

公 告 本

|      |                       |
|------|-----------------------|
| 申請日期 | 90 年 10 月 17 日        |
| 案 號  | 90125706              |
| 類 別  | C07C 68/00, B01J 31/2 |

 A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

|               |               |                                                                                                                                                       |
|---------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>新 型   | 中 文           | 羥基芳族化合物之氧化性羰基化方法                                                                                                                                      |
|               | 英 文           | Oxidative carbonylation of hydroxyaromatic compounds                                                                                                  |
| 二、發明<br>創 作 人 | 姓 名           | (1) 科瑞爾·謝耶夫 Shalyaev, Kirill Vladimirovich<br>(2) 布魯斯·強森 Johnson, Bruce Fletcher                                                                      |
|               | 國 籍           | (1) 俄羅斯 (2) 美國                                                                                                                                        |
|               | 住、居所          | (1) 美國紐約州克里夫頓公園荷蘭迪爾巷一六四號<br>164 Hollandale Lane, Clifton Park, NY 12065, USA<br>(2) 美國紐約州斯科細亞巽尼塞德路二十一號<br>21 Sunnyside Road, Scotia, NY 12302, U.S.A. |
| 三、申請人         | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 通用電機股份有限公司<br>General Electric Company                                                                                                            |
|               | 國 籍           | (1) 美國                                                                                                                                                |
|               | 住、居所<br>(事務所) | (1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號<br>1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA                                                                                    |
|               | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.                                                                                                                             |

裝

訂

線

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

國 ( 地區 )    申請專利，申請日期：                      案號：                      ， ☒有    ☐無主張優先權  
美國                      2000 年 10 月 30 日    09/699,829                      ☒有主張優先權

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 ( 3 )

芳族化合物，諸如苯酚、甲酚、二甲苯酚及對-枯基苯酚，通常較為理想且以苯酚最佳。然而本發明亦可使用二羥基芳族化合物，諸如間苯二酚、氫醌及 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷或稱「雙酚 A」，而其產物則為聚碳酸酯寡聚物。

本發明之碳酸二芳酯製法中的其他基本試劑為氧及一氧化碳，它們與苯酚反應而形成所企求之碳酸二芳酯。它們可以高純度形式使用，或以對其反應不具負面影響的另一種氣體予以稀釋而使用，諸如氮、氬或二氧化碳。

為簡潔起見，本發明觸媒系統之所有組份均定義為「成份」，不論該等組份間的反應是否在羰基化反應之前或期間發生。因此，該觸媒系統可包括該等成份及其任何反應產物。

該觸媒系統之成份 A 係一種重過渡金屬(較佳為鈮)或其化合物。因此，可用的鈮物質包括含元素鈮的實物諸如鈮黑、鈮/碳、鈮/氧化鋁及鈮/矽石；鈮化合物諸如氯化鈮、溴化鈮、碘化鈮、硫酸鈮、硝酸鈮、乙酸鈮及 2,4-戊二酸鈮；以及涉及諸如一氧化碳、胺類、腈類、膦類及烯烴類化合物之含鈮錯合物。在許多情況中較為理想的是有機酸(通常是 C<sub>2-6</sub> 脂族羧酸)的鈮(II)鹽，以及  $\beta$ -二酮類的鈮(II)鹽。乙酸鈮(II)及 2,4-戊二酸鈮(II)，尤其是後者，通常最為理想。亦可使用前述鈮物質的混合物。

成份 B 係至少一種溴化物或氯化物鹽。其可為鹼金屬或鹼土金屬溴化物或氯化物，較佳為溴化物，諸如溴化鋰、溴化鈉、溴化鉀、溴化鈣或溴化鎂。其亦可為溴化物鎘

(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)

鹽或氯化物鎘鹽，較佳為溴化物，包括氫溴化三烷基胺和溴化四烷基銨，溴化四烷基鎘，溴化六烷基胍鎘，及溴化銻。實例包括溴化四甲基銨，溴化四乙基銨或溴化四正丁基銨；四烷基鎘鹽諸如溴化四甲基鎘；或六烷基胍鎘鹽諸如溴化六乙基胍鎘。溴化物通常較為理想，尤以溴化四烷基銨為佳。

成份 C 係至少一種具有至少一個鉛-碳直接鍵的鉛化合物，即有機鉛化合物。有機鉛化合物的實例為四乙基鉛及四苯基鉛。四乙基鉛當然是可由商業市場獲得的，且已用作馬達用燃料(尤其是汽油)的抗爆添加劑，雖然因為其毒性而在美國不再使用於此目的。

有機鉛化合物的使用在觸媒組成物均勻性的改善上具有極佳的優勢。具體而言，對比於含氧化鉛(II)、烷醇鉛(II)或酚鉛(II)的類似混合物，有機鉛化合物、苯酚與離子性溴化物或氯化物(較佳為溴化或氯化鹼金屬或鹼土金屬)或鎘鹽(諸如溴化或氯化四烷基銨或四烷基鎘)所成的混合物為均質的。在較佳體系中，離子性溴化物或氯化物係實質上可溶於羥基芳族化合物中。在無法獲得離子性溴化物或氯化物之實質溶解性的體系中，則可添加潛溶劑，諸如美國專利 US Patent 6,114,564 所教示之四甘醇三甲醚或其他聚醚，該美國專利在此併入本發明中作為參考。

現在亦已發現經由在溴化四烷基銨的存在下，以苯酚預處理有機鉛化合物，可改善反應速率，此類預處理係在約 30-90°C 的溫度範圍下進行至少約 8 小時，且較佳為進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )

至少約 10 小時。

在該觸媒組成物中亦可存在有其他化合物。銻、鈷、銅、鈦及錳的化合物尤其有用，通常以 2,4-戊二酸鹽類(在鈦的情況中為氧基-2,4-戊二酸鹽)較為理想。

除了前述的反應物及觸媒系統之外，在反應系統中存在有乾燥劑是極為理想的。較佳的乾燥劑為非反應性物質諸如分子篩，例如 3-Å(下文中以「3A」表示)分子篩。它們通常與其他反應物隔離，如置於裝在攪拌軸上的籃子中或是類似的安排。

以羥基芳族化合物為基準，成份 A 通常以約 0.1-10,000 重量 ppm 之適當第 8、9 或 10 族金屬(通常為鈮)的量存在，而成份 B 的量則為每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 1-2,000 莫耳。成份 C 通常以每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 0.2-200 克原子之鉛的量存在。若存在有其他金屬的化合物，其量通常在每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 1-50 克原子的範圍內。

本發明方法較佳為進行如下，即將羥基芳族化合物及觸媒系統在一氧化碳及氧氣的壓力下送入反應器中，並加熱之。反應壓力通常在約 1-500 大氣壓(atm)的範圍內，較佳為 1-150 大氣壓。氣體的供應比例通常為約 1-50 莫耳百分比的氧，餘量為一氧化碳及隨意之一或多種惰性氣體，且因安全顧慮無論如何都須在爆炸範圍之外。氣體可分開引入或成混合物形式引入。反應溫度通常在約 60-150°C 的範圍內。通常較為理想的是，如美國專利 US Patent

(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 )

5,399,734 中所述(該美國專利在此併入本發明中作為參考)，將氣體壓力及一氧化碳和氧氣的分壓維持實質恆定，直到羥基芳族化合物的轉化作用完成為止。

經由本發明方法所製得之碳酸二芳酯可藉由習知技術予以離析。通常較為理想的是，如美國專利 US Patent 5,239,106 及 5,312,955 中所述(該等美國專利在此併入本發明中作為參考)，形成並熱裂解碳酸二芳酯與羥基芳族化合物所成之加合物。

本發明藉下列實施例予以例示說明。所有的百分比皆以重量計，除非另有指明。由產率及對碳酸二苯酯之選擇性的觀點而言，實施例之間試劑量的少量變化據信不具意義。

### 實施例 1-14

在總體積 25 微升( $\mu$ l)的小試管中，使用含有下列物質的觸媒系統進行羰基化實驗：苯酚，每莫耳苯酚 25 毫莫耳(mmol)之 2,4-戊二酸鈹(II)，以及每當量鈹各種比例之四乙基鉛、溴化四乙基銨(TEAB)及(在某些實施例中)2,4-戊二酸銻(III)、2,4-戊二酸鎂(III)或雙(2,4-戊二酸)鈦(IV)。

各試管以聚四氟乙烯隔膜蓋上，並裝上具有裂縫的雷管，將該等試管置於壓熱器中，並以 90 莫耳百分比一氧化碳及 10 莫耳百分比氧的混合物加壓該壓熱器至 88.4 大氣壓(atm)，且於 100°C 下加熱 3 小時。以氣相層析法分析該等試管內容物中的碳酸二苯酯。

(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 )

實驗結果示於表 I 中，其中比較用的對照組係使用氧化鉛(II)取代相當量之四乙基鉛。觸媒組份之比例係以每克原子鈹之金屬克原子量(g-a)或溴化物當量(eq)表示。TON，或稱轉化率，係指使用每莫耳鈹所製得之碳酸芳酯的莫耳數。

(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 )

表 I

| 實施例 | 鉛 (Pb)<br>g-a | 銻 (Ce)<br>g-a | 鈦 (Ti)<br>g-a | 錳 (Mn)<br>g-a | TEAB<br>eq | TON   | TON<br>對照組 |
|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|-------|------------|
| 1   | 12            | --            | --            | --            | 100        | 285   | 103        |
| 2   | 12            | --            | --            | --            | 400        | 2,184 | 2,785      |
| 3   | 12            | --            | --            | --            | 600        | 2,239 | 2,886      |
| 4   | 50            | --            | --            | --            | 100        | 250   | 447        |
| 5   | 50            | --            | --            | --            | 400        | 707   | 2,492      |
| 6   | 50            | --            | --            | --            | 600        | 4,885 | 4,692      |
| 7   | 12            | 5.6           | --            | --            | 100        | 1,451 | 1,635      |
| 8   | 12            | 5.6           | --            | --            | 400        | 1,824 | 2,011      |
| 9   | 50            | 5.6           | --            | --            | 100        | 1,612 | 1,828      |
| 10  | 50            | 5.6           | --            | --            | 400        | 3,044 | 2,735      |
| 11  | 12            | --            | 12            | --            | 100        | 881   | 1,020      |
| 12  | 12            | --            | 12            | --            | 400        | 1,544 | 1,434      |
| 13  | 12            | --            | --            | 12            | 100        | 947   | 1,005      |
| 14  | 12            | --            | --            | 12            | 400        | 642   | 568        |

顯然在大部份的情況中，含有四乙基鉛的觸媒組成物表現近似於含有氧化鉛(II)者，有時甚至更好。

實施例 15-18

(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 )

重複使用 5.6 當量銻鹽之實施例 7-10 的程序，但以等莫耳量之氯化四正丁基銻(TBAC)取代 TEAB。實驗結果(沒有對照組)示於表 II 中。

表 II

| 實施例 | 鉛 (Pb)<br>g-a | TBAC<br>eq | TON   |
|-----|---------------|------------|-------|
| 15  | 12            | 400        | 877   |
| 16  | 12            | 600        | 785   |
| 17  | 50            | 400        | 2,001 |
| 18  | 50            | 600        | 2,509 |

顯然在本發明中使用氯化物取代溴化物也是可行的。

## 實施例 19

將下列物質裝入抗壓反應器中：60.2 克(g)(640 毫莫耳)苯酚，4.5 毫克(mg)(0.0148 毫莫耳)2,4-戊二酸鈹(II)(以苯酚計 25 ppm 鈹)，308.1 mg 四乙基鉛及 2.0146g(9.59 毫莫耳)TEAB。將 30 g 之 3A 分子篩置於裝在各反應器攪拌軸上之聚四氟乙烯籃中。

將反應器密封，並以 90.1%(體積)一氧化碳與 9.9%氧之混合物將其加壓至 91.2 大氣壓，且予加熱攪拌 10 分鐘至 100°C。在此溫度下持續加熱並攪拌 5 小時，期間定時取樣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 10)

。所得碳酸二苯酯的 TON 為 4,367。

### 實施例 20

重複實施例 19 之程序，但在 TEAB 存在下及 70°C 下，以苯酚預處理四乙基鉛 12 小時。所得碳酸二苯酯的 TON 為 8,440，顯示出預處理之優點。

### 實施例 21

重複實施例 19 之程序，但以等莫耳量之溴化鈉取代 TEAB。該混合物亦包含 6 體積%之四甘醇三甲醚。獲得一均質溶液。該溶液可有效提供苯酚之氧化性羰基化作用。

雖然典型體系已為說明之目的而呈現如上，但前述說明及實施例不應視為對本發明範圍之限制。因此，熟習該項技術者可能在不偏離本發明精神及範圍的情況下，對本發明作出各種修正、調適、及選擇。

(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： 羥基芳族化合物之氧化性羰基化方法 )

有機鉛化合物諸如四乙基鉛可用於觸媒組成物中，而用於將羥基芳族化合物氧化性羰基化成碳酸二芳酯。它們係與第 8、9 或 10 族金屬(諸如鈀)或其化合物，以及溴化物或氯化物(諸如溴化四乙基銨)併用。

英文發明摘要 (發明之名稱： OXIDATIVE CARBONYLATION OF HYDROXYAROMATIC COMPOUNDS )

Organolead compounds such as tetraethyllead are useful in catalyst compositions for the oxidative carbonylation of hydroxyaromatic compounds to diaryl carbonates. They are employed in combination with a Group 8, 9, or 10 metal such as palladium, or a compound thereof, and a bromide or chloride such as tetraethylammonium bromide.

(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 )

## 本發明之背景

本發明係關於碳酸二芳酯之製備，尤其是使用具有改良均勻性之觸媒系統的此類製備。

碳酸二芳酯是在聚碳酸酯的製備上有價值的中間體，例如其可用於在熔體中與雙酚進行酯交換的聚碳酸酯製備中。這種聚碳酸酯製法相較於使用光氣(一種有毒氣體)作為試劑以及使用對環境有害之氯化脂族烴(諸如二氯甲烷)作為溶劑的方法而言，具有環保上的優點。

迄今已揭示多種經由羥基芳族化合物與一氧化碳及氧氣進行氧化性羰基化(下文中有時簡稱為「羰基化」)反應，而製備碳酸二芳酯的方法。一般而言，該羰基化反應需要一種相當複雜的觸媒。可參考如美國專利 US Patent 4,187,242，其中的觸媒包含原子序至少 44 的第 8、9 或 10 族金屬(下文中稱為「重過渡金屬」)或其錯合物，該等金屬由鈦、銻、鈹、鐵、銻及鉑所組成。

碳酸酯的製造常可藉由包括含鉛輔觸媒以及重過渡金屬觸媒而加以改善。適合的含鉛輔觸媒已廣泛述於多項專利及公開文獻中，尤其是美國專利 US Patent 5,498,789，其係在此併入本發明中作為參考。通常同樣需要使用的是各種鹵化物，例如溴化或氯化四正丁基銻，以作為觸媒系統的一部份。以用作惰性溶劑為特徵的化合物，諸如甲苯、乙醚、苯醚及乙腈，亦可存在於其中。

存在於此類觸媒組成物中的鉛化合物，諸如通常用作鉛來源的氧化鉛(II)或是烷氧化鉛(II)或苯氧化鉛(II)，常產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

B7-8

## 五、發明說明 ( 2 )

生各種問題。此類化合物可與所存在的其他物質產生交互作用，而且常形成沉澱物。這些在組成上變化無常的沉澱物，使羰基化反應無法具有再現性，同時對產率及/或選擇性產生無法預測的影響。它們也會對碳酸二芳酯的離析及純化產生負面影響，而且會損害觸媒組份的回收。

因此，發展出將鉛遞送至羰基化觸媒系統中的改良方法，即為吾人之所求。

## 本發明之概要說明

本發明提供含鉛觸媒系統，其具有改良性質，包括增加均勻性及催化結果之可預測性。

本發明的其中一方面，係為製備碳酸二芳酯的方法，其包含在其數量對羰基化作用有效之觸媒組成物的存在下，令至少一種羥基芳族化合物與氧及一氧化碳接觸，該觸媒組成物包含下列物質及其任何反應產物：

(A) 原子序至少 44 的第 8、9 或 10 族金屬或其化合物

(B) 至少一種溴化物或氯化物鹽，及

(C) 至少一種具有鉛-碳直接鍵的鉛化合物。

本發明的另一方面，係為包含上述定義之成份 A-C 的觸媒組成物。

## 本發明之詳細說明；較佳體系

任何羥基芳族化合物均可用於本發明方法中。單羥基

(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 1

附件 2A: 第 90125706 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 96 年 5 月 10 日更正

1. 一種製備碳酸二芳酯的方法，其包含在其數量對羰基化作用有效之觸媒組成物的存在下，令至少一種羥基芳族化合物與氧及一氧化碳接觸，該觸媒組成物包含下列物質：

(A) 原子序至少 44 的第 8、9 或 10 族金屬或其化合物，

(B) 至少一種溴化物或氯化物鹽，及

(C) 至少一種具有至少一個鉛-碳直接鍵的鉛化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該羥基芳族化合物為苯酚。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中成份 A 中之該第 8、9 或 10 族金屬為鈮。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中成份 A 為 2,4-戊二酸鈮(II)。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中成份 B 為溴化物鹽。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中成份 B 為鹼金屬或鹼土金屬溴化物，溴化物鎢鹽，溴化鎘，溴化銻，溴化四烷基銨，溴化四烷基鎘或溴化六烷基胍鎢。

(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 2

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中亦存在有乾燥劑。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒組成物中亦存在有銻、鈷、銅、鈦或錳的化合物。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以羥基芳族化合物為基準，成份 A 以約 0.1-10,000 ppm 之第 8、9 或 10 族金屬的量存在，成份 B 的存在量為每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 1-2,000 莫耳，成份 C 的存在量為每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 0.2-200 克原子的鉛，且任何銻、鈦或錳之化合物的量為每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 1-50 克原子。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧的比例為以氧與一氧化碳之總量計約 1-50 莫耳百分比。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中壓力維持在約 1-500 大氣壓的範圍，且溫度維持在約 60-150°C 的範圍。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氣體壓力及一氧化碳和氧氣的分壓係維持實質恆定，直到羥基芳族化合物的轉化作用完成為止。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種鉛化合物係在至少一種溴化物或氯化物鹽的存在下，以至少一種羥基芳族化合物預處理之。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該羥基芳族化合物為苯酚。

## 六、申請專利範圍 3

15.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該預處理係在約 30-90°C 的溫度範圍下進行至少約 8 小時。

16.一種製備碳酸二苯酯的方法，其包含在其數量對羰基化作用有效之觸媒組成物的存在下，令苯酚與氧及一氧化碳接觸，該觸媒組成物包含下列物質：

(A) 鈮或其化合物，

(B) 至少一種溴化或氯化四烷基銨、四烷基鏷或六烷基胍鎘，及

(C) 四乙基鉛或四苯基鉛。

17.一種觸媒組成物，其包含下列物質：

(A) 原子序至少 44 的第 8、9 或 10 族金屬或其化合物，

(B) 至少一種溴化物或氯化物鹽，及

(C) 至少一種具有至少一個鉛-碳直接鍵的鉛化合物。

18.如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中成份 A 中之該第 8、9 或 10 族金屬為鈮。

19.如申請專利範圍第 18 項之組成物，其中成份 A 為 2,4-戊二酸鈮(II)。

20.如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中成份 B 為溴化物鹽。

21.如申請專利範圍第 20 項之組成物，其中成份 B 為鹼金屬或鹼土金屬溴化物，溴化物鎘鹽，溴化鏷，溴化鎘，溴化四烷基銨，溴化四烷基鏷或溴化六烷基胍鎘。

## 六、申請專利範圍 4

22.如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中該觸媒組成物中亦存在有銻、鈷、銅、鈦或錳的化合物。

23.如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中以羥基芳族化合物為基準，成份 A 以約 0.1-10,000 ppm 之第 8、9 或 10 族金屬的量存在，成份 B 的存在量為每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 1-2,000 莫耳，成份 C 的存在量為每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 0.2-200 克原子的鉛，且任何銻、鈦或錳之化合物的量為每克原子成份 A 之第 8、9 或 10 族金屬約 1-50 克原子。

24.一種用於由至少一種羥基化合物製備碳酸二芳酯的觸媒組成物，其包含下列物質：

(A) 原子序至少 44 的第 8、9 或 10 族金屬或其化合物，

(B) 至少一種溴化物或氯化物鹽，及

(C) 至少一種具有至少一個鉛-碳直接鍵的鉛化合物，

其中該觸媒組成物係經由在至少一種溴化物或氯化物鹽的存在下，以至少一種羥基芳族化合物預處理該至少一種鉛化合物而製得。

25.如申請專利範圍第 24 項之組成物，其中該羥基芳族化合物為苯酚。

26.如申請專利範圍第 24 項之組成物，其中該預處理係在約 30-90°C 的溫度範圍下進行至少約 8 小時。

27.一種觸媒組成物，其包含下列物質：

## 六、申請專利範圍 5

(A) 鈹或其化合物，

(B) 至少一種溴化或氯化四烷基銨、四烷基磷或六烷基胍鎘，及

(C) 四乙基鉛或四苯基鉛。

28.如申請專利範圍第 27 項之組成物，其係製備如下，即在四乙基鉛或四苯基鉛與鈹或其化合物混合之前，先在至少一種溴化或氯化四烷基銨、四烷基磷或六烷基胍鎘的存在下，以苯酚預處理該四乙基鉛或四苯基鉛。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂