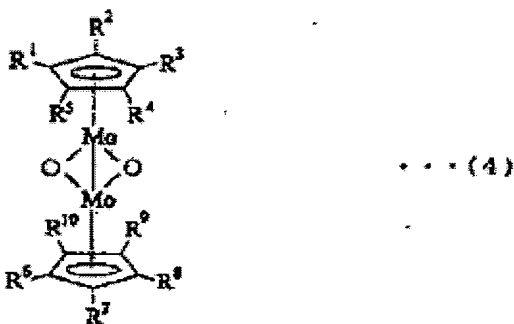
10 Nesta fórmula R¹ a R¹⁰ são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

De acordo com uma forma de realização preferida os complexos reticulados de dicitopentadienil molibdênio de fórmula geral (1) podem ser representados por fórmula geral (3) que é indicado abaixo.

Fórmula geral (3)

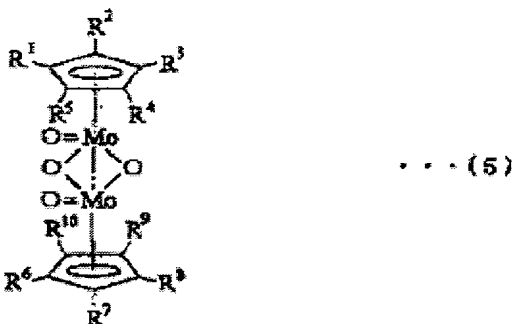
Nesta fórmula R^1 a R^{10} são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

De acordo com uma forma de realização preferida os complexos reticulados de dicitlopentadienil molibdênio de fórmula geral (1) podem ser representados por fórmula geral (4) que é indicada abaixo.

Fórmula geral (4)

Nesta fórmula R^1 a R^{10} são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

De acordo com uma forma de realização preferida os complexos reticulados de dicitlopentadienil molibdênio de fórmula geral (1) podem ser representados por fórmula geral (5) que é indicada abaixo.

Fórmula geral (5)

Nesta fórmula R^1 a R^{10} são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

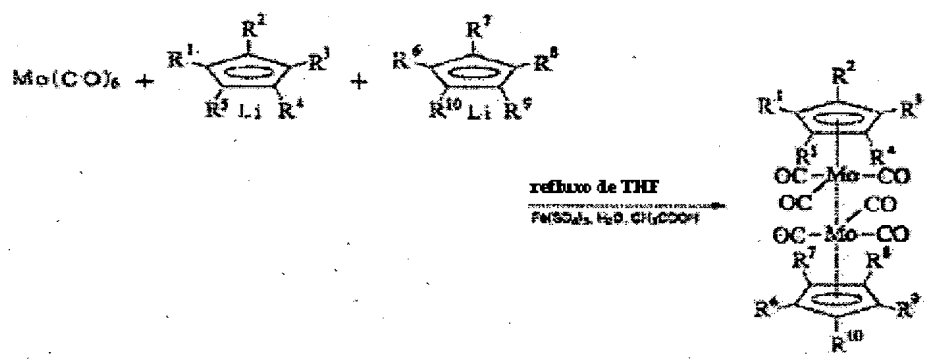
Ainda a presente invenção provê o uso dos complexos reticulados de dicitlopentadienil molibdênio como modificadores de atrito.

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

Os compostos desta invenção podem ser produzidos, por exemplo, usando o método indicado abaixo.

Primeiro processo

10 Síntese da matéria prima do intermediário de síntese complexo de dicitlopentadienil molibdênio hexa-carbonila



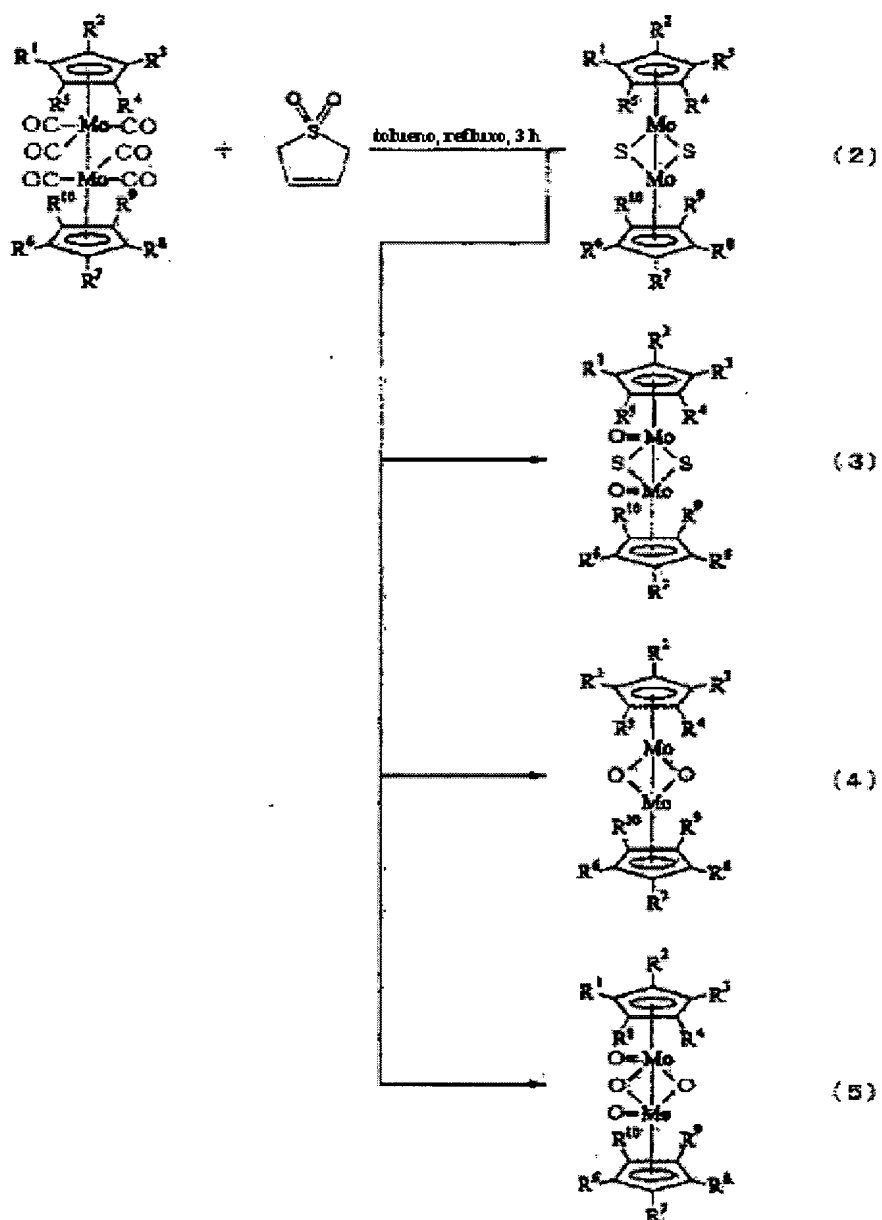
Nestas fórmulas R^1 a R^{10} têm o mesmo significado como acima.

Segundo processo

Síntese do complexo reticulado de dicitlopentadienil molibdênio

15 O complexo de di (ciclopentadienil) μ -tioxomolibdênio de fórmula geral (2), o complexo de di (ciclopentadienil) μ -tioxodioxomolibdênio de fórmula geral (3), o complexo de di (ciclopentadienil) μ -oxomolibdênio de fórmula geral (4) e o complexo de di (ciclopentadienil) μ -oxodioxomolibdênio de fórmula geral (5) são produzidos

20 simultaneamente de acordo com a equação de reação indicada abaixo.



Hidrogênio, o grupo metila e o grupo etila podem ser citados para os R¹ a R¹⁰ acima mencionados, e os compostos com combinações como as mostradas nas tabelas 1 a 18 abaixo podem ser citados.

Tabela 1

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	I	O	I	O	I	O	I
R ¹	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ²	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁴	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁵	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁶	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁷	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁸	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁹	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ¹⁰	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Tabela 2

[illegible]

Tabela 3

Composto	17	18	19	20	21	22	23	24
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	—	O	—	O	—	O	—
R ¹	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ²	H	H	H	H	H	H	H	H
R ³	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁷	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁸	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ¹⁰	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H

Tabela 4

Composto	25	26	27	28	29	30	31	32
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	I	O	I	O	I	O	I
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ²	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ³	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁷	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁸	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁹	H	H	H	H	H	H	H	H
R ¹⁰	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 5

Composto	33	34	35	36	37	38	39	40
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ²	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁴	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁷	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁸	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁹	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ¹⁰	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 6

Composto	41	42	43	44	45	46	47	48
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁴	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁸	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ¹⁰	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 7

Composto	49	50	51	52	53	54	55	56
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	—	O	—	O	—	O	—
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
R ³	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
R ⁸	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁹	H	H	H	H	H	H	H	H
R ¹⁰	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 8

Composto	57	58	59	60	61	62	63	64
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ³	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
R ⁴	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁸	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
R ⁹	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ¹⁰	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 9

Composto	65	66	67	68	69	70	71	72
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁴	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁵	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁸	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ¹⁰	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Tabela 12

Composto	88	90	91	92	93	94	95	96
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
R ⁴	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
R ⁵	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁸	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
R ⁹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
R ¹⁰	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H

Tabela 13

Composto	97	98	99	100	101	102	103	104
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁸	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁹	H	H	H	H	H	H	H	H
R ¹⁰	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 14

Composto	105	106	107	108	109	110	111	112
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁴	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁸	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ¹⁰	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Tabela 15

Composto	113	114	115	116	117	118	119	120
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁸	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁹	H	H	H	H	H	H	H	H
R ¹⁰	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 16

Composto	121	122	123	124	125	126	127	128
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	I	O	I	O	I	O	I
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ³	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁴	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁵	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁸	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁹	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ¹⁰	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H

Tabela 17

Composto	129	130	131	132	133	134	135	136
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ³	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁴	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁵	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
R ⁸	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ¹⁰	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Tabela 18

Composto	137	138	139	140	141	142	143	144
X	S	S	O	O	S	S	O	O
Y	O	-	O	-	O	-	O	-
R ¹	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ²	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ³	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁴	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁵	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁶	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁷	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ⁸	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ⁹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ¹⁰	H	H	H	H	H	H	H	H

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 compostos 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 base ou graxa usados 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 base" significa também incluir uma carga de base de graxa.

O óleo base usado na presente invenção pode compreender convenientemente 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 e/ou desparafinação.

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

Por óleo base "grupo I", óleo base "grupo II" e óleo base "grupo III" na presente invenção significa-se incluir os óleos 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 base derivados de Fischer-Tropsch apropriados que podem ser convenientemente usados como o óleo base na composição de óleo

lubrificante da presente invenção são os como, por exemplo, descritos 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.

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

10 Efeitos da invenção

(1) Modificadores de atrito com base em Mo isentos de fósforo novos foram obtidos.

(2) Os compostos desta invenção exibem um coeficiente de atrito baixo e eles podem ser usados em particular como modificadores de
15 atrito para vários tipos de óleos lubrificantes para motores economizadores de energia..

(3) Os compostos desta invenção são especialmente apropriados para uso como modificadores de atrito para óleos para motores economizadores de energia porque eles são isentos de fósforo.

20 (4) Não ocorre dano ao catalisador (remoção de NOx) que estão alojados no aparelho de limpeza do gás de escape do automóvel.

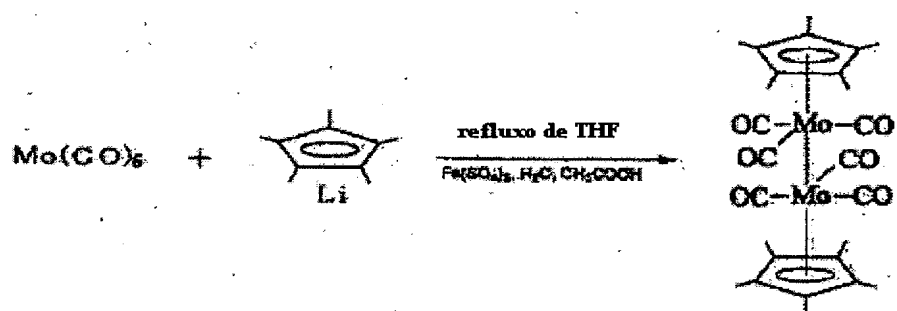
Exemplos

A invenção é descrita abaixo por meios de exemplos e exemplos comparativos mas a invenção não é limitada em qualquer modo a
25 estes exemplos.

Exemplo 1

A síntese de composto 6 na tabela 1 acima mencionada, o caso onde X é S, não existe Y e R¹ a R¹⁰ são CH₃.

(i) Primeiro processo



5 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 a reação foi completada, 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

10 gotas ao licor mãe. A solução de cor vermelha obtida foi submetida à filtração por sucção, lavada e secada e o complexo de di (pentametilciclopentadienil) molibdênio hexa-carbonila foi obtido por recristalização. Rendimento: 24%

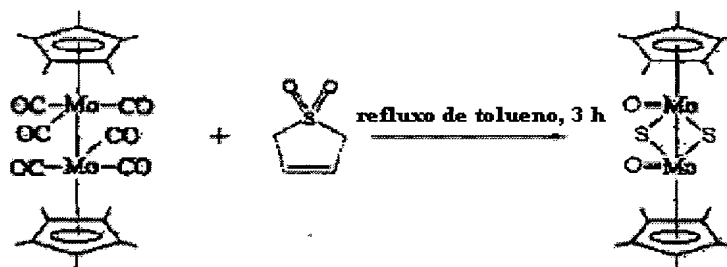
(ii) Segundo processo



15 O complexo de di (pentametilciclopentadienil) molibdênio hexa-carbonila (0,5 g, 0,79 mmol) e 0,69 g (5,84 mmol) de 3-sulforano foram dissolvidos em 100 ml de tolueno e aquecidos sob refluxo a 120°C durante 3 horas. Depois da reação estar completa, o solvente foi removido e o produto de reação foi submetido à cromatografia de coluna e um complexo incolor vermelho foi isolado. Rendimento 3%

Exemplo 2

A síntese de composto 5 na tabela 1 acima mencionada, o caso onde X é S, Y é O e R¹ a R¹⁰ são CH₃.

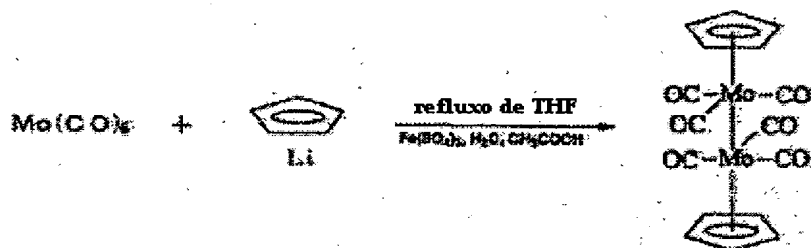


O complexo de di (heptametilciclopentadienil) molibdênio hexa-carbonila acima mencionado (0,5 g, 0,79 mmol) e 0,69 g (5,84 mmol) de 3-sulforano foram dissolvidos em 100 ml de tolueno e aquecidos sob refluxo a 120°C durante 3 horas. Depois da reação estar completa, o solvente foi removido e o produto de reação foi submetido a cromatografia de coluna e um complexo de cor laranja foi isolado. Rendimento 4%

Exemplo 3

A síntese de composto 3 na tabela 1 acima mencionada, o caso onde X e y são O e R¹ e R¹⁰ são H.

(i) Primeiro processo

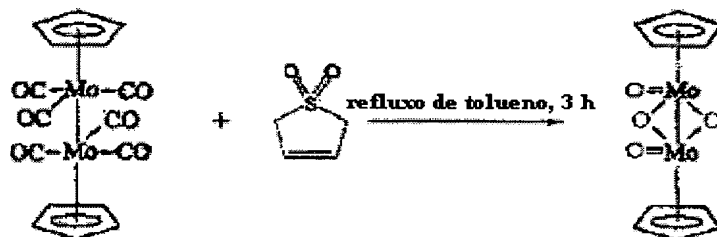


Tetraidrofurano (THF, 45 ml) foi adicionado a 18,8 mmol de ciclopentadieno e, após ser resfriado a -78 °C, 12,5 ml (18,8 mmol) de Bu-Li foram adicionados em gotas e o pentametilciclopentadienil de lítio foi coordenado. Então 5 g (18,8 mmol) de molibdênio hexa-carbonila foram adicionados a este material e aquecidos sob refluxo durante 48 horas e, depois da reação ser completada, 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 (ciclopentadienil) molibdênio hexa-carbonila foi obtido por

5 recristalização. Rendimento 20%

(ii) Segundo processo



O complexo de di (ciclopentadienil) molibdênio hexa-carbonila (0,5 g, 1,02 mmol) e 0,6 g (5,08 mmol) de 3- sulfurano foram dissolvidos em 50 ml de tolueno e aquecidos sob refluxo a 120°C durante 3

10 horas. Após remover o solvente, o produto de cor amarela, complexo de di (ciclopentadienil) μ -oxodioxomolibdênio, foi produzido e isolado a partir da mistura de reação por meio de cromatografia de coluna. Rendimento 34%

Exemplo 4

A síntese de composto 1 na tabela 1 acima mencionada, o caso

15 onde X é S, Y é O e R¹ a R¹⁰ são H.



Reação no mesmo modo como no exemplo 3 e o produto de cor vermelha complexo de di (ciclopentadienil) μ -tioxodioxomolibdênio foi isolado por meio de cromatografia de coluna. Rendimento 14%

Exemplo 5

O complexo obtido no exemplo 2 foi ajustado em tal modo como para prover um teor de Mo de 500 ppm em óleo de motor (ácido di-

20

isononil adípico) (viscosidade a 100°C: 3,04 mm²/s) ao qual 5% de um agente dispersante (polialquileno poliimida de ácido alquenilsuccínico, nome comercial Infineum C9266) foram adicionados.

Exemplo comparativo 1

5 O caso em que o complexo obtido no exemplo 2 não foi usado na composição de exemplo 5 foi tomado como exemplo comparativo 1. Ambas as composições são mostradas na tabela 20 abaixo.

Estes óleos de amostra foram submetidos a medida do coeficiente de atrito em 30 minutos e avaliação sob as condições mostradas na
10 tabela 19 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 19

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

15 **Tabela 20**

	Exemplo comparativo 1	Exemplo 5
Óleo base	Óleo éster (ácido di-isononil adípico)	Óleo éster (ácido di-isononil adípico)
Modificador de atrito	não adicionado	Complexo obtido no exemplo 2
Teor de Mo no óleo ppm	0	500
Polialquileno poliimida de ácido alquenilsuccínico	5	5

O caso do exemplo 5, foi exibido um coeficiente de atrito baixo quando comparado com o óleo base sem adição (exemplo comparativo 1) de 1 minuto após o início do teste e foi evidente que o composto teve a função de um modificador de atrito. Isto é, a formação de um modificador de
20 atrito desta invenção demonstra claramente um coeficiente de atrito inferior quando comparada com o caso onde ele não foi formado por composição.

Breve Explicação dos Desenhos

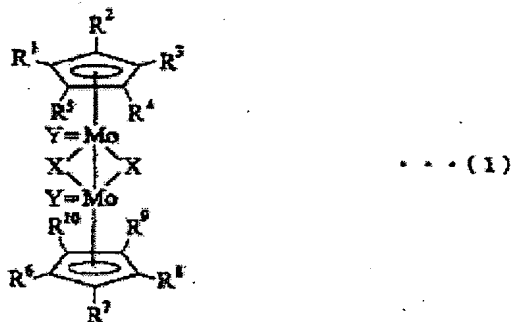
Figura 1 é um gráfico que mostra como o coeficiente de atrito mudou com a passagem de tempo com os óleos lubrificantes de exemplo 5 e exemplo comparativo 1.

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

REIVINDICAÇÕES

1. Composição lubrificante, caracterizada pelo fato de compreender um óleo base e um complexo reticulado de dicitlopentadienil molibdênio tendo a fórmula geral (1) abaixo

5 Fórmula geral (1)

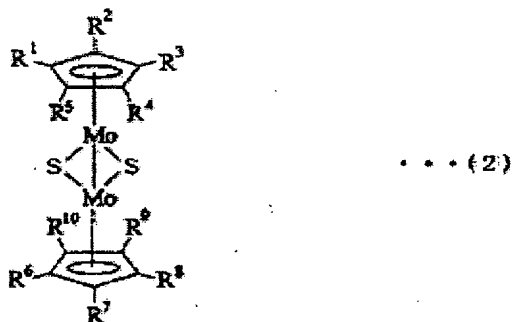


em que X é o oxigênio elementar ou o enxofre elementar,

Y é o oxigênio elementar ou Y está ausente, e R¹ a R¹⁰ são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

10 2. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o complexo reticulado de dicitlopentadienil molibdênio tem a fórmula geral (2) abaixo.

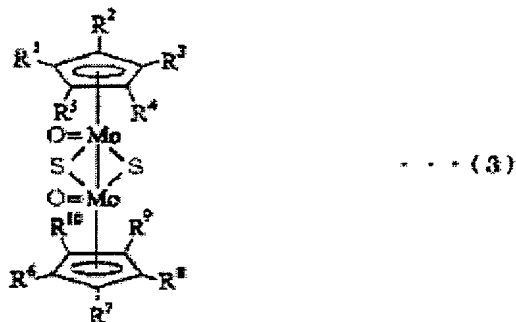
Fórmula geral (2)



15 em que R¹ a R¹⁰ são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

3. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o complexo reticulado de dicitlopentadienil molibdênio tem a fórmula geral (3) abaixo.

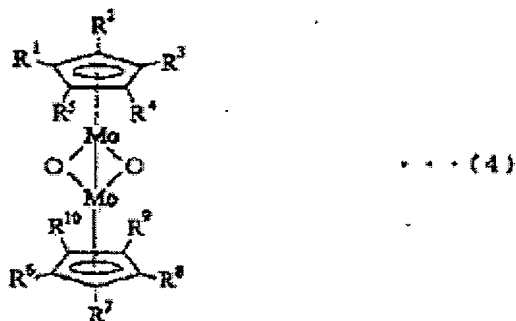
Fórmula geral (3)



em que R^1 a R^{10} são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

4. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o complexo reticulado de diciclopentadienil molibdênio tem a fórmula geral (4) abaixo.

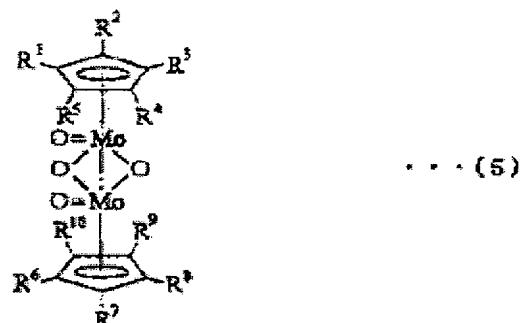
Fórmula geral (4)



em que R^1 a R^{10} são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

- 10 5. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o complexo reticulado de diciclopentadienil molibdênio tem a fórmula geral (5) abaixo

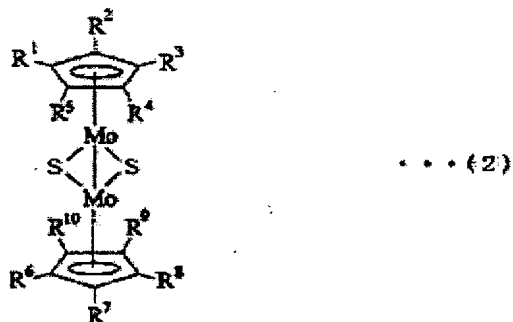
Fórmula geral (5)



em que R^1 a R^{10} são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

6. Complexo reticulado de dicitlopentadienil molibdênio, caracterizado pelo fato de ter a fórmula geral (2) abaixo.

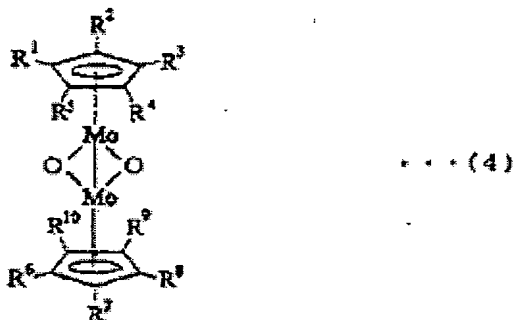
5 Fórmula geral (2)



em que R^1 a R^{10} são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

7. Complexo reticulado de dicitlopentadienil molibdênio, caracterizado pelo fato de ter a fórmula geral (4) abaixo.

10 Fórmula geral (4)



em que R^1 a R^{10} são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, um grupo metila e um grupo etila.

8. Uso do complexo reticulado de dicitlopentadienil molibdênio como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de ser como um modificador de atrito.

9. Método para melhorar as características de atrito de uma composição lubrificante, caracterizado pelo fato de ser pelo uso do complexo reticulado de dicitlopentadienil molibdênio como definido em qualquer uma

das reivindicações 1 a 5.

10. Método para melhorar as características de atrito, caracterizado pelo fato de ser pela lubrificação com uma composição lubrificante como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

Fig.1

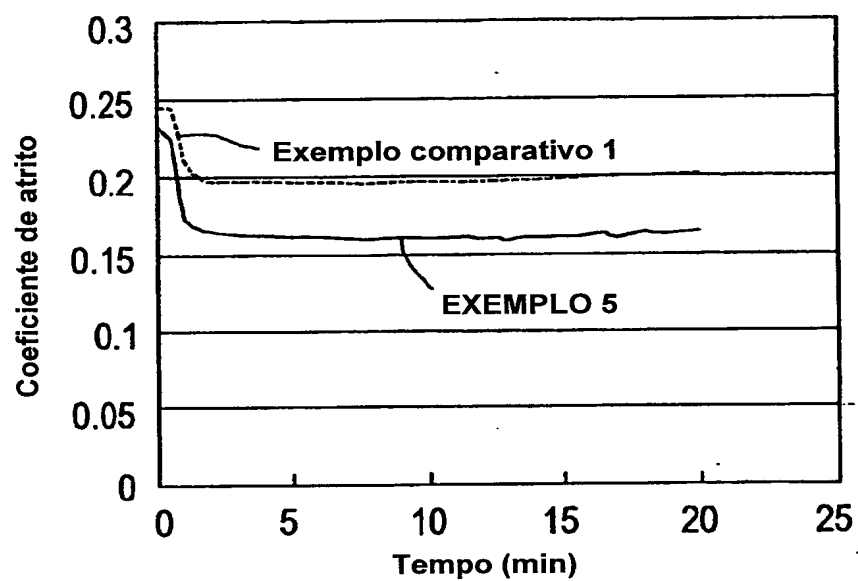
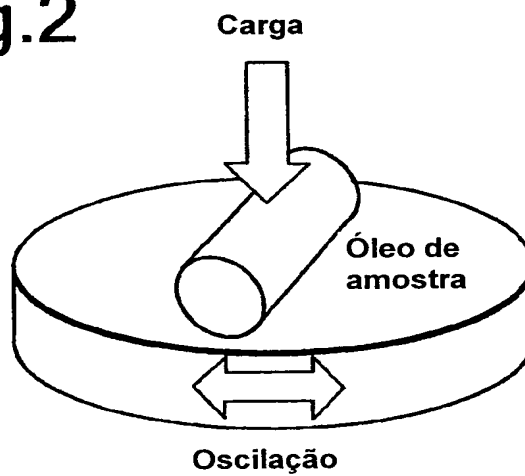


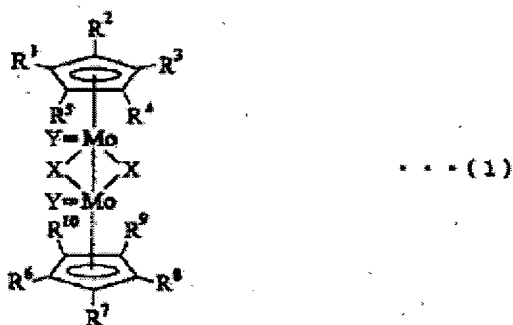
Fig.2



RESUMO

“COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, COMPLEXO RETICULADO DE DICICLOPENTADIENIL MOLIBDÊNIO, USO DO MESMO, E, MÉTODO PARA MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DE ATRITO”

5 A presente invenção provê complexos reticulados de diciclopentadienil molibdênio que podem ser representados pela fórmula geral (1)



abaixo, o uso dos mesmos como modificadores de atrito e composições lubrificantes que contém estes compostos. Fórmula geral (1) Nesta fórmula X
 10 é o oxigênio elementar ou o enxofre elementar, Y é o oxigênio elementar ou Y está ausente, e R¹ a R¹⁰ são grupos selecionados individualmente dentre o grupo compreendendo hidrogênio, o grupo metila e o grupo etila.