



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63013

C (45) Patentti myönnetty 11.12.1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 07 C 39/06

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	761617
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	08.06.76
(23) Alkuperä — Giltighetsdag	08.06.76
(41) Tullut julkaisui — Blivit offentlig	09.12.77
(44) Nähtävöksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.12.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71) Sterlitamaxky Opytno-Promyshlenny Zavod po Proizvodstvu Izoprenovogo Kauchuka, Sterlitamak 10, Bashkirsкая ASSR, USSR(SU)

(72) Ivan Egorovich Abramov, Sterlitamak, Bashkirsкая ASSR,
Felix Borisovich Gershanov, Sterlitamak, Bashkirsкая ASSR,
Vladimir Romanovich Dolidze, Sterlitamak, Bashkirsкая ASSR,
Nina Vasilievna Zakharova, Kazan, Alexandr Grigorievich Liakumovich,
Kazan, Jury Ivanovich Michurov, Sterlitamak, Bashkirsкая ASSR,
Vasily Dmitrievich Popov, Sterlitamak, Bashkirsкая ASSR,
Grigory Iosifovich Rutman, Sterlitamak, Bashkirsкая ASSR,
Zoya Stepanovna Shalimova, Sterlitamak, Bashkirsкая ASSR, USSR(SU)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av 2,6-di-tert.-butyl-4-metylfenol

Keksinnön kohteena on menetelmä 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin valmistamiseksi.

2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenoli on tehokas stabiloimisaine eri tyyppisille synteettisille kumeille, se suojaa vulkanaatteja, jotka pohjautuvat luonnon kumiin, butadieeni-styreeni-, isopreeni-, butadieeni-styreeni-, isopreeni-, butadieeni-, butadieeni-nitriili- ja kloropreeni-kumeihin, vanhenemiselta lämmön ja osittain valon vaikutukselta ja sitä käytetään myös vaaleissa ja värjätyissä kumituotteissa. 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolia käytetään polyeteeni- ja polypropeenikuitujen lämpöstabilointiin ja se on myös tehokas ruoka-aineiden stabiloimisaine.

Menetelmää 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin valmistamiseksi hydrogenolysoimalla N,N-dimetyyli(3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksi-bentsyyli)amiinia katalyyttisesti orgaanisessa liuotinväliaineessa on laajalti alalla käytetty.

Erityisesti on alalla tunnettu menetelmä (GB-patentti n:o 1 229 480) 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin valmistamiseksi hydrogenolysoimalla N,N-dimetyyli(3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksi-

bentsyyli)amiinia dekaliinissa Ni-Al-Ti-katalyytin läsnäollessa.

Tämän alan aikaisemmin tunnetun menetelmän haitta on siinä, että hydrogenolyysin aikana N,N-dimetyyli(3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)amiini hartsaantuu osittain dekaliinissa; eristetty 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenoli sisältää n. 5% hartsaantumistuotteita, jotka antavat sille keltaisen värin.

2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin eristämiseksi reaktioseoksesta vaaditaan lisäksi reaktioseoksen väkevöimistislauus ja liuottimen talteenotto, mikä tekee prosessin monimutkaisemmaksi ja kalliiksi.

Mainitulla menetelmällä valmistettua 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolia voidaan käyttää ruokatarvikkeita varten ainoastaan monimutkaisen puhdistusprosessin jälkeen, esim. väkevöimistislauulla tai kiteyttämällä.

Tämän keksinnön tavoitteena on parantaa menetelmää 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin valmistamiseksi hydrogenolysoitaessa katalyyttisesti N,N-dimetyyli(3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)amiinia menetelmän teknologian yksinkertaistamiseksi, tuotteen hinnan alentamiseksi ja sen laadun parantamiseksi.

Keksinnölle on tunnusomaista, että liuotin on 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenoli eli lopputuote. 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin käyttäminen liuottimenä sallii 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin eristysprosessin yksinkertaistamisen reaktioseoksesta jättämällä pois reaktioseoksen väkevöimistislauuksen ja liuottimen talteenoton.

Lisäksi hydrogenolyysin aikana 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin läsnäollessa sekundääriset hartsaantumisprosessit estyvät, mikä tekee mahdolliseksi 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin saamisen halutussa puhtaudessa ilman monimutkaisia puhdistusvaiheita ja saannolla, joka nousee 98,4%:iin.

Saatu tuote on valkoinen, hajuton ja sen sulamispiste on $69,9 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ja se täyttää elintarviketeollisuuden vaatimukset.

Keksinnön paremmin ymmärtämiseksi on seuraavassa esitetty esimerkki.

ESIMERKKI I

Menetelmä toteututettiin lasisessa reaktioastiassa, joka oli varustettu lämpömittarilla, Schott-suotimella hapen parempaa jakautumista varten, kierukalla vedyn kuumentamista varten sekä palautusjäähdyttimellä.

Reaktioastiaan pantiin 90,0 g sulaa katalyyttiä ("Raney-nikkelityyppistä, joka sisälsi 50% Ni, 45% Al ja 5% i, hiukkaskoon ollessa 2-3 mm), 20 g 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolia, 20 g N,N-dimetyyli-(3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)amiinia. Lämpötila reaktioastiassa oli 110°C, vedyn virtausnopeus on 25 ml/min., reaktioaika oli 2 tuntia. Kun reaktio oli kulkenut loppuun, tuote poistettiin reaktioastiasta. Saatiin 36,0 g valkoista, hajutonta, kiteistä tuotetta, jonka sulamispiste oli 69,9°C. 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin saanto oli 98,4% teoreettisesta. Saadun 2,5-di-tert.-butyyli-4-metyylifenolin laatu täyttää elintarviketeollisuuden vaatimukset.

Patenttivaatimus

Menetelmä 2,6-tert.-butyyli-4-metyylifenolin valmistamiseksi hydrogenolysoimalla N,N-dimetyyli-(3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)amiinia sulan Ni-Al-Ti-katalyytin läsnäollessa, liuottimessa, t u n n e t t u siitä, että liuotin on 2,6-di-tert.-butyyli-4-metyylifenoli eli lopputuote.

Patentkrav

Förfarande för framställning av 2,6-di-tert.-butyl-4-metylfenol genom hydrogenolys av N,N-dimetyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxibensyl)amin i närvaro av en smält Ni-Al-Ti-katalysator i ett lösningsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningsmedlet utgörs av 2,6-di-tert.-butyl-4-metylfenol eller slutprodukten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 54 098 (C 07 C 39/06).