

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3733231号

(P3733231)

(45) 発行日 平成18年1月11日(2006.1.11)

(24) 登録日 平成17年10月21日(2005.10.21)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C07C</b>	<b>37/11</b> (2006.01)	C07C	37/11
<b>C07C</b>	<b>39/15</b> (2006.01)	C07C	39/15
<b>B01J</b>	<b>23/04</b> (2006.01)	B01J	23/04 X
<b>C07B</b>	<b>61/00</b> (2006.01)	C07B	61/00 300

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-15867	(73) 特許権者	000243272
(22) 出願日	平成10年1月28日(1998.1.28)		本州化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-273460		東京都中央区京橋1丁目1番1号
(43) 公開日	平成10年10月13日(1998.10.13)	(74) 代理人	100081994
審査請求日	平成14年4月2日(2002.4.2)		弁理士 鈴木 俊一郎
(31) 優先権主張番号	特願平9-16895	(72) 発明者	河原 巳紀夫
(32) 優先日	平成9年1月30日(1997.1.30)		和歌山県和歌山市小雑賀2丁目5番115号 本州化学工業株式会社 総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	八尾 和彦
			和歌山県和歌山市小雑賀2丁目5番115号 本州化学工業株式会社 総合研究所内
		(72) 発明者	山下 雄大
			和歌山県和歌山市小雑賀2丁目5番115号 本州化学工業株式会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3, 3', 5, 5' -テトラ-t- ブチルピフェノールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 精製2,6-ジ-t- ブチルフェノール、または(ii)フェノールにイソブチレンを反応させた後アルミニウム触媒を除去して得られる粗2,6-ジ-t- ブチルフェノールを、アルカリ金属触媒存在下に酸化2量化反応させて、3,3',5,5'-テトラ-t- ブチルピフェノールを製造するに際して、アルカリ金属触媒として、アルカリ金属触媒とアルキルフェノール類とからなる触媒調合物(1)、またはアルカリ金属触媒とアルキルフェノール類とフェノールとからなる触媒調合物(2)を用いることを特徴とする3,3',5,5'-テトラ-t- ブチルピフェノールの製造方法。

【請求項2】

前記触媒調合物(1)および(2)におけるアルキルフェノール類の含量が、アルカリ金属触媒1モルに対して、1~5モル倍の範囲にあり、かつ、触媒調合物中の水分量が、2~20重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の3,3',5,5'-テトラ-t- ブチルピフェノールの製造方法。

【請求項3】

前記触媒調合物(2)におけるアルキルフェノール類とフェノールとの重量比[アルキルフェノール類/フェノール]が70/30以上であることを特徴とする請求項2に記載の3,3',5,5'-テトラ-t- ブチルピフェノールの製造方法。

【請求項4】

前記アルキルフェノール類がp-t-ブチルフェノールであることを特徴とする請求項1~3

のいずれかに記載の3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法に関し、さらに詳しくは、4,4'-ピフェノール等の原料として有用な3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールを、精製2,6-ジ-t-ブチルフェノールあるいは粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールの酸化カップリング反応により製造する方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来、2,6-ジ-t-ブチルフェノールを酸化カップリング反応する際に、触媒として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を用いることが知られている。

【0003】

特開平5-97740号公報には、上記のようなアルカリ金属水酸化物は、水溶液として使用することができるし、また無水もしくは無溶剤の状態で使用できることが開示されている。

【0004】

しかしながら、上記のように、アルカリ金属水酸化物等のアルカリ金属触媒を水溶液（たとえば48% KOH水溶液）にして触媒として用いると、アルカリ金属触媒の2,6-ジ-t-ブチルフェノールへの溶解度が小さいため、アルカリ金属触媒は液滴のままに反応槽底部に到達し、その後に水の蒸発が起こるため、アルカリ金属触媒を反応槽内の2,6-t-ブチルフェノール中に均一に分散させることはできない。

【0005】

したがって、酸化カップリングの反応速度が遅くなり、不純物が増加するため、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの収率が低下し、また、反応槽の空気吹き込み口が閉塞されやすくなるという問題点があった。

【0006】

このように反応系において、アルカリ金属触媒の不均一分散化の状況が生ずると、酸化反応を連続的に行なうことはできなくなる。

また酸化カップリングの反応速度を低下させないようにするにはアルカリ金属触媒を多く使用することになるが、その場合には、中和用の酸触媒も多量に用いることになる。

【0007】

本発明者らは、上記のような問題を解決するために鋭意研究し、2,6-ジ-t-ブチルフェノールの接触酸化カップリング反応の際、アルカリ金属触媒にt-ブチルフェノール類などのアルキルフェノール類、またはt-ブチルフェノール類などのアルキルフェノール類とフェノールとの混合液を共存させると、2,6-ジ-t-ブチルフェノールへのアルカリ金属触媒の溶解度が顕著に増大し、そのため酸化反応が均一に進行し、炭酸ガスあるいは2,6-ジ-t-ブチルベンゾキノン等の副生物が少なく、酸化効率良く3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールを製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、アルカリ金属触媒を均一に分散させることにより、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールを高収率で得ることができる連続生産可能な3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】

本発明に係る3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法は、  
(i) 精製2,6-ジ-t-ブチルフェノール、または(ii)フェノールにイソブチレンを反応させた後アルミニウム触媒を除去して得られる粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールを、

10

20

30

40

50

アルカリ金属触媒存在下に酸化2量化反応させて、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールを製造するに際して、アルカリ金属触媒として、アルカリ金属触媒とアルキルフェノール類とからなる触媒調合物(1)、またはアルカリ金属触媒とアルキルフェノール類とフェノールとからなる触媒調合物(2)を用いることを特徴としている。

【0010】

前記触媒調合物(1)および(2)におけるアルキルフェノール類の含量は、アルカリ金属触媒1モルに対して、1~5モル倍の範囲にあり、かつ、触媒調合物中の水分量が、2~20重量%の範囲にあることが好ましい。触媒調合物(2)におけるアルキルフェノール類とフェノールとの重量比[アルキルフェノール類/フェノール]は、70/30以上

10

【0011】

上記の触媒調合物(1)および触媒調合物(2)は、2,6-ジ-t-ブチルフェノール反応液に瞬時に溶解する。したがって、本発明に係る3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法は、原料および触媒の連続フィードが可能で、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの連続生産に最適である。

【0012】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法について具体的に説明する。

20

【0013】

本発明に係る3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法では、(i)精製2,6-ジ-t-ブチルフェノール、または(ii)フェノールにイソブチレンを反応させた後アルミニウム触媒を除去して得られる粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールを、アルカリ金属触媒存在下に酸化2量化反応させて、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールを製造するに際して、アルカリ金属触媒として、アルカリ金属触媒とアルキルフェノール類とからなる触媒調合物(1)、またはアルカリ金属触媒とアルキルフェノール類とフェノールとからなる触媒調合物(2)が用いられる。

【0014】

原料

本発明で用いられる3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの原料は、精製2,6-ジ-t-ブチルフェノールまたは粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールである。

30

【0015】

粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールとしては、たとえば特公平6-74227号公報に記載されているようなフェノールとイソブチレンとから製造された2,6-ジ-t-ブチルフェノールと副生物を含む2,6-ジ-t-ブチルフェノール組成物などが挙げられる。

【0016】

特公平6-74227号公報に記載されているp,p'-ピフェノールの製造方法では、一般に粗2,6-ジ-t-ブチルフェノール(上記の副生物を含む2,6-ジ-t-ブチルフェノール組成物)中の2,6-ジ-t-ブチルフェノール含有量は、73~82重量%であり、その副生物中のフェノールおよびp-t-ブチルフェノール(P T B P)の含有量は、0.5重量%以下である。

40

【0017】

アルカリ金属触媒

本発明で用いられるアルカリ金属触媒としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、または重炭酸塩などが挙げられる。中でも、アルカリ金属水酸化物が好ましく用いられる。好ましい形態は、アルカリ金属水酸化物の水溶液である。またアルカリ金属としては、好ましくはナトリウム、カリウム、より好ましくはカリウムである。

【0018】

50

アルカリ金属触媒の使用量は、特に限定されないが、少な過ぎると反応が遅くなり、多過ぎると中和酸を多く必要とするため、通常は仕込み2,6-ジ-t-ブチルフェノール100モル%に対し、0.3~1.5モル%であることが好ましい。

【0019】

本発明においては、アルカリ金属触媒は、アルキルフェノール類と混合した触媒調合物(1)、またはアルキルフェノール類とフェノールとの混合液と混合した触媒調合物(2)として用いられる。

【0020】

上記の触媒調合物(1)および(2)で用いられるアルキルフェノール類としては、t-ブチルフェノール類、クレゾール類、キシレノール類、プロピルフェノール類、sec-ブチルフェノール類、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。中でも、t-ブチルフェノール類が好ましい。

10

【0021】

t-ブチルフェノール類としては、具体的には、o-t-ブチルフェノール(OTBP)、p-t-ブチルフェノール(PTBP)、m-t-ブチルフェノール(MTBP)、2,4-ジ-t-ブチルフェノール(2,4TBP)あるいは、これらの混合物が挙げられる。特に、p-t-ブチルフェノールが好ましく用いられる。

【0022】

t-ブチルフェノール類等のアルキルフェノール類(溶剤)の使用量は、特に限定されないが、アルカリ金属触媒の濃度が5~15%となる量が好ましい。アルカリ濃度が高過ぎると、アルカリ金属触媒とアルキルフェノール類との混合物は、低温で液状となりにくい。一方、アルカリ濃度が低過ぎると、触媒調合用のアルキルフェノール類が多く必要になり、このアルキルフェノール類と2,6-ジ-t-ブチルフェノールとの酸化カップリング副生物が増加する。さらに、触媒調合物中の水分量を2~20重量%の範囲内に調整するのが好ましい。水分量が少なすぎると、触媒調合物の凝固点が高くなり、低温で液状となりにくくなる。一方、水分量が多過ぎると、触媒調合物の2,6-ジ-t-ブチルフェノールへの溶解度が低下し、液滴のまま反応槽の底部に沈降し易くなる。

20

【0023】

上記触媒調合物(1)および(2)におけるアルキルフェノール類の含量は、通常アルカリ金属触媒1モルに対して、1~5モル倍、好ましくは2~4モル倍の範囲内にあり、また触媒調合物中の水分量は、2~20重量%、好ましくは5~15重量%の範囲内にある。

30

【0024】

また、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの原料として、上記のような粗2,6-ジ-t-ブチルフェノール組成物を用いる場合、アルカリ金属触媒に混合させるアルキルフェノール類の配合量を決定する際、副生物であるo-t-ブチルフェノール(OTBP)、p-t-ブチルフェノール(PTBP)、2,4-ジ-t-ブチルフェノール(2,4TBP)、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール(2,4,6TBP)等のアルキルフェノール類の量も考慮される。

【0025】

本発明においては、さらに、アルカリ金属触媒とアルキルフェノール類とからなる触媒調合物(1)の凝固点を下げるために、アルキルフェノール類の代わりに、上記アルキルフェノール類とフェノールとの混合液を用いることができる。すなわち、触媒調合物(1)の代わりに触媒調合物(2)を用いることになる。

40

【0026】

上記混合液としては、p-アルキルフェノール類とフェノールとの混合液が好ましく、特にp-t-ブチルフェノールとフェノールとの混合液が好ましい。

このような触媒調合物(2)におけるアルキルフェノール類とフェノールとの重量比[アルキルフェノール類/フェノール]は、70/30以上であることが好ましい。この場合、フェノールの割合を多くし過ぎると、アルカリ金属水酸化物水溶液単独の場合と同じような状況となり、この混合物は、液滴のまま反応槽底部に沈降してしまう。

50

## 【0027】

また、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの原料として、上記のような粗2,6-ジア  
ルキルフェノール組成物を用いる場合、アルキル金属触媒に調合させるアルキルフェノ  
ール類とフェノールの配合量を決定する際、副生物であるアルキルフェノール類およびフェ  
ノールのそれぞれの量も考慮される。

## 【0028】

アルカリ金属触媒とアルキルフェノール類およびフェノールとの混合方法は、特に限定さ  
れないが、通常はアルキルフェノール類とフェノールとを所定の割合で混合して得られた  
混合液にアルカリ金属触媒を添加し、混合する。

## 【0029】

アルカリ金属触媒が固体であれば、触媒の加熱溶解操作が必要である。また、アルカリ金  
属触媒が水酸化物の水溶液であれば、アルカリ金属水酸化物の水溶液を、アルキルフェ  
ノール類とフェノールとの混合液に混合した後、昇温脱水して使用できるが、昇温脱水せ  
ずに混合した状態で使用するのが好ましい。

## 【0030】

触媒として用いられるアルカリ金属類、アルキルフェノール類、およびアルキルフェノ  
ール類とフェノールとの混合液は、精製2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフ  
ェノール組成物、およびこれらの酸化反応液に任意に溶解するため、バッチ反応でも連続  
反応でも使用することができる。

## 【0031】

すなわち、精製2,6-ジ-t-ブチルフェノールまたは粗2,6-ジ-t-ブチルフェノール、およ  
び上記触媒調合物(1)または(2)を添加し、所定の温度まで昇温してから空気等の酸  
素含有ガスを吹き込んで酸化反応を行なうことができるし、またさらには酸化反応を行な  
いつつ、精製2,6-ジ-t-ブチルフェノールまたは粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールと、触媒  
調合物(1)または(2)とを連続的に仕込むこともできる。

## 【0032】

上記の触媒調合物(1)または(2)と、精製2,6-ジ-t-ブチルフェノールまたは粗2,6-  
ジ-t-ブチルフェノールは、反応槽内に別個に導入することができるし、また、これらを  
反応槽へ導入する直前に触媒調合物(1)または(2)と、精製2,6-ジ-t-ブチルフェノ  
ールまたは粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールとを混合して反応槽に導入することもできる。

## 【0033】

酸化反応温度は、150~250、好ましくは180~200であり、反応圧力は、  
常圧でも加圧でもよいが、1~5kg/cm<sup>2</sup>の加圧が好ましい。  
酸化反応に使用する酸素源としては、純酸素、空気、不活性ガス希釈酸素含有ガスが使用  
できるが、通常は空気、もしくは窒素ガス希釈空気が好ましい。

## 【0034】

3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの原料である2,6-ジ-t-ブチルフェノールの酸  
素吸収量は、仕込み2,6-ジ-t-ブチルフェノール100モル%に対して、10~30モル  
%、好ましくは15~25モル%である。

## 【0035】

この酸素吸収量が少ないと、2,6-ジ-t-ブチルフェノールが多く残り、その結果3,3',5,5'  
'-テトラ-t-ブチルピフェノールの収率が低くなる。一方、酸素の吸収量が多すぎると、  
ジフェキノン(DPQ)等の副生物が多量に生じる。

## 【0036】

## 【発明の効果】

本発明に係る3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法によれば、原料中にアル  
カリ金属触媒を均一に分散させて酸化カップリング反応を均一に行なうことができるの  
で、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールを高収率で得ることができる。

## 【0037】

また、本発明に係る3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの製造方法によれば、3,3'

10

20

30

40

50

,5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールをバッチ式で生産することができるし、また連続生産することもできる。

【0038】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

【0039】

【実施例1】

まず、従来公知の方法で、アルミニウムフェノキサイド触媒存在下、フェノールにイソブチレンを反応させた後、アルミニウムフェノキサイド触媒を除去して粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールを得た。

【0040】

この粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールは、不純物としてフェノール0.5重量%、o-t-ブチルフェノール4.8重量%、p-t-ブチルフェノール0.6重量%、2,4-ジ-t-ブチルフェノール1.3重量%および2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール15重量%を含有しており、主生成物である2,6-ジ-t-ブチルフェノールは、77.3重量%であった。

【0041】

上記粗2,6-ジ-t-ブチルフェノール600gを内径80mm、高さ180mmの1リットル容量の円筒型ガラスフラスコに仕込み、窒素ガス置換した後、195℃まで昇温した。

【0042】

この液に、p-t-ブチルフェノール(PTBP)80gとフェノール(PhOH)10gとからなる混合液に、48%苛性カリ水溶液25gを添加して調合したアルカリ金属触媒調合物10gを上記円筒型ガラスフラスコの上部から滴下すると、アルカリ金属触媒調合物が瞬時に溶解し、均一溶液となった。

【0043】

このアルカリ金属触媒を含む粗2,6-ジ-t-ブチルフェノール500gを、1リットル容量のオートクレーブに移し換え、攪拌せずに、反応温度195℃、反応圧力3kg/cm<sup>2</sup>-Gの条件で空気を150ml/分の速度で6時間吹き込んで酸化カップリング反応を行った。

【0044】

この酸化反応液のガスクロマトグラフィー分析組成は、未反応2,6-ジ-t-ブチルフェノールが14.3重量%、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールが61.5重量%であり、2,6-ジ-t-ブチルフェノールの酸化率は81.8モル%であり、目的物である3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの存在収率は79.4モル%(対仕込み2,6-ジ-t-ブチルフェノール)であった。

【0045】

【実施例2】

実施例1における粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールの代わりに、純度99.9%の精製2,6-ジ-t-ブチルフェノール600gを内径80mm、高さ180mmの1リットル容量の円筒型ガラスフラスコに仕込み、窒素ガス置換した後、195℃まで昇温した。

【0046】

この液に、p-t-ブチルフェノール(PTBP)80gとフェノール(PhOH)10gとからなる混合液に、48%苛性カリ水溶液25gを添加して調合したアルカリ金属触媒調合物10gを上記円筒型ガラスフラスコの上部から滴下すると、前記実施例1と同様に、アルカリ金属触媒調合物が瞬時に溶解し、均一溶液となった。

【0047】

このアルカリ金属触媒を含む精製2,6-ジ-t-ブチルフェノール500gを、1リットル容量のオートクレーブに移し換え、攪拌せずに、反応温度195℃、反応圧力3kg/cm<sup>2</sup>-Gの条件で空気を150ml/分の速度で8時間吹き込んで酸化カップリング反応を行った。

【0048】

10

20

30

40

50

この酸化反応液のガスクロマトグラフィー分析組成は、未反応2,6-ジ-t-ブチルフェノールが15.4重量%、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールが83.1重量%であり、2,6-ジ-t-ブチルフェノールの酸化率は84.6モル%であり、目的物である3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの存在収率は83.6モル%（対仕込み2,6-ジ-t-ブチルフェノール）であった。

【0049】

【実施例3、4】

前記実施例1の粗2,6-ジ-t-ブチルフェノール600gを内径80mm、高さ180mmの1リットル容量の円筒型ガラスフラスコに仕込み、窒素ガス置換した後、195℃まで昇温した。

【0050】

この液に、48%苛性カリ水溶液とp-t-ブチルフェノール（PTBP）とフェノール（PhOH）とからなる、下記の第1表に示す種々のアルカリ金属触媒調合物を合成し、それらの液を各々別個に、上記円筒型ガラスフラスコ上部から約10gずつ滴下して、その液滴の溶解状況を観察した。

【0051】

その結果、第1表に示すいずれのアルカリ金属触媒調合物も、前記実施例1と同様に粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールにほぼ瞬時に溶解し、均一溶液となった。

【0052】

【表1】

第1表（アルカリ金属触媒調合物）

	TBP類	TBP類/PhOH (重量比)	TBP類/KOH (モル比)	KOH濃度 [重量%]
実施例3	PTBP	80/20	2.5	9.6
実施例4	PTBP	73/27	2.5	8.9

（註）TBP類：t-ブチルフェノール類

PTBP：p-t-ブチルフェノール

【0053】

【実施例5～7】

500ml容量の四つ口フラスコに、t-ブチルフェノール類とフェノールとの混合液100gを仕込み、さらに48%苛性カリ水溶液を所定量添加して、200℃まで昇温して脱水し、下記の第2表に示す各種のアルカリ金属触媒調合物（いずれも室温で固体）を合成した。

【0054】

これらのアルカリ金属触媒調合物（固体）を、前記実施例1と同様な円筒型ガラスフラスコに、実施例1と同じ組成を有する粗2,6-ジ-t-ブチルフェノール600gを仕込み、窒素ガス置換した後、195℃まで昇温し、第2表に示すアルカリ金属触媒調合物（ケーキ）を、各々別個に5～10gずつフラスコ上部から添加してそのアルカリ金属触媒調合ケ

ケーキの溶解状況を観察した。

【0055】

その結果、第2表に示すいずれのアルカリ金属触媒調合ケーキも、前記実施例1と同様に、粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールに瞬間的に溶解した。

【0056】

【表2】

第2表 (アルカリ金属触媒調合物)

	TBP類	TBP類/PhOH (重量比)	TBP類/KOH (モル比)	水分 [重量%]
実施例5	OTBP	100/0	2.8	2.0
実施例6	PTBP	90/10	2.3	2.0
実施例7	PTBP	70/30	1.8	2.5

(註) TBP類: t-ブチルフェノール類

OTBP: o-t-ブチルフェノール

PTBP: p-t-ブチルフェノール

【0057】

【比較例1】

実施例1と同じ組成を有する粗2,6-ジ-t-ブチルフェノール600gを内径80mm、高さ180mmの1リットル容量の円筒型ガラスフラスコに仕込み、窒素ガス置換した後、195℃まで昇温した。

【0058】

この液に、4.8%苛性カリ水溶液2.6gを上記円筒型ガラスフラスコの上部から滴下すると、苛性カリ水溶液が液滴のままフラスコ底部まで沈降し、水が沸騰した後に触媒KOHがフラスコ底部に凝集した。

【0059】

このアルカリ金属触媒を含む粗2,6-ジ-t-ブチルフェノールの上澄み500gを、1リットル容量のオートクレーブに移し換え、攪拌せずに、反応温度195℃、反応圧力3kg/cm<sup>2</sup>-Gの条件で空気を150ml/分の速度で6時間吹き込んで酸化カップリング反応を行なったが、反応が遅く途中で反応しなくなった。

【0060】

この酸化反応液のガスクロマトグラフィー分析組成は、未反応2,6-ジ-t-ブチルフェノールが52.1重量%、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールが23.7重量%であり、2,6-ジ-t-ブチルフェノールの酸化率は33.0モル%であり、目的物である3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルピフェノールの存在収率は30.5モル% (対仕込み2,6-ジ-t-ブチルフェノール) と非常に低いものであった。

【 0 0 6 1 】

【 比較例 2 ~ 4 】

前記実施例 1 と同様な円筒型ガラスフラスコに、実施例 1 と同じ組成を有する粗 2,6-ジ-t-ブチルフェノール 600 g あるいは、99.9% の純度を有する精製 2,6-ジ-t-ブチルフェノール 600 g を仕込み、窒素ガス置換した後、195 まで昇温し、48%、24% および 6% 苛性カリ水溶液を各々別個に、フラスコ上部から 5 ~ 10 g ずつ添加して、その液滴の溶解状況を観察した。

【 0 0 6 2 】

その結果、下記の第 3 表に示すいずれの場合も、前記比較例 1 と同様に、苛性カリ水溶液が液滴のままフラスコ底部まで沈降した後、水が沸騰し、触媒 KOH がフラスコ底部に凝集した。

10

【 0 0 6 3 】

【 表 3 】

第 3 表 (アルカリ水溶液)

	原料 2 6 B	2 6 B 純度 [重量%]	KOH 水溶液濃度 [重量%]
比較例 2	粗	77.3	24
比較例 3	粗	77.3	6
比較例 4	精製	99.9	48

20

30

(註) 2 6 B : 2,6-ジ-t-ブチルフェノール

【 0 0 6 4 】

【 比較例 5 ~ 7 】

前記実施例 1 ~ 3 と同様な装置に、実施例 1 と同じ組成を有する粗 2,6-ジ-t-ブチルフェノール 600 g を仕込み、窒素ガス置換してから、195 まで昇温した液に、下記の第 4 表に示すアルカリ金属触媒調合物を各々別個に、フラスコ上部から 5 ~ 10 g ずつ添加してその液滴の溶解状況を観察した。

40

【 0 0 6 5 】

その結果、下記の第 4 表に示すいずれの場合も、前記比較例 1 と同様に、苛性カリ水溶液が液滴のままフラスコ底部まで沈降し、フラスコ底部に接触してから水が沸騰し、触媒 KOH がフラスコ底部に凝集した。

【 0 0 6 6 】

【 表 4 】

第4表 (アルカリ金属触媒調合物)

	TBP類	TBP類/PhOH (重量比)	PhOH/KOH (モル比)	水分 [重量%]	KOH濃度 [重量%]
比較例5	PTBP	67/33	1.5	11.2	10.4
比較例6	—	0/100	2.5	2	21.4
比較例7	PTBP	50/50	2.1	5	16

(註) TBP類 : t-ブチルフェノール類

PTBP : p-t-ブチルフェノール

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 磯田 陽一郎

和歌山県和歌山市小雑賀2丁目5番115号 本州化学工業株式会社 総合研究所内

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開平02-193938(JP,A)

特開平04-338347(JP,A)

特開平03-123747(JP,A)

特開平04-164040(JP,A)

特開昭60-025944(JP,A)

特開平03-227949(JP,A)

特開平01-283241(JP,A)

特開平08-291118(JP,A)

特開平10-273459(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07C 37/00-37/88

C07C 39/15

B01J 23/04