

申請日期	200455 82.12.3
案 號	80109492
類 別	(6) 發明

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 創作名稱	中 文	己內醯胺與十二烷內醯胺之製備方法
	英 文	PROCESS FOR PREPARING CAPROLACTAM AND LAUROLACTAM
二、發明人 創作人	姓 名	(1) 稻葉悠紀夫 (2) 黑川康弘 (3) 繩田義博 (4) 河井讓治
	籍 貫 (國籍)	日本國
	住、居所	(1) 日本國山口縣宇部市北道新町1-2-6 (2) 日本國山口縣宇部市小串316番地4B-2 (3) 日本國山口縣宇部市厚南區新開作東 (4) 日本國山口縣宇部市西岐波區大沢西後
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・宇部興産股份有限公司
	籍 貫 (國籍)	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國山口縣宇部市西本町一丁目12番32號
	代表人 姓 名	中東素男

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

發明之背景

本發明係關於一種同時製備己內醯胺及十二烷內醯胺之方法，更明確地說，係有關一種同時製備高產率及高品質之己內醯胺及十二烷內醯胺的方法，該法是在硫酸及發煙硫酸的存在下，以適當調整之條件藉連續進行貝克曼重排反應，使環己酮肟及環十二酮肟之混合物轉化成內醯胺。

由於聚醯胺 12 具低吸水性，所以有優異之尺寸穩定性及電特徵，故已引起注意。做為起始物質之十二烷內醯胺已以一種將環十二酮肟進行貝克曼重排反應之工業製法製得；然而，環十二酮肟（熔點：133 至 134℃）及十二烷內醯胺（熔點：152 至 153℃）兩者皆具高熔點，因此需特殊製備技術以製備之。

其方法之一為同時製備出己內醯胺及十二烷內醯胺，此法中，己內醯胺及其中間物係作為十二烷內醯胺及其中間物之適當溶劑，所以該法有許多優點，使在相當低溫下之處理變得容易。故製備經混合之聚醯胺時，該法尤其適宜。

一種已知做為同時製備己內醯胺及十二烷內醯胺之方法，係同時肟化環己酮及環十二酮之混合物，再將所得之含有製出之環己酮肟及其塩與環十二酮肟及其塩之混合物，在硫酸或發煙硫酸之存在下進行貝克曼重排反應，然後，以氨氣或氨水中和上述混合物而得內醯胺混合物，以與水不互溶之有機溶劑萃取該內醯胺混合物或以與水不互溶之有機溶劑萃取，藉內醯胺混合物之相分離從硫酸鉍水溶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明(4)

液層分離出之內醯胺油層(以下稱為“內醯胺油”)而得含內醯胺成份之萃取液，進而，將該萃取液以水反萃取以轉移己內醯胺至水層，因此十二烷內醯胺仍留在有機溶劑層中(所謂“共內醯胺化方法”)(該法已述於如日本專利公告第7254/1971號中)。已知亦有製備葵內醯胺及己內醯胺之相似的共內醯胺化方法(如日本專利公告第10168/1971號)

然而，該些方法須進一步地改善所得內醯胺之產率及品質。

發明概述

本發明之目的係在克服上述問題及提供同時製備出高產率及高品質之己內醯胺及十二烷內醯胺之方法，該法係在硫酸及發煙硫酸存在下，以適當調整之條件藉連續進行貝克曼重排反應，使環己酮肟及環十二酮肟之混合物轉化成內醯胺。

本發明人已廣泛地研究解決上述問題之道並將貝克曼重排反應之條件指明於特定範圍中，發現能得到高產率之高品質的內醯胺而完成本發明。

亦即，本發明係在硫酸及發煙硫酸的存在下，使環己酮肟與環十二酮肟之混合物以40/60至70/30之重量比，連續進行貝克曼重排反應以同時製備己內醯胺及十二烷內醯胺之方法，此處之改進為調整在重排反應液中所使用之硫酸及發煙硫酸之用量，以使游離 SO_3 濃度及硫酸對肟之莫耳比 m 滿足下式：

$$0.5 \text{ wt} \% \leq \text{游離 } \text{SO}_3 \text{ 濃度} \leq 4 \text{ wt} \%$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (6)

及 $1.2 < m \leq 1.75$

式中， $m = (\text{硫酸之莫耳數} + \text{游離 } SO_3\text{之莫耳數}) / (\text{OX-6之莫耳數} + \text{OX-12之莫耳數})$ 其中，OX-6表示環己酮肟及OX-12表示環十二酮肟，

且該重排反應係在下列條件下完成：

重排反應 溫度：85至100℃

反應時間：1至3小時。

另外，在重排反應後，重排反應混合物之熱處理可在下列條件下完成：

重排反應混合物之熱處理

{ 溫度：110至120℃
反應時間：0.5至1.5小時

較佳實例之說明

本發明將詳述如下。

依兩起始物質與產物之混合物的熔點，以及起始物質之水含量而言，在藉貝克曼重排反應，自環己酮肟及環十二酮肟之混合物連續製備己內醯胺及十二烷內醯胺之方法中，所用之環己酮肟及環十二酮肟之重量比為40/60至70/30，較佳為40/60至60/40。

為增加內醯胺之產率及獲得高品質內醯胺，反應期間避免產物變質是很重要的；為避免產物變質，所用之硫酸及游離 SO_3 之莫耳數必須滿足下式： $1.2 < m \leq 1.75$

式中， $m = (\text{硫酸之莫耳數} + \text{游離 } SO_3\text{之莫耳數}) / (\text{OX-6之莫耳數} + \text{OX-12之莫耳數})$ 及OX-6與OX-12定義同上。若 m 不大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (6)

於 1.2, 產物品質會因副產之雜質而降低; 而若 m 大於 1.75, 內醯胺之變質則變得顯著且所得之內醯胺油會在隨後如以氨氣或氨水中和, 以有機溶劑萃取及以水反萃取之步驟中造成不溶之泥狀產物, 而使操作變得困難。 m 之較佳範圍為 $1.28 \leq m \leq 1.6$ 。另外, 在重排反應溶液中之游離 SO_3 濃度為 $0.5 \text{ wt} \% \leq \text{游離 } SO_3 \text{ 濃度} \leq 4 \text{ wt} \%$, 較佳為 $0.8 \text{ wt} \% \leq \text{游離 } SO_3 \text{ 濃度} \leq 3 \text{ wt} \%$ 。若其小於 $0.5 \text{ wt} \%$, 產物品質會降低, 而其超過 $4 \text{ wt} \%$ 時, 己內醯胺及十二烷內醯胺之變質則變得顯著且在隨後之以氨氣或氨水中和中, 內醯胺油及硫酸銨或硫酸銨水溶液之相分離會變得困難。

重排反應之溫度為 85 至 100°C , 較佳為 90 至 95°C , 且反應時間為 1 至 3 小時, 較佳為約 2 小時。

重排反應溶液之熱處理溫度為 110 至 120°C , 較佳為 115 至 120°C 且其時間為 0.5 至 1.5 小時, 較佳為約 1 小時。該熱處理係在極高溫下進行, 故為防止所形成之內醯胺之分解, 特別須避免長時間加熱所得之產物且使所用之硫酸及游離 SO_3 濃度之莫耳比 m 分別為 $1.6 \text{ wt} \%$ 或更少及 0.8 至 $2.5 \text{ wt} \%$ 。藉該重排反應溶液之熱處理的進行, 己內醯胺之品質會變得極優異。

以如上述之貝克曼重排反應得到之產物能依據該技藝中習知之方法加以處理, 例如, 用氨水或氫氧化鈉中和該重排反應溶液以得內醯胺混合物, 及以與水不互溶之有機溶劑萃取該內醯胺混合物, 或以與水不互溶之有機溶劑萃取, 藉內醯胺混合物之相分離, 而從硫酸銨水溶液相中分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (7)

離出之內醯胺油，而獲得含內醯胺成份之萃取液；然後，以水反萃取該萃取液，以便將己內醯胺轉移至水相中，而將十二烷內醯胺留在有機溶劑相中，若需要，可進行蒸發處理。

實施例

本發明將以實施例詳述如下，但本發明之範圍並非限定於此。

實施例 1 (m:1.58, 游離 SO_3 濃度:1wt%)

將包括 49wt% 之環己酮肟，49wt% 之環十二酮肟及 2wt% 之水的肟混合液，與經製備之包括 44.2wt% 之 98% 硫酸及 55.8wt% 之 26% 發煙硫酸之發煙硫酸，以 49:51 之重量比連續饋入具有 1 公升容積且裝置有攪拌器，冷凝器及溢流線之有套由玻璃做成之反應器中，同時攪拌之以使溶液之留駐時間為 2 小時。將約 60℃ 之溫水饋入該套中且控制溫水量以使反應器中之溫度為 90 至 95℃。

8 小時後，當反應呈靜止狀態時，將自溢流線取出之重排反應溶液置入玻璃瓶中，為時 2 小時。繼而把產生之重排反應溶液 (1420g) 倒入具有 5 公升容積及裝置有攪拌器及冷凝器的由玻璃做成之反應容器中，然後該重排反應溶液之熱處理在攪拌下，於 120℃ 進行 1 小時。

其次，將 1720g 之 40wt% 硫酸銨水溶液置入具有 5 公升容積且裝置有標計，攪拌器及冷凝管之有套由玻璃做成之容器中，然後藉由蒸氣送入套中將溫度升至 100℃，接著，在 pH 範圍為 5.4 至 5.6 下，將為受熱處理溶液之一部份的重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (8)

排反應溶液 1200g 及 14% 氨水 1560g 同時逐滴加入硫酸銨溶液中 (約超過 2 小時)，在 95 至 100℃ 靜置所產生之經中和溶液以分離 6408 之包括己內醯胺與十二烷內醯胺之內醯胺油相及 3830g 之 40wt% 硫酸銨水相。

以肪為基準，己內醯胺及十二烷內醯胺之產率自重排反應至中和及分離，各分別為 98%。在分離後之硫酸銨水相中加入 2000g 甲苯後，在溫度範圍為 60 至 65℃ 下進行萃取 15 分鐘以回收硫酸銨水相中之己內醯胺至甲苯相中；把該甲苯相分成兩部份後，在 60 至 65℃ 及攪拌下，以其中一份甲苯相萃取前述之內醯胺油相；再於攪拌下，同樣以剩餘之甲苯相萃取為萃取殘留物之分離後的水相。以上兩甲苯萃取液之混合液含有 10wt% 之己內醯胺及 11wt% 之十二烷內醯胺。

	內醯胺油相	40wt% 硫酸銨水溶液
己 內 醯 胺	40wt%	0.8wt%
十二烷內醯胺	44wt%	0.0wt%

將所得之己內醯胺及十二烷內醯胺之甲苯溶液以 4000g 水在 60℃ 下萃取，以將己內醯胺萃取至水相中。所得之己內醯胺水溶液以陽離子交換樹脂 (Amberlite 200C, 商品名, Organo Co. 有售) 及陰離子交換樹脂 (Amberlite

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明(9)

IRA-900, 商品名, Organo Co.有售)處理後, 經縮合所得之粗己內醯胺進而加入以純己內醯胺為基準之0.16% NaOH, 進行真空蒸餾以得己內醯胺產物。所得己內醯胺之品質為如下所述。

0.1N過錳酸鉀消耗量: 1.80 cc/kg

紫外線透射比(290nm, 50%溶液): 98.0%

0.1N過錳酸鉀消耗量係由將己內醯胺100g溶於250ml, 濃度8莫耳/公升之硫酸中及以0.1N過錳酸鉀水溶液滴定之所計算而得者。

另外, 紫外線透射係紫外線在290nm之波長下, 對己內醯胺之50%水溶液之透射, 且其會因如芳胺或偶氮化合物之雜質存在而減少。

實施例2(m: 1.71, 游離SO₃濃度: 2wt%)

反應如實施例1之相同方法進行, 但是將如實施例1之肟混合物與經製備之包括40.7wt%之98%硫酸與59.3wt%之26%發煙硫酸之發煙硫酸以47.4:52.6之重量比饋入, 以用於重排反應。

以肟為基準, 己內醯胺及十二烷內醯胺之產率, 自重排反應至中和及分離分別為98%及97%。

實施例3(m: 1.58, 游離SO₃濃度: 1wt%, 反應混合物不經熱處理)

除了不進行重排反應溶液之熱處理外, 反應以如實施例1之相同方法實行。以肟為基準, 己內醯胺及十二烷內醯胺之產率各分別為98%。

五、發明說明 (10)

此外，在如實施例 1 之相同方法中，己內醯胺係以水自甲苯溶液中萃取出且離子交換樹脂處理，並進行縮合及蒸餾以獲得己內醯胺產物。所得己內醯胺之品質如下所述。

0.1N 過錳酸鉀消耗量：1.65 cc/kg

紫外線透射 (290 nm, 50% 溶液)：91.6%

比較例 1 (m:2.0, 游離 SO₃ 濃度：4 wt%，重排反應溫度：100℃)

反應如實施例 1 之相同方法進行，但是將如實施例 1 之肟混合物與經製備之包括 34.3 wt% 之 98% 硫酸及 65.7 wt% 之 26% 發煙硫酸之發煙硫酸以 43.8:56.2 之重量比饋入以用於該重排反應 (內容器溫度為 98 到 103℃) 在使用氨水中和中，會產生大量之泥狀不溶物，使內醯胺油相及硫酸銨水溶液之相分離難以進行。

以肟為基準，己內醯胺及十二烷內醯胺之產率分別為 95% 及 67%。

實施例 4 (m:1.39, 游離 SO₃ 濃度：1 wt%)

反應以如實施例 1 之相同方法進行，但是將包括 57.7 wt% 之環己酮肟，38.5 wt% 之環十二酮肟與 3.8 wt% 之水的肟混合物，以及經製備之包括 15.6 wt% 之 98% 硫酸與 84.4 wt% 之 26% 發煙硫酸之發煙硫酸以 52.2:47.8 饋入，以用於重排反應。

以肟為基準，己內醯胺及十二烷內醯胺之產率分別為 98.6% 及 95.7%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

此外，在如實施例 1 之相同方法中，以水自甲苯溶液萃取出己內醯胺且進行離子交換樹脂處理，縮合及蒸餾，以獲得己內醯胺產物。所得己內醯胺之品質為如下所述。

0.1N 過錳酸鉀消耗量：2.4 cc/kg

紫外線透射 (290nm, 50% 溶液)：91.6%

實施例 5 (m:1.42, 游離 SO₃ 濃度：2wt%)

反應以如實施例 1 之相同方法進行，但是將包括 67.2 wt% 之環己酮肟，28.8wt% 之環十二酮肟及 4.0wt% 之水的肟混合物，以及經製備之包括 11.0wt% 之 98% 硫酸，89.0wt% 之 26% 發煙硫酸之發煙硫酸以 50.5:49.5 之重量比饋入以用於重排反應。

以肟為基準，己內醯胺及十二烷內醯胺之產率分別為 98.1% 及 96.2%。

此外，在如實施例 1 之相同方法中，以水自甲苯溶液萃取出己內醯胺且進行離子交換樹脂處理、縮合及蒸餾以獲得己內醯胺產物。所得己內醯胺之品質為如下所述。

0.1N 過錳酸鉀消耗量：1.7 cc/kg

紫外線透射 (290nm, 50% 溶液)：95.1%

比較例 2 (m:1.81, 游離 SO₃ 濃度：4wt%，重排反應溫度：100℃)

反應以如實施例 1 之相同方法進行，但是將包括 57.7wt% 之環己酮肟、38.5wt% 之環十二酮肟及 3.8wt% 之水的肟混合物，以及經製備之包括 12.8wt% 之 98% 硫酸與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

五、發明說明 (12)

87.2wt% 之 26% 發煙硫酸之發煙硫酸以 45.6:54.4 之重量比饋入以用於重排反應，且在內容器溫度 98 至 103℃ 時完成該重排反應。用氨中和期間，產生如比較例 1 之泥狀不溶物。

以肟為基準，己內醯胺及十二烷內醯胺自重排反應至中和反應之產率分別為 93% 與 71%。

比較例 3 ($m:1.90$ ，游離 SO_3 濃度：4.5wt%，反應混合物不經熱處理)

反應以如實施例 1 之相同方法進行，但是將包括 49.0wt% 之環己酮肟，49.0wt% 之環十二酮肟及 2.0wt% 之水的肟混合物，以及經製備之包括 30.3wt% 之 98% 硫酸與 69.7wt% 之 26% 發煙硫酸之發煙硫酸以 45:55 之重量比饋入以用於重排反應且不做反應混合物之熱處理。用氨中和期間，產生如比較例 1 中之泥狀不溶物且大量不溶物會轉移至硫酸銨水溶液中。

以肟為基準，己內醯胺及十二烷內醯胺自重排反應至中和反應之產率分別為 83% 及 66%。

比較例 4 ($m:1.58$ ，游離 SO_3 濃度：4.6wt%)

反應以如實施例 1 之相同方法進行，但是將包括 49.0wt% 之環己酮肟、49.0wt% 之環十二酮肟及 2.0wt% 之水的肟混合物，以及經製備之包括 23.2wt% 之 98% 硫酸與 76.8wt% 之 26% 發煙硫酸之發煙硫酸以 49.6:50.4 之重量比饋入，以用於重排反應。用 14% 氨水中和期間，產生如實施例 1 之泥狀不溶物且大量不溶物會轉移至硫酸銨水溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (13)

液中。

以肟為基準，己內醯胺及十二烷內醯胺自重排反應至中和反應之產率分別為94%及72%。

比較例 5 (m:1.59, 游離 SO_3 濃度:0.3wt%)

反應以如實施例 1 之相同方法進行，但是將包括 49.0 wt% 之環己酮肟，49.0 wt% 之環十二酮肟及 2.0 wt% 之水的肟混合物，以及經製備之包括 48.3 wt% 之 98% 硫酸與 51.7 wt% 之 26% 發煙硫酸之發煙硫酸以 49:51 之重量比饋入，以用於重排反應中。

以肟為基準，己內醯胺及十二烷內醯胺自重排反應至中和反應之產率分別為99%及98%。

此外，在如實施例 1 之相同方法中，以水自甲苯溶液萃取出己內醯胺，且進行離子交換樹脂處理，縮合及蒸餾以得己內醯胺產物。所得己內醯胺之品質為如下所述，其品質較實施例 1 者差。

0.1N 過錳酸鉀消耗量:5.0cc/kg

紫外線透射 (290nm, 50% 溶液):65.4%

如上所述，在本發明之條件下進行貝克曼重排反應之實施例，所得的內醯胺之產率及品質均明顯地較比較例所得者來的優異。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

200455

H3

表

	m	游離 SO ₃	Lc-6/ Lc-12 重量比例	重排反應 溫度及時間	二 次 加 熱	產率 L-c-6上 Lc-12下	Lc-6 品質 Kz UV透射	註
實例1	1.58	1 %	50/50	90-95℃ 2hr (連續)	120℃ 1hr (批式)	98 % 98 %	1.80 cc/kg 98.0 %	
實例2	1.71	2 %	50/50	90-95℃ 2hr (連續)	120℃ 1hr (批式)	98 % 97 %	未敘述	
實例3	1.58	1 %	50/50	90-95℃ 2hr (連續)	無	98 % 或更高 98 % 或更高	1.65 cc/kg 91.6 %	
實例4	1.39	1 %	60/40	90-95℃ 2hr (連續)	120℃ 1hr (批式)	98.6 % 95.7 %	2.4 cc/kg 91.6 %	
實例5	1.42	2 %	70/30	90-95℃ 2hr (連續)	120℃ 1hr (批式)	98.1 % 96.2 %	1.7 cc/kg 95.1 %	
比較例1	2.0	4 %	50/50	98-103℃ 2hr (連續)	120℃ 1hr (批式)	95 % 67 %	未敘述	*1)
比較例2	1.81	4 %	60/40	98-103℃ 2hr (連續)	120℃ 1hr (批式)	93 % 71 %	未敘述	*1)
比較例3	1.90	4.5 %	50/50	90-95℃ 2hr (連續)	無	83 % 66 %	未敘述	*1)
比較例4	1.58	4.6 %	50/50	90-95℃ 2hr (連續)	120℃ 1hr (批式)	94 % 72 %	未敘述	*1)
比較例5	1.59	0.3 %	50/50	90-95℃ 2hr (連續)	120℃ 1hr (批式)	99 % 98 %	5.0 cc/kg 65.4 %	

*1) 在 萃 取 時 產 生 之 不 溶 成 份

Lc-6: 己 內 酞 胺

Lc-12: 十 二 烷 內 酞 胺

四、中文發明摘要(發明之名稱：

己內醯胺與十二烷內醯胺之製備方法)

本發明係揭示一種同時製備己內醯胺與十二烷內醯胺之方法，該製法為在硫酸及發煙硫酸存在下，使環己酮肟及環十二酮肟之混合物，以40/60至70/30之重量比連續進行貝克曼重排反應(Beckmann rearrangement)，並調整重排反應溶液中硫酸與發煙硫酸之量以滿足下式之條件下進行：

$$0.5 \text{ wt} \% \leq \text{游離 } \text{SO}_3 \text{ 濃度} \leq 4 \text{ wt} \%$$

$$\text{及 } 1.2 < m \leq 1.75$$

$$\text{式中, } m = (\text{硫酸莫耳數} + \text{游離 } \text{SO}_3 \text{ 莫耳數}) / (\text{環己酮肟莫耳數} + \text{環十二酮肟莫耳數})$$

且該重排反應係在85至100℃之溫度下完成，反應時間為1至3小時。

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PREPARING CAPROLACTAM AND LAUROLACTAM)

There is disclosed a process for preparing caprolactam and laurolactam simultaneously by subjecting a mixture of cyclohexanone oxime and cyclododecanone oxime with a weight ratio of 40/60 to 70/30 to Beckmann rearrangement continuously in the presence of sulfuric acid and fuming sulfuric acid, under the conditions that amounts of the sulfuric acid and fuming sulfuric acid to be used in a rearrangement reaction solution are adjusted so as to satisfy the following formulae:

$$0.5 \% \text{ by weight} \leq \text{free } \text{SO}_3 \text{ concentration} \leq 4 \% \text{ by weight}$$

$$\text{and } 1.2 < m \leq 1.75$$

$$\text{wherein } m = (\text{molar number of sulfuric acid} + \text{molar number of free } \text{SO}_3) / (\text{molar number of cyclohexanone oxime} + \text{molar number of cyclododecanone oxime})$$

and the rearrangement reaction is carried out at a temperature of 85 to 100 °C and a reaction time of 1 to 3 hours.

附註：本案已向 日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1990.11.21 案號：314203/1990

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種同時製備己內醯胺及十二烷內醯胺之方法，該法係在硫酸及發煙硫酸的存在下，使環己酮肟及環十二酮肟之混合物，以40/60至70/30之重量比連續進行貝克曼重排反應，

其改善係在調整在重排反應溶液中硫酸及發煙硫酸之用量以滿足下式：

$$0.5\text{wt}\% \leq \text{游離 } \text{SO}_3 \text{ 濃度} \leq 4\text{wt}\%$$

及 $1.2 < m \leq 1.75$

式中， $m = (\text{硫酸之莫耳數} + \text{游離 } \text{SO}_3 \text{之莫耳數}) / (0X-6 \text{之莫耳數} + 0X-12 \text{之莫耳數})$ 其中0X-6表示環己酮肟且0X-12表示環十二酮肟，

並且該重排反應係在溫度85至100℃下進行，及反應時間為1至3小時。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中環己酮肟及環十二酮肟之重量比為40/60至60/40。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中 m 為滿足下式之數： $1.28 \leq m \leq 1.6$ 。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中反應溫度為90至95℃。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中反應時間為約2小時。
6. 如申請專利範圍第2項之方法，其中反應是在 $1.28 \leq m \leq 1.6$ ，反應溫度為90至95℃及反應時間為約2小時之條件下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中反應是在 m 為 1.6 或小於 1.6 及游離 SO_3 濃度為 0.8 至 2.5 wt% 之條件下進行。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在重排反應後，進而在溫度為 110 至 120℃ 之條件下進行熱處理 0.5 至 1.5 小時。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中熱處理係在溫度 115 至 120℃ 下進行約 1 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線