

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 37/02

C07C 39/27

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97191697.7

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1077095C

[22] 申请日 1997.1.14 [24] 颁证日 2002.1.2

[21] 申请号 97191697.7

[30] 优先权

[32] 1996.1.15 [33] IL [31] 116759

[86] 国际申请 PCT/IL97/00019 1997.1.14

[87] 国际公布 WO97/26235 英 1997.7.24

[85] 进入国家阶段日期 1998.7.14

[73] 专利权人 溴化合物有限公司

地址 以色列比尔希瓦

[72] 发明人 J·奥伦 M·阿达

[56] 参考文献

DE34 30 554 1986. 2. 20 \_

US2 934 569 1960. 4. 26 \_

审查员 侯 隳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 对氟苯酚的制备方法

[57] 摘要

对氟苯酚的一种制备方法,它包括在铜催化剂存在下,用氢氧化钠和碳酸钠的混合物水解对溴氟化苯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 对氟苯酚的制备方法，该方法包括，在铜催化剂存在下，用氢氧化钠和碳酸钠的混合物水解对溴氟化苯，其中所应用的氢氧化钠与对溴氟化苯的摩尔比是 0.8-2.6，而碳酸钠与对溴氟化苯的摩尔比是 0.25-1.6。

5 2. 按照权利要求 1 的方法，其中的铜催化剂选自  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

3. 按照权利要求 1 的方法，其中的水解在 180 ~ 240℃ 的温度下进行。

10 4. 按照权利要求 1 的方法，其中的水解在 200 ~ 210℃ 的温度下进行。

5. 按照权利要求 1 的方法，其中氢氧化钠和对溴氟化苯的摩尔比是 1.4 ~ 2.4。

6. 按照权利要求 1 的方法，其中碳酸钠和对溴氟化苯的摩尔比是 0.25 ~ 1.2。

15 7. 按照权利要求 1 的方法，其中的氢氧化钠和碳酸钠以总浓度为 10 ~ 30% 的水溶液形式使用。

8. 按照权利要求 7 的方法，其中的氢氧化钠和碳酸钠以总浓度为 20 ~ 25% w/w 的水溶液形式使用。

20 9. 按照权利要求 2 的方法，该方法以间歇方式进行，其中铜催化剂的使用量应使得对溴氟化苯与  $\text{Cu}_2\text{O}$  的摩尔比为 6 ~ 12，对溴氟化苯与  $\text{CuO}$  的摩尔比为 3 ~ 6。

10. 按照权利要求 2 的方法，该方法以半间歇方式进行，其中铜催化剂  $\text{Cu}_2\text{O}$  的使用量应使得对溴氟化苯与  $\text{Cu}_2\text{O}$  的摩尔比为 4 ~ 6.3。

25 11. 按照权利要求 1 的方法，该方法以半间歇方式进行，其中氢氧化钠与对溴氟化苯的摩尔比为 1.8 ~ 2.2；碳酸钠与对溴氟化苯的摩尔比为 0.25 ~ 0.5。

12. 按照权利要求 1 的方法，该方法以半间歇方式进行，其中在反应温度下向对溴氟化苯、碳酸钠和催化剂的混合物中缓慢加入氢氧化钠，其加入速度使得加入时间持续 3 ~ 5 小时。

30 13. 按照权利要求 12 的方法，其中在添加氢氧化钠后，反应混合物保持在反应温度下直至反应完成。

14. 按照权利要求 1 的方法，它进一步包括对反应产物进行后处理，用溶剂进行萃取和蒸馏。

15. 按照权利要求 14 的方法，其中萃取用的溶剂选自甲苯、醋酸正丁酯和甲基异丁基酮。

# 说明书

## 对氟苯酚的制备方法

### 发明领域

5 本发明涉及通过水解对溴氟化苯制备对氟苯酚的方法。它具体涉及生产高纯度对氟基酚的方法，它们由粗对氟苯酚反应产物得到，该产物具有极低的苯酚含量和低的重副产物含量。

### 发明背景

10 基于氟化苯的芳香族含氟化合物是制造农用化学品、医药和特种聚合物的重要中间体。一种这样的含氟化合物是对氟苯酚（下文中称作 PFP），在先有技术中，PFP 的各种制备方法是已知的。其中可以引用如下的一些：苯酚的直接氟化、对氨基苯酚的氟化、氟化苯的羟基化、对氟化苯胺先重氟化，再将重氟盐水解、氟代苯甲醚或氟代苯乙醚的脱烷基，以及对氯氟化苯的水解。在先有技术中十分引人注目的一种方法是  
15 水解对溴氟化苯（下面称之为 PFBF）。所述的水解是在压力下，在碱性条件下，使用或不使用催化剂进行的。在通过 PFBF 水解制备 PFP 时的固有问题是相对于 PFP 的低选择性和生成苯酚副产品。苯酚不是产生的唯一副产品，其它的副产品有比如 4, 4'-二氟二苯醚（下面称之为 DFDPE）和 4-氟-4'-羟基二苯醚（下面称之为 FHDPE）。然而，苯酚是特别不希望有的副产品，因为它不可能用精馏的方法除去，而其它已知的除去它的方法，比如熔融结晶或用邻苯二甲酸酐/硫酸处理需要额外的方法步骤，这对于方法的经济性是不利的。因此，在先有技术中对于减少形成的苯酚的数量给予极大的关注，但结果并不十分满意。

25 比如，美国专利 2, 934, 569 和英国专利 850888 公开了用氢氧化钙作为碱和在催化剂存在下使 PFBF 水解，试图以此减少苯酚的生成，但是得到的 PFP 的产率只有 50~70%，并形成了大量的 DFDPE（10~15%）。

俄国专利 143404 公开了用碱性氟化物如  $\text{NaHF}_2$  或  $\text{KOAc}$  作为碱和用  $\text{Cu}_2\text{O}$  作为催化剂使 PFBF 水解。反应在 250℃ 下进行 4 小时，PFP 的产率为 73%。

30 DE3430554 公开了在氢氧化钡存在下，用铜粉作为催化剂，用季铵盐作为助催化剂水解 PFBF，据说产率提高到 94.6%。

美国专利 2, 950, 325 公开了使用碱土金属氧化物或氢氧化物使 PFBF

进行碱性水解，据说避免了形成如苯酚的副产品，“当在反应中使用了更强的碱性试剂，比如氢氧化钾或氢氧化钠时，经常会形成苯酚”。

5 作为结论，先有技术认为，进行 PBFb 水解的最好的方法包括使用铜化合物催化剂和氢氧化钙或氢氧化钡作为碱。更强的碱，特别象氢氧化钠据说产生不好的结果。按照先有技术联合使用氢氧化钙和铜催化剂能够

提供可达到 70~75% 的产率。

10 本发明的目的是提供一种制造 PFP 的方法，该方法以高产率和很低数量的苯酚副产品得到此产物。

本发明的一种具体的目的是提供这样一种方法，它包括水解 PBFb，以及将生成的苯酚的数量减少到大约 0.1% 或者更低的数量。

15 本发明的又一个目的是提供这样一种方法，它不会产生大量的重副产品，比如 DFDPE 和 FHDPE。在包括用有机溶剂萃取，接着进行分馏的后处理过程中，任何这样的重副产品是容易除去的。

本发明的再一个目的是通过简单而又经济的方法实现前述的目的，该方法不涉及使用昂贵的反应试剂。

本发明还有一个目的是提供一种与高选择性同时具有高产率的 PFP 的制备方法。

### 发明概述

20 本发明方法的特征在于，用氢氧化钠和碳酸钠的混合物作为碱，用铜催化剂来水解 PBFb。

25 已知单独使用氢氧化钠作为碱制造 PFP 时，酚含量大约为 0.7%。我们已经发现，在优选的条件下，用氢氧化钠和碳酸钠一起作为碱进行水解，成功地以比先有技术的方法更低的苯酚含量和比较低的重副产品含量得到 PFP。

在 180~240℃，优选 200~210℃ 的温度下进行纯 PBFb 的水解。升高温度会导致反应速度增加，但是也会增加形成的苯酚的数量和反应混合物中 F<sup>-</sup> 的数量。更低的温度会延长反应时间。

30 NaOH/PBFb 的摩尔比在 0.8 和 2.6 之间，优选为 1.4~2.4。  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PBFb 的摩尔比在 0.25 和 1.6 之间，优选为 0.25~1.2。铜催化剂选自 Cu<sub>2</sub>O、CuO 和 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O，优选氧化物，即 Cu<sub>2</sub>O 或 CuO。PBFb 与 Cu<sub>2</sub>O 的摩尔比是 4~16，PBFb 与 CuO 的摩尔比是 2~8。

### 优选实施方案的详细说明

当反应间歇进行时，以水溶液的形式使用氢氧化钠和碳酸钠，在所述的溶液中总的碱浓度 ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 为 10 ~ 30%，优选 20 ~ 25% (w/w)。NaOH/PFBF 的摩尔比优选为 1.4 ~ 1.6。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PFBF 的摩尔比优选为 1.1 ~ 1.2。碱与 PFBF 和催化剂一起加入到反应器中，反应器被密封并加热到反应温度，持续所需的时间。使用较高浓度碱会提高反应器的效率，但是随着碱浓度的提高，会形成更多的苯酚和重副产品 (DFDPE 和 FHDPE)。比如摩尔比为大约 1.4 的 NaOH/PFBF 与摩尔比为大约 1.1 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PFBF 得到的产物，其苯酚含量 (~ 0.1%) 很低，重副产品的含量 (~ 6-8%) 也比较低。

优选的 PFBF 与 Cu<sub>2</sub>O 的摩尔比是 6 ~ 12，优选的 PFBF 与 CuO 的摩尔比是 3 ~ 6。更多的催化剂的数量会加速反应，以及减少苯酚副产品的形成。

反应时间在 205±5℃ 下为大约 4 小时。在前述的条件下，得到低含量的苯酚和重副产品，同时 PFBF 具有高的转化率 (>99.5%)。在蒸馏前 PFP 的收率达到 85 ~ 90%。

然后反应的产物进行如下的后处理，这包括过滤反应混合物、用浓盐酸酸化至 pH3 ~ 7，再用有机溶剂萃取。溶剂选自甲苯、醋酸正丁酯 (n-BuAc) 和甲基异丁基酮 (MIBK)。

合并萃取得到的有机相，然后进行分馏。分馏使用大约 5 ~ 10 块理论塔板，在 100mmHg 下，在 123 ~ 125℃ 得到纯的 PFP。

通过下面的非限定性说明实施例可以更好地理解本发明的前述优点。

实施例 1 ~ 23 说明了以间歇方式实施的本发明的实施方案。

#### 实施例 1

##### 用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NaOH 的混合物作为碱来制备 PFP

在 1L 高压釜里面加入 620g 水、50.6g (1.26mol) NaOH、105.2g (0.99mol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、157.5g (0.9mol) 纯的 PFBF 和 11g (0.076mol) Cu<sub>2</sub>O。密封高压釜并在 45 分钟内加热到 205℃，然后在 205℃ 下保持 4 小时。高压釜的内容物被冷却到室温，并过滤。用气相色谱和色谱-质谱测定反应混合物的组成。

滴定过滤液中的 Br<sup>-</sup>，测定出 PFBF 的转化率 >99.5%。用 188g 的 32%

盐酸小心地将过滤液酸化至 pH3 ~ 7, 再用 2x250g 甲苯萃取。

在此条件下进行四次实验。进行逆向流动萃取, 即从第二次萃取出来的有机相作为下一批操作时第一次萃取的萃取剂。

合并所有的有机相, 然后在直径 1", 大约 5 级理论塔板的实验室塔柱中蒸馏。在大气压下蒸出溶剂, 并可以循环使用。然后进行分馏, 在 100mmHg 下, 在 123 ~ 125°C 得到纯净 PFP。主馏份含有 320g 的 PFP, 纯度为 99.5%, 苯酚含量为 0.1%。不合格的馏份含有大约 25gPFP, 可以转移至下一次精馏。

基于此结果, 以原料 PBFB 计, PFP 的产率大约为 85%。

10

### 实施例 2 和实施例 3

如实施例 1 所述进行 PFP 的制备, 但是在如下的条件下, 结果列在表 I:

NaOH+ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 的水溶液	-	20%
NaOH/PBFB 的摩尔比	-	1.4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PBFB 的摩尔比	-	1.1
PBFB/Cu <sub>2</sub> O 的摩尔比	-	6.0
温度	-	205±5°C
时间	-	4 小时

表 I

实施例号	组成 (色谱, 面积%) *					反应混合物水溶液中的氟离子	
	FB	PBFB	PFP	DFDPE	FHDPE	ppm	Mol%
2	1.1	0.1	94.0	2.9	1.7	770	4.2
3	1.6	0.2	92.8	3.0	1.6	700	3.8

15

\* 苯酚未检出 < 0.1%

应该指出, 在所述的条件下, 在反应混合物中的 F<sup>-</sup> 浓度是 ~ 700-800ppm, 这低于只使用 NaOH 所得到的浓度。在粗反应混合物中的 PFP 的产率为 85% 或更多。

通过过滤反应混合物、用盐酸酸化至 pH3 ~ 7, 用下列之一的溶剂萃取, 然后进行分馏, 就得到纯的 PFP, 这些溶剂是醋酸正丁酯、MIBK、甲苯。

20

### 实施例 4 和实施例 5

如实施例 1 所述进行 PFP 的制备, 但是使用 CuO 作为催化剂和在如下的条件下, 结果列在表 II:

NaOH+ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 的水溶液	-	20%
NaOH/PBFB 的摩尔比	-	1.4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PBFB 的摩尔比	-	1.1
PBFB/CuO 的摩尔比	-	3.2
温度	-	205±5℃
时间	-	4 小时

表 II

实施例号	组成 (色谱, 面积%) *					反应混合物水溶液中的氯离子	
	FB	PBFB	PFP	DFDPE	FHDPE	ppm	Mol%
4	1.3	0.1	93.3	3.4	1.8	880	4.8
5	0.8	0.3	93.8	3.5	1.4	860	3.7

\* 苯酚未检出 < 0.1%

### 实施例 6 至实施例 11

通过如表 III 所示的水解来说明不同的催化剂的对比的性能:

NaOH+ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 的水溶液	-	23%
温度	-	205±5℃
时间	-	4 小时

表 III

实施 例号	摩尔比			使用 的催 化剂	组成 (色谱, 面积%)					
	NaOH/ PBFB	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PBFB	PBFB/ 催化剂		FB	PBFB	苯酚	PFP	DFDPE	FHDPE
6	1.5	1.16	6.5	Cu <sub>2</sub> O	1.4	1.4	0.11	90.3	5.0	1.6
7	1.5	1.16	6.5		1.1	0.6	0.12	91.7	3.2	1.4
8	1.5	1.16	3.6	CuO	1.4	0.2	0.09	91.2	3.9	2.0
9	1.5	1.16	3.6		1.7	0.3	0.09	90.8	3.9	2.0
10	1.6	1.20	6.0	CuSO <sub>4</sub>	1.6	0.3	0.06	89.7	4.1	3.8
11	1.6	1.00	6.0	•5H <sub>2</sub> O	2.9	0.3	0.06	87.9	5.1	3.4



### 实施例 12、13 和和实施例 14

如下的各实施例在如下的条件下进行，结果列在表 IV 中，这些实施例说明在  $205\pm 5^\circ\text{C}$  的范围内不同的温度的影响：

5

NaOH+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的水溶液	-	20% w/w
NaOH/PBFB 的摩尔比	-	1.5
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ /PBFB 的摩尔比	-	1.2
PBFB/ $\text{CuO}$ 的摩尔比	-	13

表 IV

实施 例号	温度 $^\circ\text{C}$	时间 hr	转化率以 $\text{Br}^-$ %计	组成 (色谱, 面积%)					
				FB	PBFB	苯酚	PFP	DFDPE	FHDPE
12	200	4.5	96.0	1.8	2.9	0.11	93.4	1.6	0.2
13	205	4.0	97.6	1.0	0.9	0.15	95.1	2.0	0.6
14	210	3.0	98.5	-	0.1	0.17	97.2	1.9	0.5

10

反应可以在更低或更高的温度下进行，比如从  $180^\circ\text{C}$  至  $220^\circ\text{C}$ 。然而，随着温度降低，反应进行得更慢，而当温度升高时，倾向于生成更多的苯酚副产品。

### 实施例 15 和实施例 16

使用的碱的量可以在比较宽的范围改变，都能得到满意的结果，这如在表 V 中的如下各实施例所表明：

NaOH+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的水溶液	-	20% w/w
PBFB/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 的摩尔比	-	13
温度	-	$205\pm 5^\circ\text{C}$

15

表 V

实施 例号	摩尔比		转化率以 $\text{Br}^-$ %计	时间 hr	主要杂质		
	NaOH/PBFB	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ /PBFB			苯酚	DFDPE	FHDPE
15	1.5	1.2	96.0	4.5	0.11	1.6	0.2
16	0.8	1.6	98.9	3.7	0.05	3.7	4.4

单独使用碳酸钠将给出少量的苯酚，但是其代价是有大量的 DFDPE

和 FHDPE.

### 实施例 17 至实施例 20

在碱的水溶液中，碱的总浓度可以有很大的变化，在下面的实施例中，给出了非限定性的例子，结果显示在表 VI 中：

5

NaOH/PBFB 的摩尔比	-	1.4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PBFB 的摩尔比	-	1.1
温度	-	205±5℃
时间	-	4 小时

表 VI

实施例号	催化剂		碱的浓度%	主要杂质			
	类型	PBFB/催化 剂摩尔比		FB	苯酚	DFDPE	FHDPE
17	Cu <sub>2</sub> O	6.5	25	2.4	0.13	6.1	3.4
18	Cu <sub>2</sub> O	6.5	20	2.3	0.09	4.4	2.9
19	CuO	3.6	25	1.5	0.11	6.2	2.5
20	CuO	3.6	20	1.3	0.08	3.2	1.0

10 使用更高浓度的碱会提高反应器的效率，但是结果表明，碱的浓度越高，PFP 水解的选择性就越低。更高的碱浓度导致形成更多的苯酚和重杂质（DFDPE 和 FHDPE）。

### 实施例 21 至实施例 23

PBFB 与催化剂的比例对反应的结果有影响。显示在表 VII 中的实施例 21 至 23 涉及到在如下的条件下进行的水解反应：

NaOH+ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 的水溶液	-	20%
NaOH/PBFB 的摩尔比	-	1.5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PBFB 的摩尔比	-	1.2
温度	-	205±5℃
时间	-	4 小时

15

表 VII

实施 例号	PBFB/ Cu <sub>2</sub> O	转化率以 Br <sup>-</sup> %计	组成(色谱, 面积%)					
			FB	PBFB	苯酚	PFP	DFDPE	FHDPE
21	20	85.3	1.5	13.9	0.18	83.0	1.0	0.1
22	13	97.6	1.0	0.9	0.15	95.1	2.0	0.6
23	6	99.1	0.7	0.5	0.09	95.4	2.0	1.1

大量的催化剂会使反应加快, 产生的苯酚副产品也少, 这如表中的结果所示。

下面的各实施例说明这样一些实施方案, 其中以半分批法方式实施本发明。所谓半分批法是指在反应进行的过程中将 NaOH 缓慢地加到反应物中的方法。

在此半分批法中, 将水、碳酸钠、PBFB 和催化剂加到反应器中, 然后密封并加热到反应温度。然后以恒定的流速在数小时内, 优选 3~5 小时内将 NaOH 溶液加入, 然后再保持温度一段时间, 比如说大约 1 小时, 使反应完成。当以此种方式进行反应时, 优选的催化剂是 Cu<sub>2</sub>O, PBFB 与 Cu<sub>2</sub>O 的优选的摩尔比是 4~6.3。反应温度为 200 至 220℃, 优选大约 210℃。优选的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/PBFB 的摩尔比是 0.25~0.50, 优选的 NaOH/PBFB 摩尔比是 1.8~2.2。

#### 实施例 24

在 8L 反应器加入 1919g 水、283g 碳酸钠、1847g PBFB 和 369g Cu<sub>2</sub>O。将混合物加热到 210℃, 然后借助于隔膜泵向反应器中缓慢加入 1738g 48% 的氢氧化钠溶液, 反应器的温度保持在 210℃。以恒定的速度加入氢氧化钠达 5 小时。再保持温度 1 小时。在这 1 小时内观察到压力从 20atm 下降了大约 1 个 atm, 达到 19atm, 这表明 PBFB 的蒸汽压力消失, 反应完成。

然后把混合物冷却到 70℃, 过滤混合物除去催化剂, 用 1000g 水洗涤过滤管线。将混合物酸化到 pH=6.5, 再冷却至环境温度。用 1850g 醋酸丁酯萃取产物。然后用 927g 醋酸丁酯进行第二次萃取。两次萃取液混合在一起。两次萃取液的总重量为 4017g。

将 3941g 此萃取液先在水加热的旋转蒸发器中, 再在油加热的旋转蒸发器中进行蒸馏成为两个馏分。第一个蒸馏馏分重 3680g, 具有如下的组成(色谱, 面积%): BuAC: 72.2%; PFP: 27.4%; DFDFE: 0.4%。通过酸滴定所确定的 PFP 试样是 26.0%。在冷阱中收集到 85g BuAc 和水

的两相混合物。

第二个蒸馏馏分重 28.6g, 具有如下的组成: BuAc: 1.3%; PFP: 81.4%; DFDPE: 16%。PFP 试样的纯度是 84.5%。

在两个蒸馏馏分中回收的 PFP 给出相对于 PBFB 原料的产率为 83%。  
5 蒸馏残留物为 85.3g。在蒸馏中的衡算是 98%。

#### 实施例 25 至 29

在如下的实施例中进行与实施例 24 相同的操作, 但是使用的反应物和催化剂的数量, 以及最终产物的组成列在下面的表 VIII 中。

表 VIII

在 8L 的反应器中的半间歇式反应的详细结果

实施 例号	原料					温度 (°C)	组成 (色谱, 面积%)							
	PBFB (mol)	摩尔比			Cu <sub>2</sub> O (wt%)		FB	OFP	PBFB	苯酚	PFP	PPAC	DFDPE	FHDPE
		PBFB	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>										
25	9.59	1	2.4	0.25	20	210	0.7	0.06	0.01	0.088	97.0	0.1	0.8	0.6
26	9.59	1	2.3	0.25	20	220	0.5	0.06	0.07	0.120	87.3	0.3	7.8	3.5
27	9.59	1	2.4	0.5	20	210	0.1	1.44	检测不出	0.240	96.6	0.1	0.0	1.3
28	10.55	1	2	0.25	20	210	检测不出	0.05	检测不出	0.082	97.9	0.2	0.5	1.0
29	13.4	1	2.2	0.25	13	210	0.2	0.08	检测不出	0.126	97.9	0.1	0.1	1.4

由于半分批法的操作提高了该方法的生产率。在实施例 24 至 29 中，反应器中 PFB 的加入量，以其在加入 NaOH 后的最终含量为基础计算，不算催化剂时，为 16~38% (wt)。

如果需要的话，本方法可以以连续的方式进行。

- 5 虽然以说明的方式叙述了本发明的几个实施方案，不言而喻的是，只要不偏离其精神实质和不超出权利要求的范围，本领域专业人员在实施本发明时可以进行许多改变、变化和修订。