

# 公告本

|      |            |
|------|------------|
| 申請日期 | 87. 6. 15  |
| 案 號  | 87109428   |
| 類 別  | C08G 64/00 |

A4

C4

491867

(以上各欄由本局填註)

| 發 明 專 利 說 明 書 |               |                                                                                                                                                                                     |
|---------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱    | 中 文           | 支鏈聚碳酸酯之製法                                                                                                                                                                           |
|               | 英 文           | A process for producing branched polycarbonates                                                                                                                                     |
| 二、發明<br>人     | 姓 名           | 1. 寇安奈 Annett König<br>2. 班若沙 Lothar Bunzel<br>3. 修尤為 Uwe Hucks                                                                                                                     |
|               | 國 籍           | 1. - 3. 均德國籍                                                                                                                                                                        |
| 三、申請人         | 住、居所          | 1. 德國克弗城席柏街83號<br>Scheiblerstr.83, 47800 Krefeld, Germany<br>2. 德國坎培城歐罕街28號<br>Otto-Hahn-Str.28, 47906 Kempen, Germany<br>3. 德國安班城馬思路30號<br>Am Marienstift 30, 46519 Alpen, Germany |
|               | 代 表 人<br>姓 名  | 德商拜耳廠股份有限公司<br>Bayer Aktiengesellschaft                                                                                                                                             |
| 三、申請人         | 國 籍           | 德國                                                                                                                                                                                  |
|               | 住、居所<br>(事務所) | 德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368<br>D 51368 Leverkusen, Bayerwerk,<br>Federal Republic of Germany                                                                                               |
| 三、申請人         | 代 表 人<br>姓 名  | 白羅夫(Dr. Rolf Braun)<br>羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)                                                                                                                                        |

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

|          |
|----------|
| 承辦人代碼：   |
| 大類：      |
| I P C分類： |

A6  
B6

本案已向：

德 國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 案號： 西元1997年 19727709.8  
6月30日

， ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

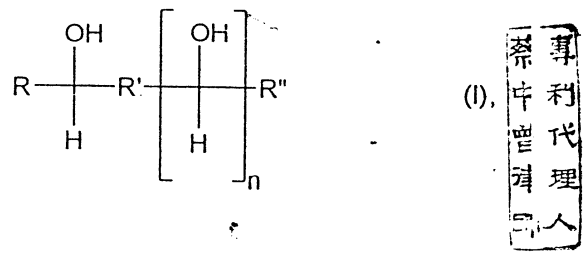
裝

訂

線

五、發明說明 ( 1 )

本發明關於一種藉熔融轉酯化方法從二酚類、二芳基碳酸酯和支鏈劑，視情況選用催化劑在 80 和 400℃ 之間的溫度和 1 大氣壓和 0.01 毫巴之間的壓力下製備支鏈聚碳酸酯的方法，其特徵為每 100 莫耳二酚使用 0.05 至 2 莫耳，較佳係 0.10 莫耳至 1.5 莫耳之通式(I)之三-至六羥基脂肪族醇類



其中

R' 是單鍵，線性 C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> 伸烷基或有支鏈的 C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> 伸烷基，最好是含 1 至 18C 原子之線性伸烷基，

其中

R 和 R'' 是相同或不同，指 H、線性 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、支鏈 C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> 烷基或 R'''OH，其中 R''' 是線性 C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> 伸烷基或支鏈 C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> 伸烷基，和

其中

n 是 2、3、4 或 5，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 2 )

作為支鏈劑。

最好 R 和 R'' 基團是 H-、CH<sub>3</sub>-和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-，

和較佳的 R' 基團是 -CH<sub>2</sub>-和 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-。

而且，適合的支鏈劑也包括由式(I)的醇類自我縮合以分離出水所形成的醚類，事實上也包括單醚類和較高的醚類。

所以本發明關於根據本發明方法的延伸，其特徵為取代式(I)中的醇類，其自我縮合所形成的醚類之使用量為每 100 莫耳二酚有 0.05 至 2 莫耳，較佳係 0.1 莫耳至 1.5 莫耳。

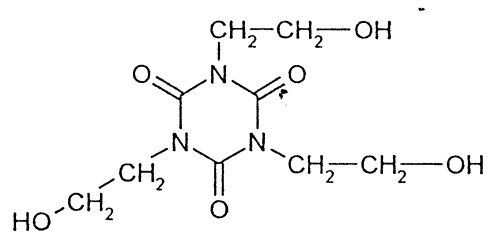
依根據本發明方法所製成的聚碳酸酯是無溶劑且天生具有淺顏色。他們最好具有 <1200ppm 之低 OH 終端基含量，與線性聚碳酸酯比較，其特色為其在熔化物上所增加的安定度和其所增加的特性黏度以及其降低火災事件中滴落的行為。

DE-A 1570533 描述以熔融轉酯化方法製備支鏈聚碳酸酯的方法。

五、發明說明 ( 3 )

根據 DE-A 2500092 使用 3,3-雙-(4-羥基芳基)-側氧基吡啶作為製造支鏈聚碳酸酯的支鏈劑。

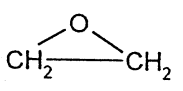
EP-A 0140341 描述以熔化酯基轉移方法的方式，利用三羧酸的三芳基酯類例如三苯六羧酸作為支鏈劑以製備支鏈聚碳酸酯的方法。在 EP-A 0708130 中，於其他物質裏引用 1,3,5-參(2-羥基乙基)-三聚氰酸(II)



專利代理人  
林 中 聖 律師

作為特殊 2-步驟方法(EP-A 0708130 之第 4 頁，第 33 行)中的支鏈劑，但其不用於實例中。

但是在熔融轉酯化的溫度下，化合物(II)應轉型和分解以分離



專利代理人  
林 中 聖 律師

此相同地可應用在 3,4,5-三羥基苯基乙醇(III)

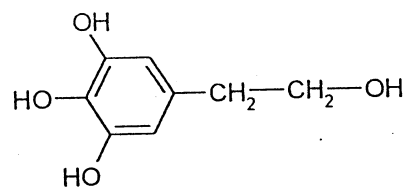
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ( 4 )

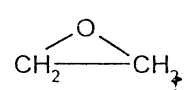


(III)

專利代理人

其被引用作為支鏈劑(EP-A 0708130 中第 4 頁，第 41 行)。

在此也可得到分離



專利代理人

相反地，根據本發明所用的式(I)脂肪族醇類是熱安定的，所以在所有例子中其不會分解但會合併形成較高分子量的醚類。

但是因為脂肪族聚醇無法以控制方式摻入於在工業上所用之相界面程序中，和因為工業上不再使用此稱為吡啶程序之用於有機溶液中的方法，所以根據本發明方法或熔化酯基轉移可提供一種將脂肪族支鏈位置以良好的複製性摻入熱塑性芳族聚碳酸酯中的實際方法。

所以本發明也關於藉根據本發明方法可獲得的熱塑性支鏈

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ( 5 )

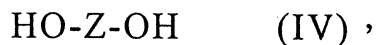
聚碳酸酯。

如上所提及，其特色為其在熔化物中所增加的安定度和其所增加的特性黏度。同時與線性聚碳酸酯比較，其降低在火災事件中滴落的行為。

適合醇類(I)的例子包括異戊四醇、甘油、1,2,3,6-己烷四醇和 2,5-二甲基-1,2,6-六烷三醇。

適合(I)的醚是例如二異戊四醇。

根據本發明適合的二酚類是這些式(IV)的化合物



其中

Z 是二價基團，其最好包含 6 至 30C 原子，其可為單核或聚核物，其可包含雜原子，其可橋接或可包含一個環形結構，和其可視情況包含不會改變或不會反應的惰性取代基，不論在根據本發明方法的反應條件下或在已知根據本發明可獲得的聚碳酸酯製造條件下。

可引用的例子包括對苯二酚、間苯二酚、雙-(羥基苯基)-烷

# 五、發明說明 ( 6 )

類、雙-(羥基苯基)-環烷類、雙-(羥基苯基)-硫醚、-醚類、-亞砜、-砜和 $\alpha,\alpha$ -雙-(羥基苯基)-二異丙基苯和其中包含烷基化和氯化核的化合物。

適合的二酚類例子是描述於美國專利 3028365、299835、3062781、3148172 和 4982014、在 DE-OS1570703 和 2063050 和在 H. Schnell 所著"聚碳酸酯的化學和物理"，Interscience 出版社，紐約，1964 的專題論文中。

較佳的二酚類包括

- 4,4'-二羥基苯基，
- 2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷，
- 2,4-雙-(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷，
- 1,1-雙-(4-羥基苯基)-環己烷，
- $\alpha,\alpha$ -雙-(4-羥基苯基)-對異丙基苯，
- $\alpha,\alpha$ -雙-(4-羥基苯基)-間異丙基苯，
- 2,2-雙-(3-甲基-4-羥基苯基)-丙烷，
- 2,2-雙-(3-氯基-4-羥基苯基)-丙烷，
- 雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-甲烷，
- 2,2-雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-丙烷，
- 雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-砜，
- 2,4-雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-甲基丁烷，

## 五、發明說明 ( 7 )

1,1-雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-環己烷，  
 $\alpha,\alpha$ -雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-對異丙基苯，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-3-甲基環己烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3-二甲基環己烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-4-甲基環己烷，  
2,2-雙-(3,5-二氯基-4-羥基苯基)-丙烷，  
2,2-雙-(3,5-二溴基-4-羥基苯基)-丙烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷，  
2,2-雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-苯基乙烷，  
2,2-雙-(4-羥基苯基)-2,2-二苯基乙烷，  
9,9-雙-(4-羥基苯基)-蒽，  
9,9-雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-蒽。

特別佳的二酚類例子包括

2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷，  
2,2-雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-丙烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-環己烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-3-甲基環己烷，  
1,1-雙-(4-羥基苯基)-4-甲基環己烷，  
9,9-雙-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-蒽。

## 五、發明說明 ( 8 )

最佳的二酚類包括

2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷，

1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，

和 1,1-雙-(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷。

也可使用任何上述二酚類的混合物。

在本發明的觀念中羧酸酯類是二- $C_6$ - $C_{14}$  芳基酯類。最好是酚的二酯類或經烷基取代的酚類，稱為二苯基碳酸酯或二甲苯酚基碳酸酯。

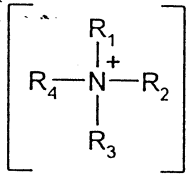
相對於 1 莫耳雙酚，羧酸二酯類的使用量為 1.01 至 1.30 莫耳，較佳係 1.02 至 1.15 莫耳。

儘可能使用純形式之二酚類、羧酸二酯類和支鏈劑。可以已知方式藉再結晶獲得純二酚類和純羧酸酯類。清洗和蒸餾是其他可能純化二酚類和羧酸酯類的方法。

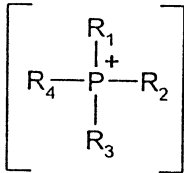
最好使用之催化劑是從文獻中(見例如 US-A3442864、JA-A14742/72、US-A5399659 和 DE-A-19539290)已知的銨和鎂鹽。

五、發明說明 ( 9 )

其例子包括這些式(Va)和(Vb)的化合物



(Va)



(Vb)

專利代理人  
中興洋行

其中

$R_1$  至  $R_4$ ，彼此獨立，可為  $C_1$ - $C_{16}$  烷基、芳基或環烷基，  
和  $X^-$  是陰離子，相當於具有  $pK_B < 11$  之酸-鹼對  $H^+ + X^- \rightleftharpoons HX$ 。

適合的銨鹽和磷鹽例子包括：

四甲基銨四苯基硼酸鹽，

四苯基磷四酚鹽，

氟化四苯基磷，

四苯基磷四苯基硼酸鹽，

二甲基二苯基銨氫氧化物，

四乙基銨氫氧化物，

四甲基銨氫氧化物，

四甲基銨醋酸鹽，和

氟化四甲基銨。

## 五、發明說明 (10)

最好使用之催化劑也包括根據 US-A5319066 的胍。咪唑也適合。

相對於 1 莫耳二酚，催化劑的使用量最好為  $10^{-8}$  至  $10^{-4}$  莫耳，較佳係  $10^{-7}$  至  $10^{-5}$  莫耳之濃度。

催化劑可單獨使用或以彼此合併的方式使用；其可在程序開始時加入或只在程序過程期間加入。

若使用催化劑合併物，在上面已引用之 US-A5399659 中已揭示事實上在稱為縮合聚合反應相期間的程序過程期間，也可結合使用鹼金屬或鹼土金屬化合物或鹽類。

根據本發明方法一般可在一個步驟中完成，其中然後所有反應物在 0.1 至 5 小時內，較佳係 0.25 至 3 小時內，於  $80^{\circ}\text{C}$  至  $250^{\circ}\text{C}$ ，較佳係在  $100^{\circ}\text{C}$  至  $230^{\circ}\text{C}$ ，特別是在  $120^{\circ}\text{C}$  至  $190^{\circ}\text{C}$  的溫度和普通壓力下熔化。

在此程序過程中，根據本發明所用的支鏈劑可先比二酚類和二芳基碳酸酯類的熔化晚些加入。

之後，藉施以真空和增加溫度蒸出單酚以製造寡碳酸酯。

### 五、發明說明 ( 11 )

接著，進一步增加溫度至 240 至 400°C 並降低壓力至 0.01 毫巴可製造聚碳酸酯。

若無使用催化劑，根據本發明此反應需要非常長的反應時間。所以反應最好利用一種或兩種催化劑來進行。

當使用一種催化劑時，其可在熔化前加入或在寡碳酸酯生成前加入熔化物中。

當使用兩種催化劑時，其最好分開加入，一種在開始時加入反應物中和另一種則加入於寡碳酸酯熔化物中。

所以可降低反應時間和降低反應溫度，特別是在縮合聚合反應相中。

當程序是在數步驟中進行時，即當反應在至少一點被中斷時，一般使用時間錯開添加兩種催化物。其最好在寡碳酸酯步驟完成後進行。

在此程序過程中，如上所提及，每莫耳最初使用的二酚，鹼金屬或鹼土金屬催化劑最好以  $10^{-8}$  至  $10^{-4}$  莫耳，較佳係  $10^{-7}$  至  $10^{-5}$  莫耳之量用於第二個步驟中。例子包括鋰、鈉、鉀、鉍、鈣、鋇和鎂之氫氧化物、碳酸鹽、鹵化物、酚鹽、

## 五、發明說明 ( 12 )

二酚鹽、氟化物、醋酸鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽和氫硼化物。

當此方法是在數步驟中進行時，此也可提供甚至更晚加入支鏈劑即先將他們加入寡碳酸酯中的選擇。

根據本發明所用的支鏈劑可以無溶劑、固體或熔化物、如一種水溶液、熔化於酚中或為一種目標寡-或聚碳酸酯濃縮物的形式加入。

每莫耳二酚可有計畫地加入 0.01-10 莫耳%量之不容易揮發的酚類如異丙苯基酚或 4-苯基酚以調整分子量，即為了終止鏈。

在製造寡碳酸酯之 2-步驟程序中，溫度是在保持在 100 和 290°C 之間，較佳係在 150 和 280°C 之間。對於寡碳酸酯的縮合聚合反應，溫度是保持在 230 和 400°C 之間，較佳係在 250 和 320°C 之間。

製造寡碳酸酯的壓力範圍是在 1 巴和 0.5 毫巴之間，較佳係在 500 毫巴和 1 毫巴之間。

縮合聚合反應的壓力範圍是在 100 毫巴和 0.01 毫巴之間。

### 五、發明說明 ( 13 )

寡碳酸酯具有 3000 至 24,000，較佳係 5000 至 20,000 的平均分子量  $M_w$ ，其是藉在二氯甲烷或在等重量之酚/鄰二氯苯混合物中測量相對溶液黏度所測得，其經光散射校正。

根據本發明方法可獲得的聚碳酸酯具有 12,000 至 60,000，較佳係 15,000 至 40,000 之重量平均分子量，其是藉在二氯甲烷或在等重量之酚/鄰二氯苯混合物中測量相對溶液黏度所測得，其經光散射校正。

根據本發明的方法可例如在攪拌槽中、薄膜蒸發器、降膜蒸發器、攪拌槽階式蒸發器、擠壓器、捏合機、單板反應器和高黏度板反應器中連續或批次進行。

可將一般與聚碳酸酯一起使用的添加劑、安定劑、填料和強化劑加入根據本發明所製得的聚碳酸酯中以改善其性質。在這些當中，下列輔助物質是適合的，如：安定劑(如 UV、熱和  $\gamma$  射線安定劑)、防靜電劑、流體提高劑、脫模劑、防火劑、色素、細微礦物和纖維物質，如烷基和芳基亞磷酸酯、磷酸酯和磷烷、低分子量羧酸酯、鹵素化合物、鹽類、白堊、石英粉和玻璃及碳纖維。

但是，其他聚合物也可與根據本發明的聚碳酸酯混合，如聚烯烴、聚胺基甲酸酯、聚苯乙烯。

## 五、發明說明 ( 14 )

最好在普通程序單元中將這些物質加入於已完成的聚碳酸酯中。

根據本發明所製得的聚碳酸酯是適合擠壓或進行射出模製。其熔化後卓越的安定度說明其也適合以吹模方法製造中空實體。例如，其優秀的特性黏度性質可容易獲得具有良好機械性質和較低應力裂解腐蝕之擠壓板。所有種類之模製和成型零件可藉射出模製製成如箱、線圈體、蓋子、家用品等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 15. )  
實例

MV 數可用以描述聚碳酸酯支化的特性。其定義為在 10 秒<sup>-1</sup> 及 10<sup>3</sup> 秒<sup>-1</sup> 時其熔融態黏度之比值。此比值愈高，代表其偏離牛頓行為的程度愈大，亦即其本身的黏度愈高。

對照實例 1

將 114.15 克(0.500 莫耳)雙酚 A 和 113.45 克(0.530 莫耳)二苯基碳酸酯秤入裝有攪拌器、內部溫度計和 Vigreux 管(30 厘米，鍍金屬)和橋的 500 毫升三頸瓶中。施以真空和以氮氣清洗(3 次)使該裝置處於無氧環境下，將混合物加熱至 150°C。然後加入相對於雙酚 A 之 0.0074 克(4\*10<sup>-3</sup> 莫耳%)含 70%四苯基磷酚鹽和 30%酚的附加產物，在 100 毫巴下蒸出所得酚。同時，將溫度增加至 250°C。1 小時後，將真空度提高至 10 毫巴。縮合聚合反應是在降低真空度至 0.5 毫巴和提高溫度至 280°C 下進行。

實例 1

將 114.15 克(0.500 莫耳)雙酚 A、113.45 克(0.530 莫耳)二苯基碳酸酯和 0.003 莫耳(0.204 克)異戊四醇秤入裝有攪拌器、內部溫度計和 Vigreux 管(30 厘米，鍍金屬)和橋的 500

## 五、發明說明 ( 16 )

毫升三頸瓶中。施以真空和以氮氣清洗(3次)使該裝置處於無氧環境下，將混合物加熱至 150°C 中。然後加入相對於雙酚 A 之 0.0074 克( $4 \times 10^{-3}$  莫耳%)含 70% 四苯基磷酚鹽和 30% 酚之附加產物，在 100 毫巴下蒸出所得酚。同時，將溫度增加至 250°C。1 小時後，將真空度提高至 10 毫巴。縮合聚合反應是在降低真空度至 0.5 毫巴和提高溫度至 280°C 下進行。

### 實例 2

程序如實例 1，除了使用 0.004 莫耳(0.272 克)異戊四醇之外。

### 實例 3

程序如實例 1，除了使用 0.008 莫耳(0.544 克)異戊四醇之外。

### 實例 4

程序如實例 1，除了使用 0.003 莫耳(0.381 克)二異戊四醇之外。

五、發明說明 ( 17. )  
實例 5

程序如實例 1，除了使用 0.008 莫耳(1.016 克)二異戊四醇之外。

| 實例   | 支鏈劑   | 支鏈劑，莫耳 % | 酚 OH， ppm | $\eta_{rel}^*$ (熔融狀) | $\eta_{rel}^*$ (束狀) | MV 數 | 色值   |
|------|-------|----------|-----------|----------------------|---------------------|------|------|
| 對照 1 | -     | -        | 380       | 1.246                | 1.232               | 1.80 | 0.28 |
| 1    | 異戊四醇  | 0.3      | 260       | 1.328                | 1.319               | 2.55 | 0.30 |
| 2    | 異戊四醇  | 0.4      | 380       | 1.335                | 1.330               | 3.27 | 0.30 |
| 3    | 異戊四醇  | 0.8      | 360       | 1.396                | 1.378               | 5.32 | 0.32 |
| 4    | 二異戊四醇 | 0.3      | 300       | 1.317                | 1.299               | 2.58 | 0.35 |
| 5    | 二異戊四醇 | 0.8      | 320       | 1.398                | 1.381               | 3.97 | 0.31 |

1.\*在 25℃ 和 5 克/升下於二氯甲烷中測得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：支鏈聚碳酸酯之製法 )

本發明關於一種以熔融轉酯化方法製備支鏈聚碳酸酯的方法，其中使用脂肪族醇類作為支鏈劑，並且也關於以此法所獲得的支鏈聚碳酸酯。

英文發明摘要 (發明之名稱：A process for producing branched polycarbonates )

The present invention relates to a process for producing branched polycarbonates by the melt transesterification method, wherein aliphatic alcohols are used as branching agents, and also relates to the branched polycarbonates obtainable by this process.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

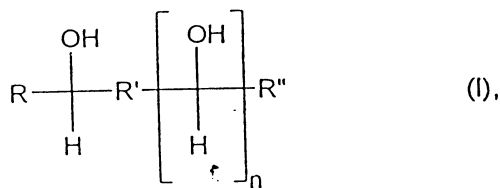
線

六、申請專利範圍

公 告 本

專利申請案第 87109428 號  
ROC Patent Appln.No. 87109428  
修正申請專利範圍中文本 - 附件一  
Amended Chinese in Chinese - Encl. (I)  
(民國 90 年 2 月 27 日送呈)  
(Submitted on February 27, 2001)

1. 一種藉熔融轉酯化方法，從二酚類、二芳基碳酸酯和支鏈劑，視情況選用催化劑在 80 和 400°C 之間的溫度和 1 大氣壓和 0.01 毫巴之間的壓力下製備支鏈聚碳酸酯的方法，其特徵為每 100 莫耳二酚使用 0.05 至 2 莫耳之通式(I)的三-至六羥基脂肪族醇類



其中

R' 是單鍵，線性 C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> 伸烷基或有支鏈的 C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> 伸烷基，

其中

R 和 R'' 是相同或不同，指 H、線性 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、支鏈 C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> 烷基或 R'''OH，其中 R''' 是線性 C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> 伸烷基或支鏈 C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> 伸烷基，和

其中

n 是 2、3、4 或 5，

作為支鏈劑。

## 六、申請專利範圍

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中取代式(I)中的醇類，其自我縮合所形成的醚類之使用量為每 100 莫耳二酚有 0.05 至 2 莫耳。
3. 一種熱塑性之支鏈聚碳酸酯，其係根據申請專利範圍第 1 項之方法所製得者。
4. 一種熱塑性之支鏈聚碳酸酯，其係根據申請專利範圍第 2 項之方法所製得者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線