

申請日期	91 年 12 月 27 日
案 號	91137738
類 別	C07C 68/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

200301249

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	碳酸酯的製造方法
	英 文	
二、發明 創作 人	姓 名	(1) 三宅信壽 (2) 永原肇
	國 籍	(1) 日本國岡山縣倉敷市連島町鶴新田九五三
	住、居所	(2) 日本國岡山縣倉敷市堀南八八四一一七
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	代 表 人 姓 名	(1) 山本一元

裝 訂 線

經濟部智慧財產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：

國(地區) 申請專利,申請日期: 案號: , 有 無主張優先權

日本	2001 年 12 月 27 日	2001-396537	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2001 年 12 月 27 日	2001-396545	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002 年 3 月 19 日	2002-076417	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002 年 8 月 8 日	2002-230991	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002 年 8 月 9 日	2002-232544	<input checked="" type="checkbox"/> 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明所屬之技術領域

本發明係有關使用有機金屬化合物及二氧化碳之碳酸酯的製造方法。更詳細地說，本發明係有關一種碳酸酯之製造方法，其特徵為，(1) 使具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及二氧化碳反應；而得反應所形成之含碳酸酯的反應混合物；(2) 由反應混合物分離碳酸酯，而得殘留液，(3) 使殘留液與醇反應，形成具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及水後，由有機金屬化合物去除水，再回收步驟(3) 所謂有機金屬化合物供步驟(1) 循環用。利用本發明之方法可由具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及二氧化碳，以高收穫率製造碳酸酯。二氧化碳無毒性及腐蝕性且廉價，又，本發明方法所得之有機金屬化合物可再生、再循環使用，故不會有來自該有機金屬化合物之廢棄物，且無需廢棄物用之大量脫水劑，因此，本發明之製造方法極適合產業上使用，及具有高商業價值。

先前技術

碳酸酯除了可作為提升辛烷價用之汽油添加劑、減少排氣中微粒用之柴油燃料添加劑與添加劑用，還可作為合成聚碳酸酯、尿烷、醫藥、農藥等有機化合物用之烷基化劑、羰基化劑、溶劑等，或鋰電池之電解質、潤滑油原料、鍋爐配管防銹用之脫氧劑原料用，故為有用性化合物。

目前碳酸酯之製造方法如，使光氣與羰基源之醇反應的方法。因該方法使用危害性極強且腐蝕性高之光氣，故

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

需特別注意送輸及賦藏等處理過程，又，爲了確保製造設備之維持管理及安全性，需耗費較大成本。另外，該方法之副產物鹽酸會有廢棄物處理等問題。

其他已知以一氧化碳爲羰基源，利用氯化銅等觸媒使醇與氧反應之氧化性羰基化法。因該方法係使用高壓危害性極強之一氧化碳，故爲了確保製造設備之維持管理及安全性，而需耗費較大成本。又，會產生因一氧化碳氧化而生成二氧化碳等副反應之問題。因此，寄望開發更安全性製造碳酸酯之方法。

上述般以光氣或一氧化碳爲原料時，因原料或觸媒中會有氯等鹵素，而使所得碳酸酯中會含有無法以精製步驟去除之微量鹵素。因此，使用於汽油添加劑、輕油添加劑、電子材料等用途時，混入之鹵素恐成爲腐蝕原因。因所含鹵素極微量，故需有徹底之精製步驟，因此亦寄望於原料及觸媒不含鹵素之製造方法。

將二氧化碳與環氧乙烷等反應，合成環狀碳酸酯後與甲醇反應，而得碳酸二甲酯之方法已實用化。因該方法所使用之原料二氧化碳無危害性，且幾乎無使用鹽酸等腐蝕性物質所產生之問題，故爲優良方法，但，會納入副產物乙二醇等之有效利用性及環氧乙烷之原料用乙烯、環氧乙烷將難安全輸送，因此，接鄰於該製造步驟用設備之碳酸酯製造步驟用設備會受限。

又，已知存在具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物所形成的觸媒下，利用二氧化碳與羰基源之醇進行平衡反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

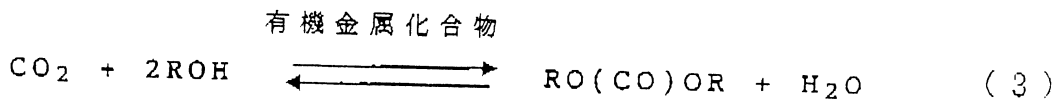
裝

訂

線

五、發明說明 (3)

所形成之碳酸酯及水的碳酸酯製造方法。該平衡反應如下列式 (3) 所示。



(R 為飽和烴基或不飽和烴基)

該方法就原料用二氧化碳及醇無危害性而言係為理想程序，但，該方法係利用同時生成碳酸酯及水生成物的平衡反應。又，利用一氧化碳之氧化性羰基化法也能生成水，但，平衡反應所生成之水不同於該氧化性羰基化法所生成之水。因以二氧化碳為原料之反應平衡偏重於熱力學性原料系，故為了提高所得碳酸酯之收穫率，需將生成物之碳酸酯及水去除反應系外。又，該水會分解觸媒而阻礙反應等，因此，會使觸媒之酶變數（再生、再利用次數）停留於 2、3 程度。為了解決該問題，曾嘗試添加去除生成物中水用各種脫水劑及使用方法。

例如，曾提案以金屬烷氧化物為觸媒，使醇與二氧化碳反應時，使用大量高價脫水劑之二環己基羰基二醯亞胺 (DCC) 等脫水劑之方法 [Collect. Czech. Chem. Commun. Vol. 60, 687-692 (1995)]，但，該脫水劑會有無法再生及廢棄物量較多之問題。

已知以羧酸原酯為有機脫水劑製造碳酸酯之方法（日本特開平 11-35521 號公報）：（該公報中曾記載「羧酸原酯與二氧化碳反應」、「乙縮醛與二氧化碳反應」，但最

（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)

近研究得知，實際反應過程為「醇與二氧化碳反應而得碳酸酯及水後，水再與羧酸原酯反應，或水再與乙縮醛反應」) 中，所使用之脫水劑亦為高價之羧酸原酯，且會有乙酸乙酯副產物 [化學裝置 Vol. 41, No.2, 52-54 (1999)]，故會有同上述之問題。

又，曾提案以大量乙縮醛化合物為有機脫水劑之方法 (德國專利第 4310109 號說明書)，及曾記載以金屬烷氧化物或二丁基氧化錫，使乙縮醛與二氧化碳反應之例 (日本特開 2001-31629 號公報) (後者公報之反應經最近研究得知，實際之反應過程為，「醇與二氧化碳反應而得碳酸酯及水後，水再與乙縮醛反應」)，但，該公報中未提出，乙縮醛化合物收穫率良好且不產廢棄物之合成方法，又以乙縮醛化合物為脫水劑時會有產生大量副產物酮、醛等廢棄物的問題。

使用上述有機脫水劑之方法雖可有效提升觸媒之酶變數，但，伴隨碳酸酯生成 (及副產水)，會消耗與碳酸酯之化學計量量的有機脫水劑，結果會消耗大量有機脫水劑。因此，需另謀方法處理脫水反應所造成之大量變性有機脫水劑及再生。另外，無關使用大量有機脫水劑下，仍存在觸媒失活之問題。即，利用先前上述式 (3) 所示平衡反應之碳酸酯製造方法中，二氧化碳為超臨界狀態，而於超臨界二氧化碳中進行反應時，因一般觸媒溶解度較低而易集合觸媒分子，此時，特別是以易多量化之有機錫為觸媒時，會因多量化而造成觸媒失活。

(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)

又，曾提案使用固體脫水劑之方法 (Applied Catalysis Vol. 142, L1-L3 (1996))，但，該脫水劑無法再生，而有廢棄物量多之問題。

已知採用存在金屬氧化物 (二丁基氧化錫) 下，使醇 (甲醇) 與二氧化碳反應，再將所得反應液冷卻循環於填入固體脫水劑之填充塔中，而得脫水且緩緩平衡移向碳酸酯側的碳酸酯之方法側 (日本特開 2001-247519 號公報)。該方法為，組合已知脫水劑 (例如 Molecular sieves) 水吸附性能之已知溫度依存性，及使用脫水劑之已知技術的方法。因 Molecular sieves 等固體脫水劑於高溫下水吸附性能較低，而為了吸附去除溶劑用過量之低分子量中所含，因平衡而生成之微量水分，需於高溫高壓條件下將平衡狀態反應液冷卻後，再循環於填入固體脫水劑之填充塔以脫水，又，為了提高原料醇之轉化率，需將冷卻後之脫水反應液再度返回高溫高壓狀以進行反應，因此會有能量消費極大，且需大量固體脫水劑之問題。該方法一般極適合於合成平衡常數較大之脂肪族酯用，但，以二氧化碳及醇為原料製造碳酸酯時，係偏重於反應平衡較大之原料系，因此需重覆前述般能量消耗量極大之步驟，而成為重大問題。又，為了再度使用水吸附達飽和狀之脫水劑，一般需以數百度燒成，故不利於工業製造。另外，因該方法為，平衡關係大僅去除生成物中水分之方法，故增加原料酯之消耗量，以提高碳酸酯濃度時，會產生反應難推進之平衡反應規制下必然之問題。又，所記載之觸媒用

(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)

二丁基氧化錫對甲醇的溶解性極低，幾乎以固體狀態存在，因此，以冷卻步驟冷卻至室溫之反應液為白色淤漿狀，故會使其後之脫水步驟中填入脫水劑之脫水塔堵塞等。

一般廣為人知之有機合成反應係利用蒸餾之脫水方法去除水，但，目前為止，僅旭硝子工業技術獎勵會研究報告 Vol. 33, 31-45 (1978) 中曾檢討使用二氧化碳及醇合成碳酸酯之情形，尚無利用蒸餾完成脫水方法之記載及報告。已知不利用蒸餾去除水之理由為，加熱蒸餾時會產生逆反應，而損失所生成之碳酸酯 (日本化學會誌 No. 10, 1789-1794 (1975))，又，為了降低蒸餾用加熱溫度，曾考慮進行減壓蒸餾。但，蒸餾工學常識上，係難以單純蒸餾由醇般具有親水性基之溶劑完全去除微量的水。因此，目前僅知使用大量脫水用有機脫水劑或固體脫水劑的方法，但會存在脫水時產生大量廢棄物及消耗能源之問題。

又，曾記載以蒸餾為，存在金屬烷氧化物觸媒下，由二氧化碳與醇反應而得之含金屬烷氧化物反應液中，分離碳酸酯之分離法例，但，已知以金屬烷氧化物為觸媒時，蒸餾分離的同時會產生逆反應，故不易由反應液蒸餾分離所生成之碳酸酯 (日本化學會誌 No.10, 1789-1794 (1975))，特別是尚無由合金屬烷氧化物之反應液以高收穫率分離高沸點之碳酸酯的方法。

另外，空氣中的水分會造成金屬烷氧化物不安定，因此需嚴密注意處理，故目前以金屬烷氧化物為觸媒之技術尚無法作為工業上碳酸酯製造方法，且尚無由失活觸媒易

(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)

再生高價金屬烷氧化物之技術。

又，曾有以水分中安定之二丁基氧化錫為觸媒原料，於反應系中生成二丁基基錫二烷氧化物之例（日本特許第3128576號），雖然放入初期反應時為安定狀態，但反應開始後會成為不安定之二丁基錫二烷氧化物，因此無法解決上述問題。另外，該反應條件下二丁基氧化錫會成為二丁基錫二烷氧化物，因此需於高溫高壓下方可生成。其因為，由二丁基氧化錫生成烷氧化物時，需利用乙縮醛之加水分解反應吸收所產生的水，又，作為觸媒進行加水分解反應時，會極度減弱錫之酸性度。

上述使用金屬烷氧化物、二氧化碳及醇之先前碳酸酯製造方法，會因加水分解等而使高價金屬烷氧化物喪失觸媒能，故無法成為容易且有效再生而再度使用之方法。因此無法以少量金屬烷氧化物及多量有機脫水劑或固體脫水劑製造碳酸酯。

如上述般，先前製造碳酸酯用之技術仍存在許多尚未解決之問題，因此現狀仍無法供實用。

發明內容

有鑑於此，經本發明者們專心檢討後意外地發現，不作為觸媒，而將大量具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬氧化物作為碳酸酯先驅物下，利用包含將該有機金屬化合物與二氧化碳加成反應，再將所形成之加成物熱分解之反應步驟的反應，可以高收穫率製造碳酸酯。又，本發明者們發現

（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)

，由該反應所得之反應混合物分離碳酸酯後，將所得殘留液與醇反應，形成具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及水後，易以蒸餾等方法去除水。回收所得有機金屬化合物後，可循環再利用於形成碳酸酯用前述反應，而完成本發明。

因此，本發明主要目的為，提供一種可連續且不限次重覆進行，不會產生來自觸媒之廢棄物及無需使用會成為廢棄物之大量脫水劑，工業上能以高收穫率製造碳酸酯之步驟的方法。

本發明之上述及其他諸目的、諸特徵及諸利益可參照所附圖面，由下列詳細說明及申請專利範圍得知。

發明詳細說明

本發明可提供一種碳酸酯之製造方法，其特徵為，

(1) 使具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物與二氧化碳反應，而得反應所形成之含碳酸酯的反應混合物；

(2) 由反應混合物分離碳酸酯，而得殘留液；

(3) 使殘留液與第 1 醇反應，形成至少 1 種具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及水後，由至少 1 種之有機金屬化合物去除水，再回收步驟 (3) 所得至少 1 種之有機金屬供步驟 (1) 循環用。

為了易於理解本發明，下面將列舉本發明之基本特徵及較佳態樣。

1. 一種碳酸酯之製造方法，其特徵為，

(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)

(1) 使具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物與二氧化碳反應，而得反應所形成之含碳酸酯的反應混合物；

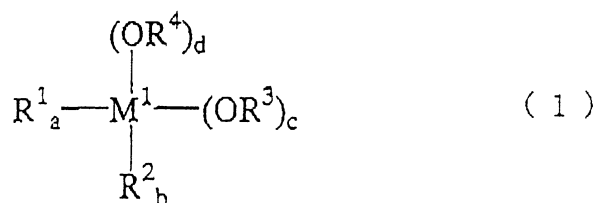
(2) 由反應混合物分離碳酸酯，而得殘留液；

(3) 使殘留液與第 1 醇反應，形成至少 1 種具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及水後，由至少 1 種有機金屬化合物去除水，再回收步驟 (3) 所得至少 1 種有機金屬化合物供步驟 (1) 循環用。

2. 如前項 1 之方法，其中，步驟 (1) 之有機金屬化合物使用量對二氧化碳為，化學計量量之 1/50 至 1 倍。

3. 如前項 2 之方法，其中，係於 20°C 以上進行步驟 (1) 之反應。

4. 如前項 1 之方法，其中，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物為，包含下列式 (1) 所示有機金屬化合物及下列式 (2) 所示有機金屬化合物群中所選出至少 1 種之化合物。



(式中， M^1 為除了矽以外之週期表第 4 族及第 14 族之元素群中所選出的金屬原子； R^1 及 R^2 各自獨立為直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

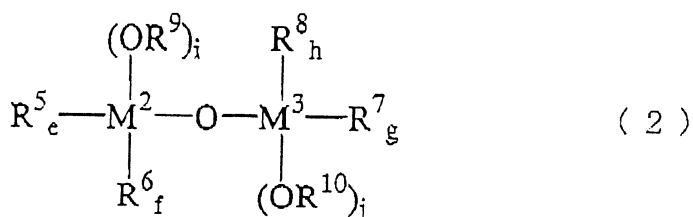
線

五、發明說明 (10)

及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基、無取代或經取代之碳數 6 至 20 的芳基；

R^3 及 R^4 各自獨立為直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基；

a 及 b 各自為 0 至 2 之整數， $a+b=0$ 至 2，c 及 d 各自為 0 至 4 之整數， $a+b+c+d=4$)



(式中，

M^2 及 M^3 各自獨立為除了矽以外之週期表第 4 族及第 14 族元素群中所選出之金屬原子；

R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各自獨立為直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基、無取代或經取代之碳數 6 至 20 的芳基；

R^9 及 R^{10} 各自獨立為直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至

(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)

12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基；

$e+f=0$ 至 2, $g+h=0$ 至 2, i 及 j 各自獨立為 1 至 3 之整數, $e+f+i=3$, $g+h+j=3$)

5.如前項 1 之方法, 其中, 係有在同步驟 (3) 所使用之第 1 醇或不同之第 2 醇下, 進行步驟 (1) 之反應。

6.如前項 1 之方法, 其中, 係存在同步驟 (3) 所使用之第 1 醇或不同之第 3 醇下, 進行步驟 (2) 之碳酸酯分離。

7.如前項 1 之方法, 其中, 係利用蒸餾、萃取及過濾群中所選出至少一種之分離方法, 進行步驟 (2) 之碳酸酯分離。

8.如前項 1 之方法, 其中, 係利用膜分離法進行步驟 (3) 之水分離。

9.如前項 8 之方法, 其中, 膜分離為全蒸發法 (pervaporation)。

10.如前項 1 之方法, 其中, 係利用蒸餾進行步驟 (3) 之水分離。

11.如前項 1 之方法, 其中, 步驟 (3) 所使用之第 1 醇為, 具有直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基的烷基醇、具有碳數 5 至 12 之環烷基的環烷基醇、具有直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基的鏈烯基醇, 具有由無取代或經取代之碳數 6 至 19 之芳基及直鏈狀或支鏈狀碳數 1

(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)

至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基的芳烷基醇群中所選出至少 1 種之醇。

12.如前項 11 之方法，其中，烷基醇、環烷基醇、鏈烯基醇及芳烷基醇各自之沸點均比水高。

13.如前項 12 之方法，其中，烷基醇包含 n-丁基醇、iso-丁基醇、具有直鏈狀或支鏈狀碳數 5 至 12 之烷基的烷基醇群中所選出至少 1 種，又，鏈烯基醇具有直鏈狀或支鏈狀碳數 4 至 12 之鏈烯基。

14.如前項 4 之方法，其中，式 (1) 之 R^3 、 R^4 及式 (2) 之 R^9 、 R^{10} 各自獨立為 n-丁基、iso-丁基、直鏈狀或支鏈狀碳數 5 至 12 之烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 4 至 12 之鏈烯基。

15.如前項 4 或 14 之方法，其中，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物形態為單體、低聚物、聚合物及締合物群中所選出至少 1 種。

16.如前項 4 或 14 之方法，其中，式 (1) 之 M' 及式 (2) 之 M^2 、 M^3 為錫原子。

17.如前項 1 至 16 中任何一項之方法，其中，步驟 (3) 之後包含將步驟 (3) 所回收至少 1 種之有機金屬化合物供步驟 (1) 循環用的步驟 (4)，及重覆進行步驟 (1) 至步驟 (4) 1 次以上。

18.如前項 17 之方法，其中，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物係由有機錫氧化物及醇製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

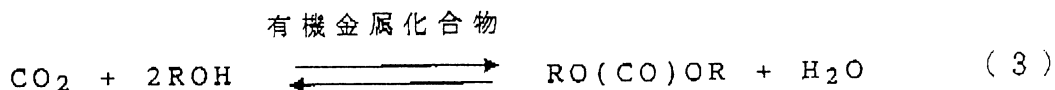
訂

線

五、發明說明 (13)

下面將詳細說明本發明。

如上述般，先前技術係利用下列式 (3) 之平衡反應



(R 為飽和烴基或不飽和烴基)

即，先前技術之方法為，對含有含碳酸酯及水所形成之生成物的平衡反應系 (上述式 (3) 所示) 之反應液，使用脫水劑的方法，或直接將含該平衡反應系之反應液冷卻後，利用填入固體脫水劑之填充塔緩緩去除脫水步驟中循環用平衡反應系的水，再於抑制觸媒分解反應下，將極微量生成之碳酸酯蓄積於反應液中之方法。

但，本發明之方法為完全不同於上述先前技術之方法及技術想法的新穎方法。

本發明之特徵為，具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物不作為觸媒，而作為碳酸酯先驅物大量使用下利用，包含有機金屬化合物與二氧化碳之加成反應，將所得加成物熱分解之反應步驟的反應，合成碳酸酯 (步驟 (1)) 後，由反應所得之反應混合物中分離碳酸酯 (步驟 (2))，再使所得殘留液與醇反應，形成具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及水後，易利用蒸餾等方法去除水，再回收所得有機金屬化合物 (步驟 (3))，供形成碳酸酯用上述反應循環再利用。本發明方法之步驟 (1) 的反應如下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

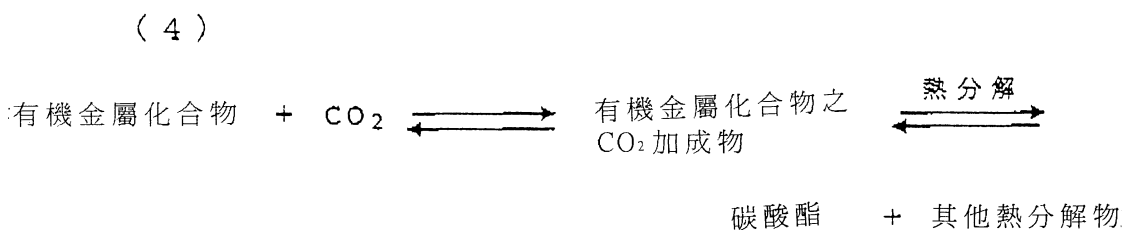
裝

訂

線

五、發明說明 (14)

列式 (4) 所示，本發明方法之步驟 (3) 的反應如下列式 (5) 所示。



即，本發明之方法為，具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物主要作為碳酸酯先驅物使用下，重覆形成其與二氧化碳之加成反應生成物後，將其熱分解，得碳酸酯後由反應混合物分離碳酸酯，其次，使殘留液中有機金屬化合物改性物（熱分解所形成之物）與醇反應，再生具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物後，將其重返形成碳酸酯反應步驟之程序的製造碳酸酯之方法。

本發明之方法中，結束步驟 (1) 時，反應液可不含步驟 (1) 所使用的具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物，或結束步驟 (2) 時，反應液可不含步驟 (1) 所使用的具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物，但，結束步驟 (3) 時，可再生具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物（再合成）。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

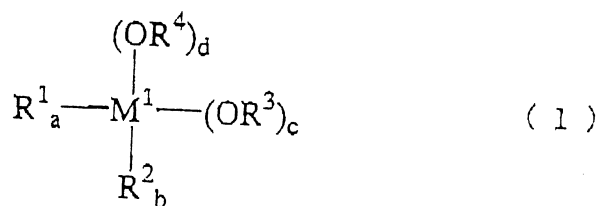
訂

線

五、發明說明 (15)

本發明之方法不同於以平衡狀態支配整體反應之先前技術的方法，可有效分割式 (3) 所示平衡反應，因此可逐次控制反應，而由反應系去除所生成之碳酸酯及水的同時，可有效率製得碳酸酯。即，本發明方法之步驟 (1) 係於無水狀態下進行，步驟 (2) 係由反應混合物分離碳酸酯，因此可抑制碳酸酯與其他熱分解物的逆反應，步驟 (3) 於再生具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物後去除水，可回收有機金屬化合物。又，各步驟適當使用冷卻、加熱、攪拌、加壓、減壓等已知之化學合成技術時，易使操作條件最適當化。

本發明方法之步驟 (1) 所使用的具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物例如，具有烷氧基之有機金屬化合物。步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物較佳為，包含下列式 (1) 所示有機金屬化合物及下列式 (2) 所示有機金屬化合物群中所選出至少 1 種之化合物。



(式中，

M^1 為除了矽以外之週期表第 4 族及第 14 族元素群中所選出之金屬原子；

R^1 及 R^2 各自獨立為，直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

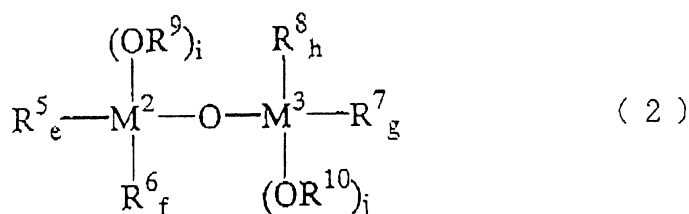
線

五、發明說明 (16)

至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基、無取代或經取代之碳數 6 至 20 之芳基；

R^3 及 R^4 各自獨立為，直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基；

a 及 b 各自為 0 至 2 之整數， $a+b=0$ 至 2， c 及 d 各自為 0 至 4 之整數， $a+b+c+d=4$)



(式中，

M^2 及 M^3 各自獨立為除了矽以外之週期表第 4 族及第 14 族元素群中所選出之金屬原子；

R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各自獨立為，直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基、無取代或經取代之碳數 6 至 20 的芳基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

R^9 及 R^{10} 各自獨立為，直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基；

$e+f=0$ 至 2， $g+h=0$ 至 2， i 及 j 各自獨立為 1 至 3 之整數， $e+f+i=3$ ， $g+h+j=3$)

本發明之週期表係指，以國際純正及應用化學聯合無機化學命名法 (1989 年) 所制定之週期表。

該有機金屬化合物可為單體、低聚物、聚合物或締合物。

本發明所使用之有機金屬化合物中，式 (1) 之 M' 及式 (2) 之 M^2 、 M^3 為，除了矽以外之週期表第 4 族及第 14 族元素群中所選出之金屬原子，其中較佳為鈦、錫及鉛。又，就考量對醇之溶解性及與醇之反應性，更佳為錫。

本發明所使用之式 (1) 的有機金屬化合物之 R^1 及 R^2 ，式 (2) 之有機化合物的 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 如，甲基、乙基、 n -丙基、 iso -丙基、 n -丁基、 iso -丁基、2-丁烯基、戊基、己基、環丙基、環丁基、環戊基、環戊二烯基、環己基、環己烯基等碳數 1 至 12 之脂肪族烴基或碳數 5 至 12 之脂環式烴基；芳基、苯基乙基等碳數 7 至 20 之芳烷基；苯基、甲苯基、萘基等碳數 6 至 20 之芳基，但非限於此例。較佳為低級烷基，更佳為碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

狀烷基。又，可使用上述碳數以上之物，但會有流動性變差，及損害生產性之情形。式 (1) 之有機金屬化合物的 R^3 及 R^4 ，式 (2) 之有機金屬化合物之 R' 及 R^{10} 如，甲基、乙基、n-丙基、iso-丙基、n-丁基、iso-丁基、2-丁烯基、戊基、己基、環丙基、環丁基、環戊基、環戊二烯基、環己基、環己烯基、甲氧基乙基、乙氧基甲基等碳數 1 至 12 之脂肪族烴基或碳數 5 至 12 之脂環式烴基；苺基、苺基乙基與碳數 7 至 20 之芳烷基，但非限於此例。

式 (1) 所示有機金屬化合物如，四甲氧基錫、四乙氧基錫、四丙基氧化錫、四丁氧基錫、四戊基氧化錫、四己基氧化錫、四-2-乙基-1-己基氧化錫、二-甲氧基-二乙氧基錫、四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四丙基氧化鈦、四-異-丙基氧基-鈦、四-2-乙基-1-己基氧化錫、二甲基錫-二-甲氧化物、二甲基錫-二-乙氧化物、二甲基錫-甲氧化物-(2-乙基-1-己基氧化物)、二甲基錫-二-丙氧化物、二甲基錫-二-丁氧化物、二甲基錫-二-(2-乙基-1-丁氧化物)、二甲基錫、二-戊基氧化物、二甲基錫-二-己基氧化物、二甲基錫-二-環己基氧化物、二甲基錫-二-(2-乙基-1-己基氧化物)、二甲基錫-二-丙烯基氧化物、二甲基錫-二-苺基氧化物、甲基，丁基錫-二-甲氧化物、甲基，丁基錫-二-乙氧化物、甲基，丁基錫-甲氧化物-(2-乙基-1-己基氧化物)、甲基，丁基錫-二-丙氧化物、甲基，丁基錫-二-丁氧化物、甲基，丁基錫-二-(2-乙基-1-丁氧化物)、甲基，丁基錫-二-戊基氧化物、甲基，丁基錫-二-己基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

氧化物、甲基、丁基錫-二-環己基氧化物、甲基，丁基錫-二-(2-乙基-1-己基氧化物)、甲基，丁基錫-二-丙烯基氧化物、甲基，丁基錫-二-苄基氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-甲氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-乙氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-甲氧化物-(2-乙基-1-己基氧化物)、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-丙氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-丁氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-(2-乙基-1-丁氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-戊基氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-己基氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-環己基氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-(2-乙基-1-己基氧化物)、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-丙烯基氧化物、甲基，(2-乙基-己基)錫-二-苄基氧化物、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-甲氧化物、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-乙氧化物、丁基，(2-乙基-己基)錫-甲氧化物-(2-乙基-1-己基氧化物)、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-丙氧化物、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-丁氧化物、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-(2-乙基-1-丁氧化物)、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-戊基氧化物、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-己基氧化物、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-(2-乙基-1-己基氧化物)、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-丙烯基氧化物)、丁基，(2-乙基-己基)錫-二-苄基氧化物、二-n-丁基錫-二-甲氧化物、二-n-丁基錫-二-乙氧化物、二-n-丁基錫-甲氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

化物 - (2-乙基 -1-己基氧化物) 、二 -n-丁基錫 -二 -丙氧化物、二 -n-丁基錫 -二 -丁氧化物、二 -n-丁基錫 -二 - (2-乙基 -1-丁氧化物) 、二 -n-丁基錫 -二 -戊基氧化物、二 -n-丁基錫 -二 -己基氧化物、二 -n-丁基錫 -二 -環己基氧化物、二 -n-丁基錫 -二 - (2-乙基 -1-己基氧化物) 、二 -n-丁基錫 -二 -丙烯基氧化物、二 -n-丁基錫 -二 -苳基氧化物、二 -t-丁基錫 -二 -甲氧化物、二 -t-丁基錫 -二 -乙氧化物、二 -t-丁基錫 -二 -丙氧化物、二 -t-丁基錫 -二 -丁氧化物、二 -t-丁基錫 -二 -戊基氧化物、二 -t-丁基錫 -二 -己基氧化物、二 -t-丁基錫 -二 -環己基氧化物、二 -t-丁基錫 -二 -丙烯基氧化物、二 -n-丁基錫 -二 -苳基氧化物、二 -苯基錫 -二 -甲氧化物、二 -苯基錫 -二 -乙氧化物、二 -苯基錫 -二 -丙氧化物、二 -苯基錫 -二 -丁氧化物、二 -n-苯基錫 -二 - (2-乙基 -1-丁氧化物、二 -苯基錫 -二 -戊基氧化物、二 -苯基錫 -二 -己基氧化物、二 -苯基錫 -二 - (2-乙基 -1-己基氧化物) 、二 -苯基錫 -二 -環己基氧化物、二 -苯基錫 -二 -丙烯基氧化物、二 -苯基錫 -二 -苳基氧化物等。

式 (2) 所示有機金屬化合物如，1，1，3，3-四丁基 -1，3-二 -甲氧基 -二 -錫氧烷、1，1，3，3-四丁基 -1- (甲氧基) -3- (2-乙基 -1-己基氧基) -二 -錫氧烷、1，1，3，3-四丁基 -1，3-二 -乙氧基 -二 -錫氧烷、1，1，3，3-四丁基 -1，3-二 -丁氧基 -二錫氧烷、1，1，3，3-四丁基 -1，3-一二 (2-乙基 -1-丁氧基) -二 -錫氧烷、1，1，3，3-四丁基 -1，3-二 -丙氧基 -二 -錫氧烷、1，1，3，3-四丁基 -1，3-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

二-戊基氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二-己基氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二-(2-乙基-1-己基氧基)-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二-環己基氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二-苄基氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-甲氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-乙氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-丁氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-(2-乙基-1-丁氧基)-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-丙氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-戊基氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-己基氧基-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-(2-乙基-1-己基氧基)-二-錫氧烷、1, 1, 3, 3-四苯基-1, 3-二-環己基氧基-二-錫氧烷等烷氧基二錫氧烷、芳烷基氧基二錫氧烷等。

該有機金屬化合物可單用或 2 種以上併用，且可加入其他有機金屬化合物。另外可使用市售之有機金屬化合物，及利用已知方法（例如，荷蘭專利第 6612421 號）中所記載之方法，使二丁基氧化錫、碳數 4 以上之醇與共沸溶劑反應後，所得蒸餾成分之式 (1) 所示有機金屬化合物。又，該方法中曾記載該方法不適用於製造具有碳數小於 4 之烷氧基的有機金屬化合物，又，可由氯化二丁基錫及鈉醇鹽而得。經本發明者們專心檢討後發現可使用，利用日本專利特願 2001-396537 號或日本特願 2001-396545 號所記載之方法，由金屬氧化物及醇所合成之式 (1) 所示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

有機金屬化合物，及式 (2) 所示有機金屬化合物。又，該方法可得具有碳數 3 以下之例如甲氧基的有機金屬化合物。例如，可由二丁基氧化錫、甲醇及己烷到具有甲氧基之有機金屬化合物。此時，雖知甲醇-己烷為最低共沸，但驚訝地係得到有機金屬化合物的同時，也能開發出由沸點比水低之醇製造有機金屬化合物的方法。由沸點低於水之醇及二丁基氧化錫所得的有機金屬化合物多半係以式 (2) 所示成分為主，又，為了得到多量式 (1) 所示有機金屬化合物，可蒸餾所得反應物，而得蒸餾成分之式 (1) 所示有機金屬化合物。

本發明方法之步驟 (3) 所使用的脫水方法可為，一般所使用之已知脫水方法。例如可利用 Molecular sieves 般固體脫水劑去除，或利用蒸餾及膜分離法去除，但短時間內製造大量有機金屬化合物時，又以蒸餾脫水方法為佳。所使用之蒸餾方法可為已知之方法。例如可使用常壓下之蒸餾方法、減壓蒸餾、加壓蒸餾、薄膜蒸餾、萃取蒸餾方法。蒸餾可於 -20°C 至步驟 (3) 所使用之第 1 醇的沸點間之溫度下進行，較佳於 50°C 至第 1 醇之沸點間。此時可加入其他成分。

本發明進行步驟 (1) 時，可使用或不使用第 2 醇。使用第 2 醇之目的如後述。使用第 2 醇時，合成式 (1) 之有機金屬化合物及式 (2) 之有機金屬化合物中至少 1 種時使用醇，且利用蒸餾去除所產生之水後，尚殘留部分醇之情形下停止蒸餾時，可將殘留之醇作為至少部分第 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

醇用，因此，使用第 2 醇進行本發明之步驟 (1) 時，可出現無需添加醇之情形。

本發明之方法中，除了步驟 (3) 使用第 1 醇外，可依所需於步驟 (1) 使用第 2 醇，及依所需於步驟 (2) 使用第 3 醇。該第 1 醇、第 2 醇、第 3 醇可為相同之醇，或不同之醇。該醇如，具有直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基的烷基醇，具有碳數 5 至 12 之環烷基的環烷基醇、具有直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基的鏈烯基醇、具有由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基的芳烷基醇等。其具體例如，甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、n-丁醇、2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、t-丁醇、戊醇、己醇、2-乙基-1-己醇、己烯醇、環丙醇、環丁醇、環戊醇、環己醇、環己烯醇等碳數 1 至 12 之脂肪族醇或碳數 5 至 12 之脂環式醇；苧醇、苯乙醇等芳烷基醇。又，可使用多價醇。多價醇如，乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、環己烷二醇、環戊二醇等碳數 1 至 12 之脂肪族多價醇或碳數 5 至 12 之脂環式多價醇等；苯二甲醇等芳烷基醇等。

該醇中又以甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、戊醇、己醇、2-乙基-1-己醇、環己醇、己烯醇等碳數 1 至 8 之 1 級或 2 級一價醇；苧醇等碳數 7 至 8 之 1 級或 2 級芳烷基醇為佳。

已知之式 (1) 所示有機金屬化合物及式 (2) 所示有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

機金屬化合物的分析方法如，利用 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 之方法（例如美國專利第 5, 545, 600 號）。但，相當於式 (1) 所示有機金屬化合物之構造的 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 位移值，會因樣品中式 (1) 所示有機金屬化合物之濃度、存在醇等而產生極大變化，故決定併用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 為佳。例如，使用 2-乙基-1-己醇及二丁基氧化錫合成之有機金屬化合物相當於式 (1) 所示有機金屬化合物之構造的 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 位移值如表 1 所示。

表 1

具有 2-乙基-1-己基氧基之式 (1) 所示有機金屬化合物的液中濃度及 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 位移值

$^{119}\text{Sn-NMR}$ 數據

wt%	δ ppm
48.0	-64.2
20.5	-19.1
11.2	-6.6
3.4	2.7

註：位移值 (δ) 為對四甲基錫 (SnMe_4) 之值。

濃度為重氫仿 (CDCl_3) 中之重量濃度 (wt%)。

步驟 (1) 可共存其他成分。適用之其他成分如，反應系內具有脫水劑機能之成分，添加後可使步驟 (1) 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

反應系保持為非水系狀態。所使用之脫水劑可為已知之有機脫水劑。脫水劑如，乙縮醛化合物、原乙酸三甲酯等原酯等。又，可使用其他如二環己基羰基二醯亞胺等有機脫水劑。所使用之脫水劑成分可為，Melecular sieves 等固體脫水劑。使用固體脫水劑時較佳為，於進行步驟 (3) 之前去除固體脫水劑。

步驟 (1) 可隨意使用第 2 醇。使用第 2 醇時，為了提高所得碳酸酯之純度，而使第 2 醇具有與有機金屬化合物之烷氧化物或芳烷基氧化物同種之有機基時，第 2 醇量對有機金屬化合物量之化學計量量較佳為 1 以上 100,000 以下，又，使用具有不同於有機金屬化合物有機基的醇，或有機金屬化合物僅為式 (2) 之物時，第 2 醇量對有機金屬化合物量之化學計量量較佳為 2 倍以上 1000 倍以下，更佳為 10 倍以上 1000 倍以下。使用具有不同於有機金屬化合物之有機基的第 2 醇時，可得非對稱碳酸酯。如後述般，用第 2 醇時可提升碳酸酯之收穫率，又以有機金屬化合物為式 (2) 之物時效果特別明顯。又，有機金屬化合物為式 (2) 之物時，上述第 2 醇之較佳量係由該觀點設定。

步驟 (4) 之後持續進行步驟 (1) 時，可如上述範圍般添加第 2 醇，或依情形去除醇。

下面將詳細說明各步驟。

本發明方法之步驟 (1) 係以，生成具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物的二氧化碳加成物後，將該加成物分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

解而得碳酸酯為主反應之步驟。即，步驟 (1) 所進行之反應的反應步驟為，將二氧化碳加成鍵結於有機金屬化合物，形成加成物後，將該加成物熱分解。本發明方法之步驟 (1) 不同於先前技術，其特徵為，使具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物與低化學計量量之二氧化碳反應。又，先前之方法係使少量金屬觸媒與高壓之二氧化碳反應。例如，存在二丁基錫二甲氧化物下，使甲醇與二氧化碳反應之例 (Polyhedron, 19, p573-576 (2000)) 係於 180 °C 下，對數 mol 之二丁基錫二甲氧化物以約 30MPa 之二氧化碳反應條件進行反應。該條件下二氧化碳之正確數值雖未記載，但，既使減去甲醇分壓，對具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物而言，二氧化碳係以 100 倍以上之化學計量比進行反應。該條件不強求平衡下，對觸媒雖可提高碳酸酯收穫量，但，同時生成之水會成為游離水，而該游離水會造成觸媒加水分解之重大問題，因此，系內需構築脫水方法。又，曾記載該條件下，反應所生成二丁基錫二甲氧化物之加水分解構造為二丁基錫氧化物，因此既使該室溫下該二丁基錫氧化物不溶解於溶劑，二丁基錫氧化物存在透明溶液中。本發明中，既使將步驟 (1) 結束後之反應液冷卻至室溫，多半仍為液狀，故反應狀態不同於前述與大量二氧化碳反應之既存技術。又，使用高濃度二氧化碳必然成為高壓反應，因此，由反應器取出反應液時，為了分離碳酸酯需消除大量二氧化碳，故會有浪費二氧化碳，及為了清除後再利用而需加壓之能量浪費的問題。另

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

一觀點下，已知使用高濃度二氧化碳時，會提升二氧化碳氣體層之密度，而使溶劑、觸媒及所生成之碳酸酯溶解形成均勻層，且冷卻後會成為液狀碳酸之液狀，故極難由反應液分離所生成之碳酸酯。

本發明方法之步驟 (1) 較佳為，對具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物，使化學計量比 1 至 50 之二氧化碳反應，更佳為 1 至 20。二氧化碳量太多時會造成高壓反應，因此需有耐壓性之高清除構造，又，結束步驟 (1) 後清除二氧化碳時，會漏失大量二氧化碳，故特佳為 1 至 10。換言之，步驟 (1) 中，對二氧化碳之有機金屬化合物使用量的化學計量量較佳為 1/50 至 1 倍，更佳為 1/20 至 1 倍。本發明中，將有機金屬化合物接觸二氧化碳，易得具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物的二氧化碳加成物。又，室溫 (20°C) 下接觸常壓之二氧化碳氣流可發熱性生成二氧化碳加成物，而得幾乎 100% 二氧化碳加成物。當反應溫度升高時，會減少二氧化碳加成物之生成量，此時可於高壓下接觸二氧化碳。又，高壓下接觸二氧化碳以進行步驟 (1) 時，雖難將二氧化碳加成物之生成量定量，但可依碳酸酯之生成速度、生成量以所需壓力進行為佳。該壓力範圍為常壓至 200MPa。步驟 (1) 之反應所得的碳酸酯生成量較佳為，對具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物之化學計量比為 100% 以下。更佳為 50% 以下。本發明方法所使用之具有金屬-氧-碳鍵的有機金屬化合物的加水分解性高於所得碳酸酯，因此，對有機金屬化合物以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

100%以下，較佳為 50%以下之化學計量比製造碳酸酯時，反應液中不會產生使碳酸酯加水分解之水。但，先前技術為了以化學計量比超過 100%方式反應，因此，對游離水問題極明顯之系內，需添加加水分解性高於有機金屬化合物之脫水劑、吸聚力強之固體脫水劑或存在下進行反應。故需有複雜步驟及使用高價脫水劑，而無法成為工業上製造方法。本發明步驟 (1) 之主反應的分解反應為，將具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物的二氧化碳加成物熱分解，而得碳酸酯之分解反應。該熱分解溫度可為 20°C 至 300°C。又，本發明方法之步驟 (1) 中，該分解反應可連同醇交換反應、酯交換反應進行。即，步驟 (1) 使用第 2 醇時，會使具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物的部分氧-碳鍵與醇產生交換，而得對應所添加之醇的碳酸酯。又，生成碳酸酯後加入第 2 醇，可利用酯交換反應製得對應第 2 醇之碳酸酯。

下面將更詳細說明步驟 (1)。

本發明者們之研究結果得知，步驟 (1) 中，可由有機金屬化合物及二氧化碳得到碳酸酯。因此，可隨意使用第 2 醇。但，就高收穫率製造碳酸酯之觀點，又以添加第 2 醇為佳。其因為，步驟 (1) 於進行反應的同時存在逆反應，而加入第 2 醇時，可使碳酸酯以外之熱分解生成物與第 2 醇之間產生新的平衡反應，故可提高碳酸酯之收穫率。又，對有機金屬化合物之主成分為式 (2) 所示有機金屬化合物而言，為了提高碳酸酯收穫率而添加第 2 醇時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

特別有效。有機金屬化合物之主成分為式 (1) 所示之物時，因步驟 (1) 之熱分解反應平衡上偏向生成物系，故碳酸酯之收穫率頗高，而無法再提升。又，第 2 醇含有大量水分時，會使所得碳酸酯收穫量變差，因此，加入反應液之第 2 醇所含的水分，對有機金屬化合物量之化學計量比較佳為 0.1 以下，更佳為 0.01 下。步驟 (1) 係使用式 (1) 之有機金屬化合物進行反應時，除了由式 (1) 之有機金屬化合物與二氧化碳的加成物熱分解而生成碳酸酯外，已知可由式 (1) 之有機金屬化合物的二聚物生成碳酸酯 (ECO INDUSTRY, vol. 6, No.6, p11-18 (2001))。該已知技術中，係由二聚物生成二分子之碳酸酯後，再生成二丁基氧化錫。經本發明者們專心檢討後驚人地發現，可由式 (1) 之有機金屬化合物的二聚物與二氧化碳之加成物早一步熱分解脫離 1 分子碳酸酯，而得主要為式 (2) 之有機金屬化合物及/或其二氧化碳加成物。此時無需添加醇。又，得到碳酸酯及式 (2) 之有機金屬化合物及/或其二氧化碳加成物後，可直接進行步驟 (2)，或由所得式 (2) 之有機金屬化合物及/或其二氧化碳加成物製得碳酸酯後，再進行步驟 (2)。步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物較佳為，式 (1) 之有機金屬化合物及式 (2) 之有機金屬化合物群中所選出至少 1 種，但以步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物中，至少部分為式 (1) 之有機金屬化合物為佳。更佳為，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物中，金屬原子換算下含有 5 莫耳%以上式 (1) 之有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

金屬化合物。

步驟 (1) 可以溶劑為添加成分。本發明所使用之有機金屬化合物多半為液體，部分為固體狀之有機金屬化合物。又，所使用之有機金屬化合物為二丁基錫二甲氧化物等之時，步驟 (1) 中有機金屬化合物所形成的二氧化碳加成物可為固體狀。固體狀下，步驟 (1) 仍可生成碳酸酯，但連續製造碳酸酯時，又以流動性為要，因此，為了提升與二氧化碳之反應速度，較佳為液狀，此時可添加溶劑再進行步驟 (1)。所使用之溶劑可為，對應所製造之碳酸酯的有機基之醇。又，可為其他不活性溶劑。該不活性溶劑如，烴類或醚類。其例如，戊烷、己烷、環己烷、庚烷、辛烷、癸烷等碳數 5 至 20 之飽和烴；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等可具有碳數 1 至 14 之飽和烷基或碳數 5 至 14 之環狀烷基的碳數 6 至 20 之芳香族烴；二丙基醚、二丁基醚、二己基醚等碳數 6 至碳數 20 之飽和烷基醚；四氫呋喃、二噁烷等碳數 4 至 20 之環狀烷基醚；茴香醚、乙基苯基醚、異丙基苯基醚、苄基甲基醚、4-甲基茴香醚等具有碳數 0 至 8 之取代基的苯基及碳數 1 至 14 之烷基或碳數 5 至 14 之環烷基所形成的碳數 7 至 28 之苯基醚類。

步驟 (1) 之反應溫度一般為室溫 (20℃) 至 300℃，又，為了快速結束反應較佳為 80 至 200℃，時間為 10 分鐘至 500 小時，所使用之金屬化合物的金屬原子為錫時，利用 ^{119}Sn - NMR 分析步驟 (1) 結束後之反應液所含的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

錫成分，結果反應前之錫（圖 4）與反應後之錫（圖 5）狀態非常不同，故得知有機金屬化合物具有碳酸酯先驅物機能。圖 5 中，反應會消耗反應前所添加之有機金屬化合物中式 (1) 所示有機金屬化合物，又，雖不同於式 (2) 所示有機金屬化合物，但可觀測到類似二氧化碳加成物之峰。

以高溫（例如 200℃ 以上）進行步驟 (1) 之反應時，¹¹⁹Sn-NMR 分析中四甲基錫基準下可驗出生成於 100ppm 附近之成分，但，又以較少條件下或抑制添加劑存在下，重覆進行反應以生成該成分為佳。

室溫（20℃）下，二氧化碳對步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物具有充分之化學計量量。超過室溫（20℃）進行反應時，將不易進行二氧化碳對有機金屬化合物之加成反應，而明顯減緩碳酸酯生成。步驟 (1) 之反應壓力為常壓至 200MPa，較佳為常壓至 100MPa，必要時，填入二氧化碳的同時取出部分再反應。填入二氧化碳之方式可為間歇或連續式。

分析反應液時，當得到所希望之碳酸酯時結束步驟 (1)。例如，對有機金屬化合物量得到化學計量比 5% 以上之碳酸酯時，可返回常壓再取出反應液，或由反應器直接取出反應液。例如，於各自反應器進行步驟 (1)、步驟 (2) 及步驟 (3) 時，可以將步驟 (3) 結束液注入步驟 (1) 之反應器後，由步驟 (1) 之反應器移往步驟 (2) 之反應器，再由步驟 (2) 之反應器移往步驟 (3) 之反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

器的方法連續循環進行。因使反應液循環之方法可減少填入二氧化碳之步驟 (1) 反應起的二氧化碳清除量，故為較佳形態。結束各步驟之反應液可強制冷卻，或自然冷卻，或加熱。又，如後述般，可依情況同時進行碳酸酯合成反應之步驟 (1) 及碳酸酯分離步驟之步驟 (2)。

本發明方法之步驟 (2) 為，由步驟 (1) 所得反應液混合物分離碳酸酯之步驟。如上述式 (3) 所示反應般，利用先前方法由二氧化碳及醇製造碳酸酯時，會同時生成碳酸酯及水，而先前方法中係利用水接觸吸附劑或脫水劑方法去除水，使平衡反應錯開生成物側。該平衡係指，既使碳酸酯連續去除反應系外，平衡反應仍可錯開生成物側，而增加碳酸酯生成量。但，先前方法中去除碳酸酯時，會將水積蓄於反應系內，而己知積蓄水會使觸媒加水分解而喪失觸媒性能，且加水分解之觸媒對溶劑之溶解性極低，故循環脫水時會有吸附塔堵塞等問題。又，觸媒對水之反應失活時，目前尚無再生方法。因此，無法以先前方法有效率分離碳酸酯。

本發明方法之步驟 (2) 適用已知的碳酸酯分離法，例如可以一般之溶劑萃取方法或蒸餾、膜分離等方法進行。所使用之萃取溶劑可為，不與碳酸酯反應之溶劑，較佳如，己烷、環己烷等脂肪族；氯仿、二氯甲烷、三氯甲烷等鹵化烴；苯、二甲苯、氯苯等芳香族；醚、茴香醚等醚。

步驟 (1) 中，以碳數 4 以下之醇為第 2 醇用時，或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

不使用第 2 醇下進行步驟 (1) ，且所使用之有機金屬化合物的有機基為碳數 4 以下時，可直接由步驟 (1) 所得反應液蒸餾分離碳酸酯。又，所生成之碳酸酯較佳為，沸點為 100℃ 以下，例如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯。所使用之蒸餾方法可為已知之方法。該方法如一般已知之利用常壓的蒸餾方法，或使用減壓蒸餾、加壓蒸餾、薄膜蒸餾方法。蒸餾可於 -20℃ 至 200℃ 之溫度間進行，較佳為 -20℃ 至 150℃ 之間。此時可加入其他溶劑進行蒸餾，或萃取蒸餾。

步驟 (2) 可依所需使用第 3 醇。加入第 3 醇可使步驟 (1) 所得碳酸酯與第 3 醇進行酯交換，而形成碳數不同於步驟 (1) 所得碳酸酯之碳酸酯，而更容易分離碳酸酯。該方法又以步驟 (1) 未添加第 2 醇下反應後，步驟 (1) 所得碳酸酯為碳數 9 以上，且步驟 (2) 所分離之碳酸酯為碳數 7 以下時使用為佳。更佳為，步驟 (2) 所分離之碳酸酯為碳酸二甲酯時。第 3 醇之添加量對步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物可為，化學計量量下等量以上 1000 倍以下。酯交換反應溫度較佳為室溫 (約 20℃) 至 200℃。又，考量酯交換反應速度、高溫下碳酸酯之分解反應，更佳為 50℃ 至 150℃。此時可添加已知之酯交換觸媒。又，酯交換及碳酸酯分離可分批進行或同時進行。酯交換後所使用之碳酸酯分離法可為上述分離法 (溶劑萃取、蒸餾、膜分離等)，更佳為，同時進行酯交換及分離之反應蒸餾法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

碳酸酯分離前，可於去除未反應之有機金屬化合物及有機金屬化合物之熱分解物後進行萃取或蒸餾。又，將水或含水之溶劑加入反應液中，形成白色淤漿後過濾分離固體成分，再使用濾液時，可以高回收率蒸餾分離沸點超過 100°C 之碳酸酯。所使用之水可為任何一種水，較佳為蒸餾水及脫離了水。

步驟 (2) 中添加水時，水量對步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物的化學計量量為 1 至 100。使金屬化合物由反應液相分離用之水，對步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物的化學計量量只需為 1。但，步驟 (1) 所生成之碳酸酯具排水性，因此，又以對步驟 (1)，所使用之有機金屬化合物添加化學計量量數倍以上之水，同時能使碳酸酯相分離之分離方法為佳。

步驟 (2) 中，所添加之水的水溫可為，反應液中水不會固化之溫度，例如 -20°C 至 100°C ，較佳為 0°C 至 100°C ，更佳為 10 至 80°C 。為了防止碳酸酯產生加水分解，特佳為 10 至 50°C 。又，可僅使用水，但使用水及溶劑時，所使用之溶劑較佳為，不與碳酸酯反應者。步驟 (1) 使用第 2 醇時，又以使用能溶於第 2 醇中，而易分離溶劑的水為佳。步驟 (2) 中添加第 3 醇進行酯交換反應時，又以使用能溶於酯交換反應後反應液所含之醇的水為佳。

所使用之蒸餾方法可為，一般已知之常壓下蒸餾方法，或減壓蒸餾、加壓蒸餾、薄膜蒸餾方法。蒸餾可於 -20°C 至碳酸酯及 / 或醇之沸點間進行，較佳為 50°C 至碳酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

及 / 或醇之沸點間。此時可添加其他溶劑進行蒸餾，或萃取蒸餾。

將水及 / 或萃取溶劑加入步驟 (1) 結束後之反應液中，可分液而分離油層部分之碳酸酯。

本發明之方法除了對稱之碳酸酯外，還可製造非對稱碳酸酯。先前曾提案，製造對稱碳酸酯後利用另一酯交換製造非對稱碳酸酯之方法，但本發明可直接製造非對稱碳酸酯，因此，就能源成本及設備建設成本為較佳之製造方法。非對稱之碳酸酯可以下列方法製造，又，該例係以含烷氧基之有機金屬化合物為有機金屬化合物。即，步驟 (1) 及步驟 (2) 均未使用醇 (第 2 醇及第 3 醇) 時，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物具有 2 種不同烷氧基時，可得非對稱碳酸酯。又，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物僅具有 1 種烷氧基時，於存在有機基不同於該烷氧基之醇 (第 2 醇) 下進行步驟 (1)，或存在有機基不同於該烷氧基之醇 (第 3 醇) 下進行步驟 (2)，可得非對稱碳酸酯。又，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物僅具有 1 種烷氧基，或具有 2 種不同之烷氧基時，於存在 2 種不同之醇 (第 2 醇) 下進行步驟 1，或存在 2 種不同之醇 (第 3 醇) 下進行步驟 (2)，可得非對稱碳酸酯。2 種不同之醇的使用率可因醇種組合而異，但化學計量比為 2:8 至 8:2。為了以較大比率製造非對稱碳酸酯，較佳為 2 種不同之醇比率相近。該較佳範圍為，化學計量比 3:7 至 7:2，更佳為 4:6 至 6:4。使用 2 種不同之醇製造非對稱碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

酸酯時，對有機金屬化合物使用過量，例如化學計量量 10 倍以上之醇時，無關有機金屬化合物之烷氧基種類下，可得具有對應所添加 2 種不同之醇的 2 種不同之烷氧基的非對稱碳酸酯。分離非對稱碳酸酯之方法，可同上述有關步驟 (2) 之方法 (溶劑萃取、蒸餾、膜分離等)。同時生成非對稱碳酸酯及對稱碳酸酯時，可於分離非對稱碳酸酯後，將對稱碳酸酯連同殘留液供給步驟 (3)，或將對稱碳酸酯送回步驟 (1) 或 (2)。

步驟 (3) 為，合成 (再生) 具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物之步驟。以步驟 (2) 分離碳酸酯後，殘留液中的化合物多半為透明液體，有時可為固體，但任何一種均可利用於步驟 (3) 有機金屬化合物合成用。以步驟 (2) 分離碳酸酯後，殘留液中的化合物多半為液狀，且不存在例如固體狀二丁基氧化錫 (室溫 (20°C) 下，幾乎無法溶解於有機溶劑之固體狀)，又，殘留液中，化合物可具任何構造並無特定。但，驚訝地係本發明方法之步驟 (3) 可得，式 (1) 所示有機化合物及 / 或式 (2) 所示有機金屬化合物等具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物。

步驟 (3) 為，使步驟 (2) 所得殘留液與第 1 醇反應，形成至少 1 種具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及水後，由該至少一種之有機金屬化合物去除水，再將步驟 (3) 所得至少一種之有機金屬化合物回收供步驟 (1) 循環用。

此時所使用之第 1 醇具體例如，甲醇、乙醇、丙醇、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

2-丙醇、n-丁醇、2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、t-丁醇、戊醇、己醇、2-乙基-1-己醇、己烯醇、環丙醇、環丁醇、環戊醇、環己醇、環己烯醇等碳數 1 至 12 之脂肪族醇或碳數 5 至 12 之脂環式醇；苜醇、苜乙醇等芳烷基醇。又，可使用多價醇。該多價醇如，乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、環己二醇、環戊二醇等碳數 1 至 12 之脂肪族多價醇或碳數 5 至 12 之脂環式多價醇等；苜二甲醇等芳烷基醇等。使用該醇時，必要時可進行精製、濃度調整用蒸餾，又，該觀點下，較佳為常壓下沸點 300 以下之醇。步驟 (3) 中，為了易於去除水，更佳為 n-丁醇、iso-丁醇或碳數 5 以上之烷基醇、芳烷基醇。

以多價醇為第 1 醇使用於步驟 (3) 時，所得有機金屬化合物之構造並無特定限定，例如，本發明也可使用式 (1) 之有機金屬化合物及/或式 (2) 之有機金屬化合物交聯物。

步驟 (3) 之第 1 醇使用量對步驟 (1) 之有機金屬化合物使用量較佳為，化學計量量之 1 至 10,000 倍，更佳為 2 至 100 倍。以重覆反應方式進行步驟 (1) 至 (4) 時，結束步驟 (2) 之殘留液中會存在醇。此時，為了使步驟 (3) 所使用之第 1 醇量符合上述範圍，可添加或去除該醇。

步驟 (3) 去除水之方法可為已知任何方法。例如可使用蒸餾方法，或利用填入固體脫水劑之脫水塔、膜分離之全蒸發法等方法。其中又以蒸餾或全蒸發等膜分離方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

為佳。又，本發明適用已知之由醇去除水的全蒸發法。醇之沸點高於水時，易利用加熱蒸餾法餾去水。醇之沸點低於水時，可添加與水生成共沸混合物之共沸溶劑，再蒸餾去除水。

步驟 (3) 之反應溫度會因所使用的第 1 醇種類而異，一般可於反應液溫度為室溫 (20°C) 至 300°C 下進行。利用蒸餾進行步驟 (3) 之脫水時，水具有蒸氣壓下，可為任何溫度。常壓下為了快速結束反應，又以蒸餾液之蒸氣溫度為水與第 1 醇之共沸溫度下進行為佳。水與第 1 醇不會生成共沸混合物時較佳於水沸點下進行。為了更快速進行反應，可利用高壓鍋等，於溫度高於第 1 醇及水之沸點下進行反應，再緩緩取出氣相部之水。因反應液溫度過高時，會使有機金屬化合物產生分解，故可利用減壓蒸餾等方法去除含水液。

第 1 醇與水不會生成共沸混合物時，添加與水共沸用溶劑，也能利用共沸蒸餾去除水，因該方法可低溫下餾去水而為佳。該溶劑如，己烷、苯、甲苯、二甲苯、萘、茴香醚、1,4-二噁烷、氯仿等一般能與水生成共沸混合物的飽和及不飽和烴、醚、鹵化烴等。

考量共沸蒸餾後由共沸混合物分離水之情形下，所使用之溶劑較佳為水溶解度較低之飽和及不飽和烴。使用該溶劑時，需使用共沸時能充分去除水之量以上。利用蒸餾塔等行共沸蒸餾時，因以蒸餾塔分離共沸混合物後可將溶劑送回反應系，故可使用較少量溶劑而為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

利用步驟 (3) 之反應可得，例如式 (1) 之有機金屬化合物及式 (2) 之有機金屬化合物群中所選出至少 1 種之有機金屬化合物。

步驟 (3) 之反應幾乎不生成水時，可結束步驟 (3)。水之去除量係由重覆進行步驟 (1) 所得碳酸酯之收穫量而定，但以儘可能去除水為佳。

一般步驟 (3) 所去除之水量，例如僅生成式 (1) 所示有機金屬化合物時，為理論量之 0.01 至 1 倍，且一般所去除之少量比理論量之 1 倍少。經本發明者們檢討後發現，為了由二丁基氧化錫及醇製造有機金屬化合物而重覆進行步驟 (1) 至步驟 (4) 時，步驟 (3) 所去除之水量比最初由二丁基氧化錫及醇得到有機金屬化合物時所產生之水量少。但，步驟 (2) 為了分離碳酸酯而添加水時，所得白色固體會含水，因此，步驟 (3) 所去除之水量可超過理論量之 1 倍。重覆進行反應時，因步驟 (2) 結束後之有機金屬化合物的構造並不特定，故難求取理論量。此時可利用定時測定水去除量，直到幾乎未餾出水為止。

結束步驟 (3) 後，必要時可去除過剩之醇。又，考量重覆進行步驟 (1) 而得之碳酸酯純度，又以去除為佳。重覆進行之步驟 (1) 所使用的醇同步驟 (3) 時，步驟 (3) 結束後可不去除醇，又，可追加步驟 (1) 進行時不足分。

去除過剩之醇的方法如，所得有機金屬化合物為固體時，利用過濾法去除濾液，有機金屬化合物為液體時，利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

用減壓蒸餾法去除，或送入氮等不活性氣體以去除蒸氣壓分之醇。此時使用充分乾燥之不活性氣體時，會使醇中所得有機金屬化合物及金屬氧化物加水分解，而使重覆進行步驟 (1) 所得之碳酸酯收穫量極低。又，步驟 (1) 至步驟 (3) 可連續進行或分批進行。

如上述依情況可同時進行步驟 (1) 及步驟 (2)。又，依情況可同時進行步驟 (2) 及步驟 (3)。另外，依情況可同時進行步驟 (1) 之步驟 (3)。下面將加以說明。

(同時進行步驟 (1) 及 (2) 時)

進行步驟 (1) 之反應，且存在液相及氣相部時，高壓高壓下二氧化碳會呈現超臨界狀態，而使反應液為均勻狀態，但步驟 (1) 及步驟 (2) 同時進行時，液相與氣相係分離。此時，溫度壓力會因有機金屬化合物之烷氧基種類、使用醇時之醇種類而異，一般為 200°C 以下、8 MPa 以下。因碳酸酯對二氧化碳之溶解度較高，會使部分溶解於氣相部，故進行步驟 (1) 時，取出部分氣相的同時進行反應，可由反應液分離碳酸酯。

(同時進行步驟 (2) 及步驟 (3) 時)

可於有機金屬化合物係由沸點高於水之醇而得的有機金屬化合物，且步驟 (1) 或步驟 (2) 使用碳數 1 至 3 之烷基醇時進行。又，可於不活性氣體，例如二氧化碳氣流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

下，連同不活性氣體氣流由所得反應液中去除所得碳酸酯及水，以分離碳酸酯。所使用之方法可為已知的膜分離法等。利用膜可連續由反應液去除水及碳酸酯，而分離碳酸酯。

(同時進行步驟 (1) 至步驟 (3) 時)

進行步驟 (1) 之反應且存在液相及氣相時，高溫高壓下二氧化碳會呈現超臨界狀態，而使反應液為均勻狀態，但同時進行步驟 (1) 至步驟 (3) 時，液相與氣相係分離，又，可於有機金屬化合物係由沸點高於水之醇而得的有機金屬化合物，且使用碳數 1 至 3 之烷基醇時進行。該烷基醇較佳為甲醇、乙醇。此時溫度壓力會因有機金屬化合物之烷氧基種類、使用醇時之醇種類而異，一般為 150℃ 以下、5MPa 以下。因水及碳酸酯對二氧化碳具有高溶解度，故部分會溶解於氣相部，因此取出部分氣相部的同時進行反應時，可再生有機金屬化合物及分離碳酸酯。除了前述方法外，可將有機金屬化合物固定於載體，或使用固體狀有機金屬化合物，於進行固定床之反應後，使二氧化碳及碳數 1 至 3 之醇流經固定化之有機金屬化合物，而連同二氧化碳氣流得到水及碳酸酯。將有機金屬化合物固定化之載體可為已知之載體。

步驟 (4) 為，將步驟 (3) 所回收至少 1 種之有機金屬化合物供步驟 (1) 循環用之步驟。其後可重覆進行步驟 (1) 至步驟 (4) 1 次以上。循環時可先將該有機金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

化合物冷卻或加熱後再循環。又，可連續或分批進行步驟(4)。

實施發明之最佳形態

下面將以實施例及比較例具體說明本發明，但本發明非限於此實施例。

<實施例及比較例所進行之測定及分析方法如下所示>

1) 有機金屬化合物之 NMR 分析方法

裝置：日本、日本電子（股）公司製 JNM-A400

FTNMR 系統（400MHz）

(1) 製作 ^1H 、 ^{13}C -NMR 分析樣品溶液

計取有機金屬化合物 0.1g 至 0.5g，加入重氫仿約 0.9g 作為 NMR 分析樣品溶液。

(2) 製作 ^{119}Sn -NMR 分析樣品溶液

計取反應溶液 0.1g 至 1g 後，加入四甲基錫 0.05g 及重氫仿約 0.85g 作為樣品溶液。

2) 碳酸酯之氣相色譜分析法

裝置：（股）島津製作所製 GC-2010 系統

(1) 製作分析樣品溶液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

計取反應液 0.06g 後，加入脫水之二甲基甲醯胺或乙腈約 2.5ml，再加入內部標準用二苯基醚約 0.06g，作為氣相色譜分析樣品溶液。

(2) 氣相色譜分析條件

柱:DB-1 (美國, J&W Scientific)

液相:100%二甲基聚矽氧烷

長:30m

內徑:0.25mm

薄膜厚:1 μ m

柱溫度:50 $^{\circ}$ C (以 10 $^{\circ}$ C/min 升溫) 300 $^{\circ}$ C

噴射溫度:300 $^{\circ}$ C

檢驗器溫度:300 $^{\circ}$ C

檢驗法:FID

(3) 定量分析法

以分析各標準物質用標準樣品所製得的檢量線為基準，進行分析樣品溶液之定量分析。

3) 碳酸酯之收穫率計算方法

以下列式 (6) 求取碳酸酯之收穫率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

$$\begin{aligned} \text{碳酸酯收穫率 (\%)} &= \left(\frac{\text{(所得碳酸酯之化學計量量)}}{\text{(步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物的化學計量量)}} \right) \\ &\times 100 \dots \end{aligned} \quad (6)$$

該「有機金屬化合物之化學計量量」係指，以阿伏伽得羅常數除於構成有機金屬化合物用金屬原子數之值。

四、實施方式

實施例 1

(合成具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 29g (116mmol) 及 2-乙基-1-己醇 (美國、Aldrich 公司製) 75g (576mmol) 放入 200 毫升高壓鍋 (日本、東洋高壓公司製)，以氮取代內部後開始攪拌，並加熱至 192℃。打開清除管線，常壓下以 3.5 小時餾去水及 2-乙基-1-己醇。當幾乎無餾出分時，以氮取代下將高壓鍋冷卻至約 30℃，得含具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物液。此時由清除管線餾去之液量約為 50g，又，利用卡爾費歇法測定該液中所含水分，結果驗出約 1.7g 之水。所得液體之 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 如圖 1 所示。-45ppm 驗出式 (1) 之有機金屬化合物峰，-172ppm、-184ppm 驗出式 (2) 之有機金屬化合物峰。

步驟：由具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物、甲醇及二氧化碳製造碳酸二甲酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

將甲醇 75.5g (2.4mol) 注入上述高壓鍋中，關閉所有閥後，由高壓氣體容器利用減壓閥導入 5MPa 二氧化碳。開始攪拌後將高壓鍋溫度升至 160℃。由注入管線注入液化碳酸，使內壓為 19.6MPa 之狀態下反應 1 小時後，冷卻至約 30℃，再清除二氧化碳。

步驟 (2) : 分離碳酸二甲酯

利用上述高壓鍋之蒸餾液排出管線，將 30℃、13kPa 下減壓蒸餾後之碳酸二甲酯及甲醇蒸餾分離，所得碳酸二甲酯之收穫率為 17%。

步驟 (3) : 合成有機金屬化合物 (再生)

將 2-乙基-1-己醇 (美國、Aldrich 公司製) 75g (576mmol) 放入步驟 (2) 高壓鍋之殘留系中，以氮取代內部後開始攪拌，並加熱至 192℃。打開清除管線，常壓下以 3.5 小時餾去水及 2-乙基-1-己醇。當幾乎無餾出分時，以氮取代下將高壓鍋冷卻至約 30℃，得含具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物液。

步驟 (4) : 步驟 (3) 之後連續進行步驟 (1)。

步驟 (1) : 由具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物、甲醇及二氧化碳製造碳酸二甲酯。

將甲醇 75.5g (2.4mol) 注入上述高壓鍋中，關閉所有閥後，由高壓氣體容器利用減壓閥導入 5MPa 二氧化碳、開始攪拌後，將高壓鍋溫度升至 160℃。由注入管線緩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (46)

緩導入液化碳酸，使內壓為 19.6mpA 狀態下反應 1 小時後，冷卻至 30℃，再清除二氧化碳。

步驟 (2) :分離碳酸二甲酯。

利用上述高壓鍋之蒸餾液排出管線，將 30℃、13kPa 下減壓蒸餾後之碳酸二甲酯及甲醇蒸餾分離，所得碳酸二甲酯之收穫率為 16%。

實施例 2

重覆循環進行步驟 (1) 至步驟 (4) 26 次製造碳酸二甲酯。

(合成具有己基氧基之有機金屬化合物)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 15.0g (60mmol) 及己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 30.7g (300mmol) 放入接連液化碳酸及碳酸氣投入管線、蒸餾液排出管線、取樣管、由底部吹入氮氣之管線的 200ml 高壓鍋中，蓋上鍋蓋後關閉所有閥。以氮氣取代高壓鍋內 3 次後開始攪拌，並升溫至 160℃。升溫後持續攪拌 30 分鐘，再打開蒸餾液排出管線閥，由底部以 200ml/分吹入氮的同時，回收蒸餾液。約 2 小時後停止蒸餾液餾出，再將高壓鍋冷卻至約 50℃，得透明液體。取樣少量進行 ^{119}Sn -NMR 分析，結果確認生成式 (1) 之有機金屬化合物及式 (2) 之有機金屬化合物。餾去液分離為二層，其中水層約 0.9ml。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

接著重覆步驟 (1) 至步驟 (4) 。

步驟 (1) :加入甲醇及二氧化碳製造碳酸二甲酯。

將甲醇 48.1g (1.5mol) 注入上述高壓鍋中，關閉所有閥後，由高壓氣體容器利用減壓閥導入 5MPa 二氧化碳。開始攪拌後，將高壓鍋溫度升至 160℃。由注入管線緩緩注入液化碳酸，使內壓為 22MPa 之狀態下進行 16 小時反應後，冷卻至約 30℃，再清除二氧化碳。

步驟 (2) :分離碳酸二甲酯。

利用上述高壓鍋之蒸餾液排出管線，將 30℃、13kPa 下減壓蒸餾後之碳酸二甲酯及甲醇蒸餾分離，得碳酸二甲酯。

步驟 (3) :合成 (再生) 有機金屬化合物。

將己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 約 20g 注入結束步驟 (2) 之高壓鍋中，關閉所有閥後，以氮氣取代高壓鍋內 3 次，再開始攪拌並升溫至 160℃。升溫後持續攪拌 30 分鐘，再打開蒸餾液排出管線閥，由底部以 200ml/分吹入氮氣的同時，開始回收蒸餾液。約 2 小時後將高壓鍋冷卻至約 50℃，得透明液體。

步驟 (4) :步驟 (3) 結束後重覆進行步驟 (1) 至步驟 (3) 。

各循環的每個步驟 (2) 所得碳酸二甲酯之收穫率如表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

表 2

反應循環	收穫 (%)
1	16.7
2	20.4
3	21.9
4	20.1
5	20.5
6	20.2
7	20.4
8	20.5
9	19.6
10	19.5
11	21.9
12	20.2
13	19.9
14	18.0
15	19.3
16	19.4
17	18.5
18	18.3
19	18.1
20	18.0
21	18.6
22	18.4
23	17.9
24	17.8
25	17.4
26	17.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

結束 26 次步驟 (2) 後，進行液之 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 分析，結果驗出少量式 (2) 之有機金屬化合物峰，及 -170ppm 至 -500ppm 之間驗出數種峰 (圖 2)。又，對步驟 (3) 結束後之液進行 $^{119}\text{Sn-NMR}$ ，結果驗出式 (2) 之有機金屬化合物峰，但 -170ppm 至 -500ppm 之間未驗出數種峰 (圖 3)。

步驟 (3) 所餾出之水分量為，第 1 次 0.27ml 、第 2 次 0.24ml 、第 3 次 0.22ml 、第 4 次 0.24ml 。

實施例 3

(合成具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 105g (422mmol) 及 2-乙基-1-己醇 (美國、Aldrich 公司製) 277g (2.1mol) 放入 500ml 茄型燒瓶中，以氮取代內部後，利用附設之旋轉蒸發器 (日本、EYELA 公司製) 開始回轉，並以油浴加熱至 180°C ，又加熱中白色淤漿會變為透明溶液。約 30 分鐘後，利用真空唧筒 (日本、佐藤真空公司製) 及真空控制器 (日本、岡野製作所製) 以 3 小時，將 80.7kPa 緩緩減壓至 68.7kPa ，以餾去水及少量 2-乙基-1-己醇。當幾乎無餾出分時，將高壓鍋冷卻至約 30°C ，再以氮返回常壓，得具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物的 2-乙基-1-己醇溶液 310g 。所得透明液體之 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 如圖 4 所示， -14ppm 驗出式 (1) 之有機金屬化合物峰， -172ppm 、 -184ppm 驗出式 (2) 之有機金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

化合物峰 (圖 4)。

步驟 (1) : 由具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物、甲醇及二氧化碳製造碳酸二甲酯。

將上述所得具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物的 2-乙基-1-己醇溶液 148.8g (含有 Sn 原子 202mmol) 及 2-乙基-1-己醇 86.4g 放入 500ml 高壓鍋 (日本、旭硝工公司製), 蓋上鍋蓋後關閉所有閥, 由高壓氣體容器再利用減壓閥導入 3MPa 二氧化碳。開始攪拌後將高壓鍋溫度升溫至 120°C, 使內壓為 3.5MPa 之狀態下反應 4 小時後, 自然冷卻至 30°C 再清除二氧化碳。結束反應後液體之 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 如圖 5 所示, 其中, 式 (1) 之有機金屬化合物峰消失, -170ppm 至 -230ppm 驗出峰 (圖 5)。由 GC 分析驗出反應液中碳酸 = (2-乙基己基) 為 25%。

實施例 4

(合成具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物)

同實施例 1 利用 200ml 高壓鍋 (日本、東洋高壓公司製) 合成有機金屬化合物。

步驟 (1) : 由具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物及二氧化碳製造碳酸二 (2-乙基己酯)。

將上述高壓鍋所有閥關閉後, 由高壓氣體容器利用減壓閥導入 5MPa 二氧化碳。開始攪拌後, 將高壓鍋溫度升至 160°C, 再由注入管線緩緩注入液化碳酸, 使內壓為 19.6MPa 之狀態下反應 2 小時後, 再清除二氧化碳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

步驟 (2) :加入甲醇進行酯交換後，由碳酸二甲酯分離碳酸酯。

步驟 (1) 結束後以氮取代上述高壓鍋，再加入甲醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 75.5g (2.4mol)。關閉所有閥後開始攪拌，並使高壓鍋溫度為 120℃。持續攪拌 2 小時後，由清除管線緩緩排出甲醇及碳酸二甲酯。當幾乎無餾出液後冷卻，以氮取代後停止反應。由餾出液而得之碳酸二甲酯約為 20%。

步驟 (3) :合成 (再生) 有機金屬化合物。

將 2-乙基-1-己醇 (美國、Aldrich 公司製) 75g (576mmol) 放入步驟 (2) 高壓鍋中殘留系內，以氮取代內部後開始攪拌，並加熱至 192℃。打開清除管線，常壓下以 3.5 小時餾去水及 2-乙基-1-己醇。當幾乎無餾出分時，以氮取代的同時，將高壓鍋冷卻至約 160℃，得含具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物液。

步驟 (4) :步驟 (3) 之後連續進行步驟 (1)。

步驟 (1) :由具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物及二氧化碳製造碳酸二 (2-乙基己酯)。

關閉上述高壓鍋所有閥後，開始攪拌，再由注入管線緩緩導入液化碳酸，使內壓為 19.6MPa 之狀態下反應 1 小時後，再清除二氧化碳。

步驟 (2) :加入甲醇進行酯交換後，分離碳酸二甲酯。

結束步驟 (1) 後，將甲醇 (美國、Aldrich 公司製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (52)

、脫水級) 75.5g (2.4mol) 加入以氮取代之上述高壓鍋中。關閉所有閥後開始攪拌，並使高壓鍋溫度為 120℃。持續攪拌 1 小時後，由清除管線緩緩排出甲醇及碳酸二甲酯。當幾乎無餾出液後冷卻，以氮取代後停止反應。由餾出液而得之碳酸二甲酯約為 18%。

實施例 5

(由二丁基氧化錫及己醇製造具有己基氧基之有機金屬化合物)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 24.9g (100mmol) 及己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 51.5g (500mmol) 放入 200ml 高壓鍋 (日本、東洋高壓公司製) 中，蓋上鍋蓋後以氮取代高壓鍋內，開始攪拌後加熱至 160℃。約 30 分鐘後打開清除管線，由高壓鍋之高壓氣體容器流入少量氮的同時，由清除管線以 2 小時餾去水及己醇。當幾乎無餾出分時，將高壓鍋冷卻至約 30℃，再進行 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 分析。結果得 1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二-己基氧基-二-錫氧烷約 47mmol，及二丁基錫二己基氧化物約 6mmol。

步驟 (1) : 由具有己基氧基之有機金屬化合物、二氧化碳及己醇製造碳酸二己酯。

將上述所得具有己基氧基之有機金屬化合物放入 200ml 高壓鍋中，加入己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 61.5g (602mmol) 後蓋上鍋蓋。將介有 SUS 管及閥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

接連於高壓鍋之二氧化碳高壓氣體容器的 2 次壓設定為 5MPa 後打開閥，再將二氧化碳導入高壓鍋。攪拌 10 分鐘後關閉閥。持續攪拌高壓鍋的同時，將溫度升至 180℃。此時壓力約為 7.5MPa，該狀態下反應 6 小時後，冷卻至約 30℃，再由清除管線平靜地清除二氧化碳，返回常壓後，透明反應液中碳酸二己酯之收穫率為 14%。

步驟 (2)：將含 1% 水之己醇加入步驟 (1) 所得反應液以過濾固體成分後，利用蒸餾餾出碳酸二己酯。

結束步驟 (1) 後，調製含 1% 水之己醇，再平靜注入高壓鍋中，攪拌約 30 分鐘後停止攪拌。打開高壓鍋，得白色淤漿。利用膜濾器 (日本、ADVANTEC 東洋公司製、H020A142C) 過濾白色淤漿後，以己醇 20ml 洗淨白色固體物 2 次。將所得濾液移入 1 升茄型燒瓶中，以浴溫 150℃、1kPa 加熱蒸餾，將己醇及碳酸二己酯餾出後，所得碳酸二己酯之收穫率為 13%。

步驟 (3)：合成 (再生) 有機金屬化合物。

混合步驟 (2) 所得白色固體物及，餾出碳酸二己酯後殘留於燒瓶之粘稠液體，再放入 200ml 高壓鍋 (日本、東洋高壓公司製)。加入己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 51.1g (500mmol) 後蓋上鍋蓋，以氮取代高壓鍋內，再開始攪拌，並加熱至 160℃。約 30 分鐘後打開高壓鍋之清除管線，由高壓鍋之高壓氣體容器流入少量氮的同時，由清除管線以 2 小時餾去水及己醇。當幾乎無餾出分後，將高壓鍋冷卻至約 30℃，再進行 ^{119}Sn -NMR 分析

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (54)

。結果生成 1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二-己基氧基-二-錫氧烷約 47mmol, 及二丁基錫二己基氧化物約 6mmol。

步驟 (4) :結束步驟 (3) 之後連續進行步驟 (1) 。

步驟 (1) :使用步驟 (3) 所得有機金屬化合物, 再度進行步驟 (1) 。

將己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 61.5g (602mmol) 加入步驟 (3) 結束後之高壓鍋中, 蓋上鍋蓋後, 將介有 SUS 管及閥連接於高壓鍋之二氧化碳高壓氣體容器的 2 次壓設定為 5MPa 後打開閥, 將二氧化碳導入高壓鍋, 攪拌 10 分鐘後關閉閥。持續攪拌高壓鍋下, 將溫度升至 180°C, 此時壓力約為 7.5MPa。該狀態下反應 6 小時後, 冷卻至約 30°C, 再由清除管線平靜清除二氧化碳以返回常壓。所生成之透明反應液中, 碳酸二己酯收穫率為 14%。

步驟 (2) :將含 1%水之己醇加入再度進行步驟 (1) 後之反應液後過濾固體成分, 再利用蒸餾餾出碳酸二己酯。

結束步驟 (1) 後調製含 1%水之己醇 10g, 再平靜注入高壓鍋中, 攪拌約 30 分鐘後停止攪拌, 打開高壓鍋得白色淤漿液。以膜濾器 (日本、ADVANTEC 東洋公司製 H020A142C) 過濾白色淤漿後, 以己醇 20ml 洗淨白色固體物 2 次。將所得濾液移入 1 升茄型燒瓶中加熱蒸餾, 餾出己醇及碳酸二己酯後, 所得碳酸二己酯收穫率為 13%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (55)

實施例 6

製造碳酸二己酯

(合成二丁基錫二己基氧化物)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 12.5g (50mmol)、己醇 (美國、Aldrich 公司製, 脫水級) 50ml、二甲苯 100ml 及攪拌用攪拌子放入備有冷卻管及迪安斯達克分水器之 200 毫升茄型燒瓶中, 攪拌下, 以油浴加熱至二甲苯環流之溫度, 約加熱環流 4 小時後, 以迪安斯達克分水器餾去約 0.8ml 之水。取下迪安斯達克分水器後, 利用一般蒸餾餾去二甲苯及己醇, 再減壓蒸餾餾去過剩己醇, 得粘稠透明液體。以氮氣清除後冷卻, 再進行 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 分析。結果 -134ppm 確認二丁基錫二己基氧化物信號、177 及 -187ppm 確認少量 1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二-己基氧基-二-錫氧烷信號。

步驟 (1): 由二丁基錫二己基氧化物製造碳酸二己酯。

將上述所得含二丁基錫二己基氧化物之有機金屬化合物約 2.2g (約含二丁基錫二己基氧化物 5mmol) 及己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 25.5g (250mmol) 加入 100 毫升高壓鍋 (日本、東洋高壓公司製), 蓋上鍋蓋後, 將介有 SUS 管及閥連接於高壓鍋之二氧化碳高壓氣體容器的二次壓設定為 4MPa 後打開閥, 將二氧化碳導入高壓鍋。攪拌 10 分鐘後關閉閥, 持續攪拌高壓鍋下, 將溫度升至 120°C。由清除管線緩緩排出二氧化碳的同時, 使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

高壓鍋內壓力成爲 4MPa。該狀態下反應 100 小時後，冷卻至約 30℃，再由清除管線平靜清除二氧化碳以返回常壓，得透明反應液，其中，碳酸二己酯收穫率爲 18%。

步驟 (2)：將含 1%水之己醇加入步驟 (1) 所得反應液後過濾固體成分，再蒸餾餾出碳酸二己酯。

結束步驟 (1) 後調製含 1%水之己醇 10g，再平靜注入高壓鍋，約攪拌 30 分鐘後停止攪拌，打開高壓鍋得白色淤漿液。以膜濾器 (日本、ADVANTEC 東洋公司製 H020A142C) 過濾白色淤漿後，以己醇 20ml 洗淨白色固體物 2 次。將濾液移入 1 升茄型燒瓶中加熱蒸餾。餾出己醇及碳酸二己酯後，所得碳酸二己酯之收穫率爲 17%。

步驟 (3)：合成 (再生) 有機金屬化合物。

於備有冷卻管及迪安斯達克分水器之 100 毫升茄型燒瓶中，混合步驟 (2) 所得白色固體物及餾出碳酸二己酯後燒瓶中殘留之粘稠液體後，加入己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 20ml、二甲苯 30ml 及攪拌用攪拌子。拌下，以油浴加熱至二甲苯環流之溫度，約加熱環流 4 小時後，以迪安斯達克分水器餾去約 0.1ml 之水。取下迪安斯達克分水管後，利用一般蒸餾餾去二甲苯及己醇，再減壓蒸餾餾去過剩之己醇，得粘稠透明液體。以氮清除後冷卻，再進行 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 分析，結果 -134ppm 確認二丁基錫二己基氧化物信號，-177 及 -187ppm 確認少量 1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二-己基氧基-二-錫氧烷信號。

步驟 (4)：由燒瓶取出步驟 (3) 所合成之有機金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (57)

化合物，再進行步驟 (1)。

步驟 (1) : 使用步驟 (3) 所得有機金屬化合物，再度進行步驟 (1)。

將步驟 (3) 所得含二丁基錫二己基氧化物之有機金屬化合物約 2.2g (含二丁基錫二己基氧化物 5mmol) 及己醇 (美國、Aldrich 公司製、脫水級) 25.5g (250mmol) 加入 100 毫升高壓鍋 (日本、東洋高壓公司製) 後蓋上鍋蓋。將介有 SUS 管及閥連接於高壓鍋之二氧化碳高壓氣體容器的 2 次壓設定為 4MPa 後打開閥，將二氧化碳導入高壓鍋中，攪拌 10 分鐘後關閉閥。持續攪拌下，將溫度升至 120℃，再由清除管線緩緩排出二氧化碳，同時使高壓鍋內壓力成為 4MPa。該狀態下反應 10 小時後，冷卻至約 30℃，再由清除管線平靜清除二氧化碳以返回常壓。所得透明反應液中，碳酸二己酯收穫率為 17%。

步驟 (2) : 將含 1% 水之己醇加入步驟 (1) 所得反應液後過濾固體成分，再蒸餾餾出碳酸二己酯。

結束步驟 (1) 後調製含 1% 水之己醇 10g，再平靜注入高壓鍋中，攪拌約 30 分鐘後停止攪拌，再打開高壓鍋，得白色淤漿液。以膜濾器 (日本、ADVANTEC 東洋公司製 H020A142C) 過濾白色淤漿後，以己醇 20ml 洗淨白色固體物 2 次。將濾液移入 1 升茄型燒瓶中加熱蒸餾，餾出己醇及碳酸二己酯後，所得碳酸二己酯之收穫率為 16%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)

實施例 7 (合成碳酸二甲酯)

步驟 (1) :由二丁基錫二甲氧化物及甲醇製造碳酸二甲酯。

將二丁基錫二甲氧化物 (美國、Aldrich 公司製) 1.48g (5mmol) 、甲醇 (日本、和光純藥公司製、脫水級) 1.6g (50mmol) 及振動攪拌用 SUS 製的球放入附閥之 10 毫升高壓反應器 (美國、Thardesigns 公司製) 後，以乾冰-乙醇將反應器冷卻至約 -68°C ，再經由 SUS 配管及閥，由高壓氣體容器利用減壓閥平靜注入 2MPa 高純度二氧化碳。注入二氧化碳 2.0g 後，將反應器浸漬於 150°C 油浴中振動 15 小時。振動後將反應器冷卻至約 20°C ，再清除過剩之二氧化碳以返回常壓，得反應液。該液中碳酸二甲酯之收穫率為 30%。

步驟 (2) :將含水之甲醇加入步驟 (1) 所得反應液後析出固體成分，再以固體成分狀態蒸餾。

將含 10 重量%水之甲醇 2ml 加入上述所得反應液中，室溫 (約 20°C) 下將反應器振動 5 分鐘，打開反應器，得白色淤漿反應液。利用 50 毫升茄型燒瓶將白色淤漿加熱蒸餾，餾出甲醇及碳酸二甲酯，所得碳酸二甲酯之收穫率為 29%。

實施例 8

(利用共沸蒸餾脫水由二丁基氧化錫及甲醇製造金屬甲氧化物)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (59)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 2.5g 甲醇 (日本、和光純藥工業 (股) 公司製、特級) 32.0g 及己烷 (日本、和光純藥工業 (股) 公司製、特級) 100ml 加入連接於凝汽閥，且備有李比希冷凝管及送液唧筒之 200 毫升三個口型燒瓶中，以攪拌子攪拌的同時，以保溫 80℃ 之油浴加熱蒸餾 5 小時。將蒸餾時餾去之己烷及甲醇定量，再各自利用送液唧筒將相當於餾去之己烷及甲醇量送入燒瓶內，使液量保持一定。加熱蒸餾後，將燒瓶冷卻至 30℃，再利用減壓蒸餾法蒸餾去除己烷及過剩之甲醇，得透明粘稠液體。¹¹⁹Sn-NMR 分析中，-174ppm、-180ppm 出現峰。

步驟 (1) : 加入甲醇後存在高壓二氧化碳下進行。

將上述所得有機金屬化合物之溶液 0.66g、甲醇 1.6g 及振動攪拌用 SUS 製的球放入附有閥之 10 毫升高壓反應器 (美國、Thardesigns 公司製) 中，以乾冰-乙醇將反應器冷卻至約 -68℃ 後，經由配管及閥，利用減壓閥由高壓氣體容器平靜注入 2MPa 高純度二氧化碳 2.8g。將反應器浸漬於 160℃ 油浴中振動 15 小時後，將反應器冷卻至約 20℃，再清除過剩二氧化碳以返回常壓，得白色淤漿狀反應液，其中，碳酸二甲酯收穫率為 6%。

步驟 (2) : 分離碳酸二甲酯。

將甲醇 10ml 及上述所得白色淤漿加入 50 毫升茄型燒瓶中，以浴溫 90℃ 加熱蒸餾，餾出甲醇及碳酸二甲酯，所得碳酸二甲酯之收穫率為 6%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (60)

步驟 (3) : 合成 (再生) 有機金屬化合物。

將步驟 (2) 餾出碳酸二甲酯後之殘留液移入連接於凝汽閥之備有李比希冷凝管及送液唧筒之 100 毫升三個口型燒瓶中，再加入攪拌用攪拌子、己烷 30ml 及甲醇 30ml。以攪拌子攪拌的同時，以保溫 80℃ 之油浴加熱蒸餾 4 小時。蒸餾時將餾去之己烷及甲醇定量，再各自利用送液唧筒對燒瓶送入相當於餾去之己烷及甲醇量，使液量保持一定。結束加熱蒸餾後，將燒瓶冷卻至 30℃，再利用減壓蒸餾法餾去己烷及過剩之甲醇，得透明粘稠液。¹¹⁹Sn-NMR 分析中，-174ppm、-180ppm 出現峰。

實施例 9

步驟 (1) : 由二丁基錫二丁氧化物及醇製造碳酸酯。

將二丁基錫二丁氧化物 (美國、Aldrich 公司製) 1.48g (4mmol)、丁醇 (日本、和光純藥公司製、脫水級) 2.22g (30mmol)、乙醇 (日本、和光純藥公司製、脫水級) 1.38g (30mmol) 及振動攪拌用 SUS 製的球放入附有閥之 10 毫升高壓反應器 (美國、Thardesigns 公司製) 中，以乾冰-乙醇將反應器冷卻至約 -68℃ 後，經由 SUS 配管及閥，利用減壓閥由高壓氣體容器平靜注入 2MPa 高純度二氧化碳約 2.0g。將反應器浸漬於 150℃ 油浴中振動 22 小時後，將反應器冷卻至約 20℃，再清除二氧化碳以返回常壓，得透明液狀反應液。該液中，碳酸乙基丁酯之收穫率為 25%，碳酸二丁酯之收穫率為 10%，碳酸二乙酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (61)

之收穫率為 6%。

步驟 (2) :蒸餾碳酸酯。

使用 50 毫升茄型燒瓶將步驟 (1) 所得反應液減壓蒸餾，餾出乙醇、丁醇及碳酸酯。所得碳酸酯中，碳酸乙基丁酯之收穫率為 23%，碳酸二丁酯之收穫率為 8%，碳酸二乙酯之收穫率為 5%。

實施例 10 (除了未使用己烷外，其他同實施例 8 之步驟 (1))

步驟 (1) :加入甲醇後存在高壓二氧化碳下進行。將同實施例 8 而得之有機金屬化合物溶液 1.1g、甲醇 2.6g 及振動攪拌用 SUS 316 製的球放入附有配管 (SUS 316 製) 及閥之管狀反應器 (容積 8ml，外徑 12.7mm，厚度 2.1mm 之 SUS 316 製) 中，以乾冰-乙醇將反應器冷卻至約 -68℃ 後，經由配管及閥，利用減壓閥由高壓氣體容器平靜注入約 2MPa 高純度二氧化碳。該二氧化碳注入量為 2.8g。將反應器浸漬於 150℃ 油浴中振動 12 小時後，將反應器冷卻至 20℃，再漬除過剩之二氧化碳以返回常壓，得白色淤漿狀反應液。分析後，結果碳酸二甲酯之收穫率約為 5%。

實施例 11

(由二丁基氧化錫及 n-己醇製造具有己基氧基之有機金屬化合物)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (62)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 24.9g、n-己醇 (日本、和光純藥工業 (股) 公司製、特級) 40.9g、及甲苯 (日本、和光純藥工業 (股) 公司製、特級) 150ml 加入備有冷凝管及迪安斯達克分水器之 300 毫升茄型燒瓶中，以攪拌子攪拌的同時，以保溫 120°C 之油浴加熱環流 12 小時。將燒瓶冷卻至 80°C 後，利用減壓蒸餾法餾去過剩之 n-己醇，得含有機金屬化合物液 75.1g。¹¹⁹Sn-NMR 分析中，-130ppm (式 (1) 之有機金屬化合物)、-177ppm 及 -186ppm (式 (2) 之有機金屬化合物) 出現峰。

步驟 (1) : 吹入常壓二氧化碳後由有機金屬化合物及己醇製造碳酸二己酯。

將附玻璃球濾器之吹入管 (日本、VIDRE 公司製) 插入備有冷卻管之 2 口燒瓶內，再加入攪拌反應液用攪拌子。放入上述步驟 (1) 所得含有機金屬化合物液 0.75g 及 n-己醇 41g 後，經由 G2 玻璃球濾器以 100ml/分之流量吹入高純度二氧化碳，再浸漬於 130°C 油浴中加熱攪拌。288 小時後，碳酸二己酯收穫率為 40%。

實施例 12

(利用共沸蒸餾脫水由二丁基氧化錫及環己醇製造環己基氧化物)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 5.1g、環己醇 (日本、和光純藥工業 (股) 公司製、特級) 80.1g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (63)

及甲苯 (日本、和光純藥工業 (股) 公司製、特級) 300ml 加入備有冷凝管及迪安斯達克分水器之 500 毫升茄型燒瓶中，以攪拌子攪拌的同時，以保溫 130℃ 之油浴加熱環流 12 小時。將燒瓶冷卻至 80℃ 後，利用減壓蒸餾法餾去過剩之環己醇，得含 15.2g 之有機金屬化合物液。¹¹⁹Sn-NMR 分析中，-176ppm、-190ppm (式 (2) 之有機金屬化合物) 出現峰。

步驟 (1) : 加入環己醇後存在高壓二氧化碳下製造碳酸二環己酯

將上述所得含有機金屬化合物液 0.86g、環己醇 1.0g 及振動攪拌用 SUS 316 製的球放入附配管 (SUS 316 製) 及閥之管狀反應器 (容積 8ml、外徑 12.7mm、厚度 2.1mm 之 SUS 316 製) 後，以乾冰-乙醇將反應器冷卻至約 -68℃，再經由配管及閥，利用減壓閥由高壓氣體容器平靜注入約 2MPa 二氧化碳。該二氧化碳之注入量為 2.0g。將反應器浸漬於 130℃ 油浴中振動 14 小時後，將反應器冷卻至 20℃，再清除過剩之二氧化碳以返回常壓，得透明液狀之反應液。分析後，結果碳酸二環己酯之收穫率為 40%。

實施例 13

製造甲基乙酯

步驟 (1) : 由鈦四甲氧化物、二氧化碳、甲醇及乙醇製造碳酸甲基乙酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (64)

將鈦四甲氧化物 (日本、阿滋曼公司製) 0.9g (5mmol)、甲醇 (日本、和光純藥公司製、脫水級) 約 0.9 (30mmol)、乙醇 (日本、和光純藥公司製、脫水級) 約 1.4g (30mmol) 及振動攪拌用 SUS 製的球放入附閥之 10 毫升高壓反應器 (美國、Thardesigns 公司製)。

以乾冰-乙醇將反應器冷卻至約 -68℃ 後，經由 SUS 配管及閥，利用減壓閥由高壓氣體容器平靜注入二氧化碳 2.0g，將反應器浸漬於 150℃ 油浴中振動 15 小時後，將反應器冷卻至約 20℃，再清除過剩之二氧化碳以返回常壓，得白色淤漿狀反應液。該液中，碳酸甲基乙酯之收穫率為 25%，碳酸二甲酯之收穫率為 3%，碳酸二乙酯之收穫率為 4%。

步驟 (2) : 分離碳酸酯。

將上述淤漿移入 50 毫升茄型燒瓶後，於調溫 30℃ 之條件下進行減壓蒸餾，以餾出碳酸酯。所得碳酸甲基乙酯之收穫率為 23%，碳酸二甲酯之收穫率為 2%，碳酸二乙酯之收穫率為 3%。

比較例

下面將由二丁基氧化錫、甲醇及二氧化碳試著製造碳酸二甲酯 (二丁基氧化錫不含金屬-氧-碳鍵)

將二丁基氧化錫 (美國、Aldrich 公司製) 15.0g (60mmol) 及甲醇 48.1g (1.5mol) 注入接連液化碳酸及碳酸氣投入管線、蒸餾液排出管線、取樣管及由底部吹入氮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (65)

用管線之 200 毫升高壓鍋 (日本、東洋高壓公司製) 後關閉所有閥, 再利用減壓閥由高壓氣體容器導入 5MPa 二氧化碳。開始攪拌後, 將高壓鍋溫度升至 160°C。由注入管線緩緩導入液化碳酸, 使內壓為 22MPa 之狀態下反應 16 小時後, 冷卻至約 30°C, 再清除二氧化碳。所得反應液為白色淤漿狀, 且 GC 分析未驗出碳酸二甲酯。

產業上利用可能性

利用本發明之方法, 可由具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及二氧化碳以高收穫率製造碳酸酯。二氧化碳無毒性及腐蝕性且廉價, 又, 本發明方法中可重覆使用於有機金屬化合物再生、再循環, 因此, 不會產生來自有機金屬化合物之廢棄物, 且無需廢棄物用大量脫水劑, 故本發明之製造方法非常適用於工業上, 具高商業價值。

圖式簡單說明

圖 1 為, 實施例 1 之步驟 (1) 所使用的具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物的 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 圖表。

圖 2 為, 實施例 2 之第 26 次步驟 (2) 結束後的有機金屬化合物之 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 圖表。

圖 3 為, 實施例 2 之第 26 次步驟 (3) 結束後的有機金屬化合物之 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 圖表。

圖 4 為, 實施例 3 之步驟 (1) 所使用的具有 2-乙基-1-己基氧基之有機金屬化合物的 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 圖表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (66)

圖 5 為，實施例 3 之步驟 (1) 結束後的有機金屬化合物之 ^{119}Sn -NMR 圖表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 碳酸酯的製造方法)

本發明係揭示一種碳酸酯之製造方法，其特徵為，(1) 使具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物與二氧化碳反應，而得反應所形成之含碳酸酯的反應混合物；(2) 由反應混合物分離碳酸酯，而得殘留液，(3) 使殘留液與醇反應，形成具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及水後，由有機金屬化合物去除水，再回收步驟(3)所得有機金屬化合物供步驟(1)循環用。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(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

1. 一種碳酸酯之製造方法，其特徵為，

(1) 使具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物與二氧化碳反應，而得反應所形成之含碳酸酯的反應混合物；

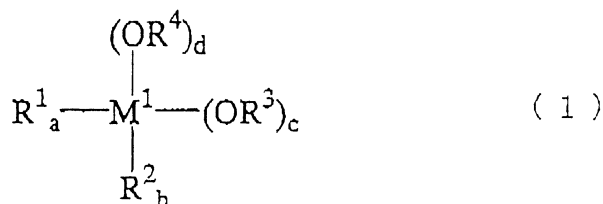
(2) 由反應混合物分離碳酸酯，而得殘留液；

(3) 使殘留液與第 1 醇反應，形成至少 1 種具有金屬-氧-碳鍵之有機金屬化合物及水後，由至少 1 種之有機金屬化合物去除水，再回收步驟 (3) 所得至少 1 種之有機金屬化合物，供步驟 (1) 循環用。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，步驟 (1) 之有機金屬化合物使用量，對二氧化碳為化學計量論量之 1/50 至 1 倍。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，將於 20°C 以上進行步驟 (1) 之反應。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物係包含下列式 (1) 所示有機金屬化合物、及下列式 (2) 所示有機金屬化合物群中所選出至少 1 種之化合物，



(式中，

M¹ 為，除矽以外週期表第 4 族及第 14 族之元素群中所選出的金屬原子；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

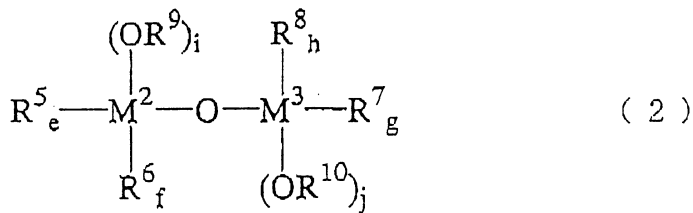
線

六、申請專利範圍 2

R^1 及 R^2 各自獨立為直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基、與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基、及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成的碳數 7 至 20 之芳烷基、無取代或經取代之碳數 6 至 20 的芳基；

R^3 及 R^4 各自獨立為直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基、與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基、及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成之碳數 7 至 20 的芳烷基；

a 及 b 各自為 0 至 2 之整數， $a+b=0$ 至 2，c 及 d 各自為 0 至 4 之整數， $a+b+c+d=4$)



(式中，

M^2 及 M^3 各自獨立為除矽以外之週期表第 4 族及第 14 族之元素群中所選出的金屬原子；

R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各自獨立為直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基、與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基、及碳數 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍 3

至 14 之環烷基群中所選出烷基形成之碳數 7 至 20 的芳烷基、無取代或經取代之碳數 6 至 20 的芳基；

R^9 及 R^{10} 各自獨立為直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基、碳數 5 至 12 之環烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基、由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基、及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成之碳數 7 至 20 之芳烷基；

$e+f=0$ 至 2， $g+h=0$ 至 2， i 及 j 各自獨立為 1 至 3 之整數， $e+f+i=3$ ， $g+h+j=3$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，係於與步驟 (3) 所使用之第 1 醇相同或不同的第 2 醇存在下，進行步驟 (1) 之反應。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，係於與步驟 (3) 所使用之第 1 醇相同或不同的第 3 醇存在下，進行步驟 (2) 之分離碳酸酯。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，利用蒸餾、萃取及過濾所成群中所選出至少 1 種之分離方法，進行步驟 (2) 之碳酸酯分離。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，利用膜分離進行步驟 (3) 之水之分離。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，膜分離為全蒸發法 (pervaporation)。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，利用蒸餾進行步驟 (3) 之水之分離。

(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 4

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，步驟 (3) 所使用之第 1 醇為具有直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 12 之烷基的烷基醇、具有碳數 5 至 12 之環烷基的環烷基醇、具有直鏈狀或支鏈狀碳數 2 至 12 之鏈烯基的鏈烯基醇、具有由無取代或經取代之碳數 6 至 19 的芳基、與直鏈狀或支鏈狀碳數 1 至 14 之烷基及碳數 5 至 14 之環烷基群中所選出烷基形成之碳數 7 至 20 之芳烷基的芳烷基醇群中所選出至少 1 種之醇。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，烷基醇、環烷基醇、鏈烯基醇及芳烷基醇各自之沸點均比水高。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中，烷基醇包含正-丁基醇、異-丁基醇，具有直鏈狀或支鏈狀碳數 5 至 12 之烷基的烷基醇群中所選出至少一種，鏈烯基醇係具有直鏈狀或支鏈狀碳數 4 至 12 之鏈烯基。

14. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，式 (1) 之 R^3 、 R^4 及式 (2) 之 R^9 、 R^{10} 各自獨立為正-丁基、異-丁基、直鏈狀或支鏈狀碳數 5 至 12 之烷基、直鏈狀或支鏈狀碳數 4 至 12 之鏈烯基。

15. 如申請專利範圍第 4 或 14 項之方法，其中，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物形態為單體、低聚物、聚合物、及締合物群中所選出至少 1 種。

16. 如申請專利範圍第 4 或 14 項之方法，其中，式 (1) 之 M^1 及式 (2) 之 M^2 、 M^3 為錫原子。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，於步驟

(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 5

(3) 之後，另包含將步驟 (3) 所回收至少 1 種之有機金屬化合物供步驟 (1) 循環用之步驟(4)，且重覆進行步驟 (1) 至步驟 (4) 1 次以上。

18. 如申請專利範圍第 17 項方法，其中，步驟 (1) 所使用之有機金屬化合物係由有機錫氧化物及醇製得者。

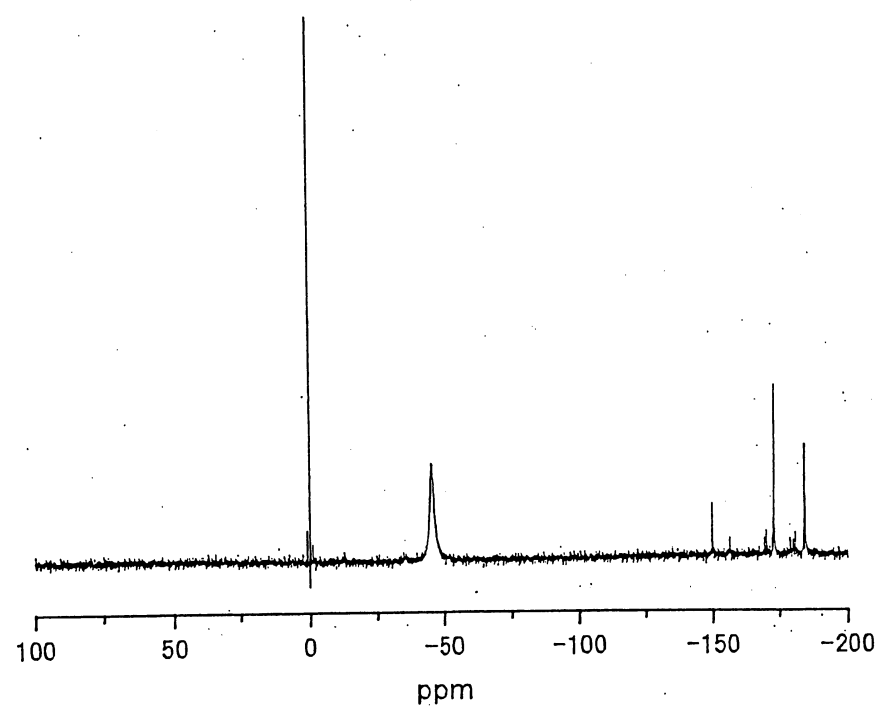
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

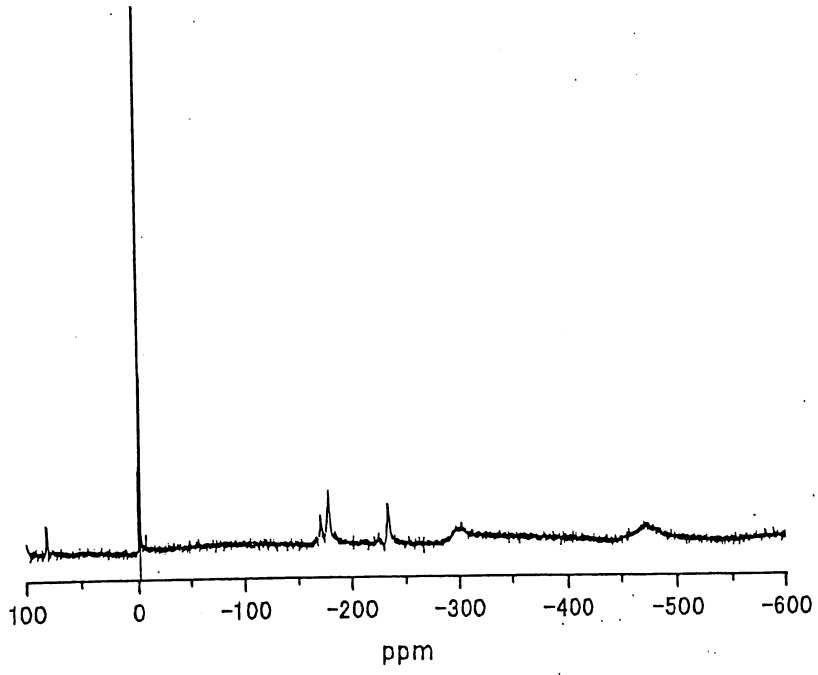
訂

線

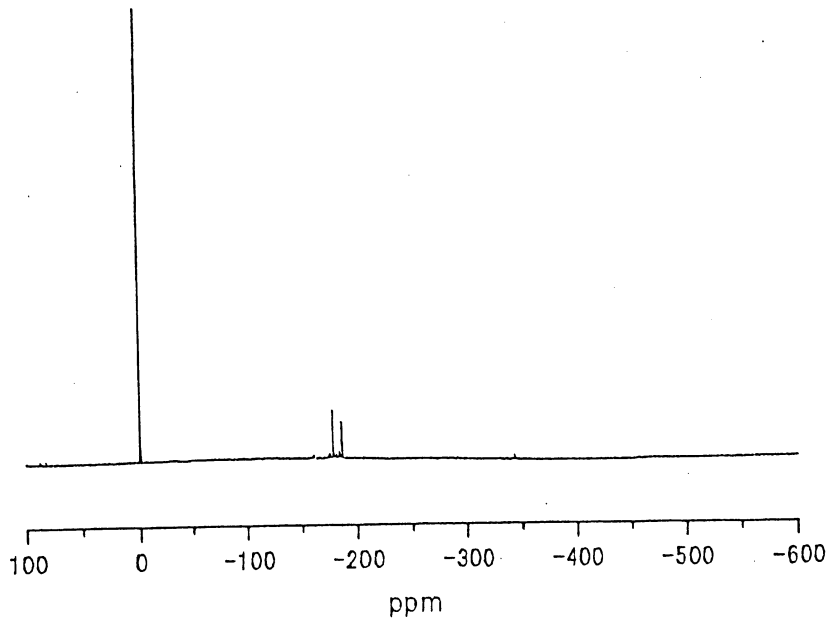
第 1 圖



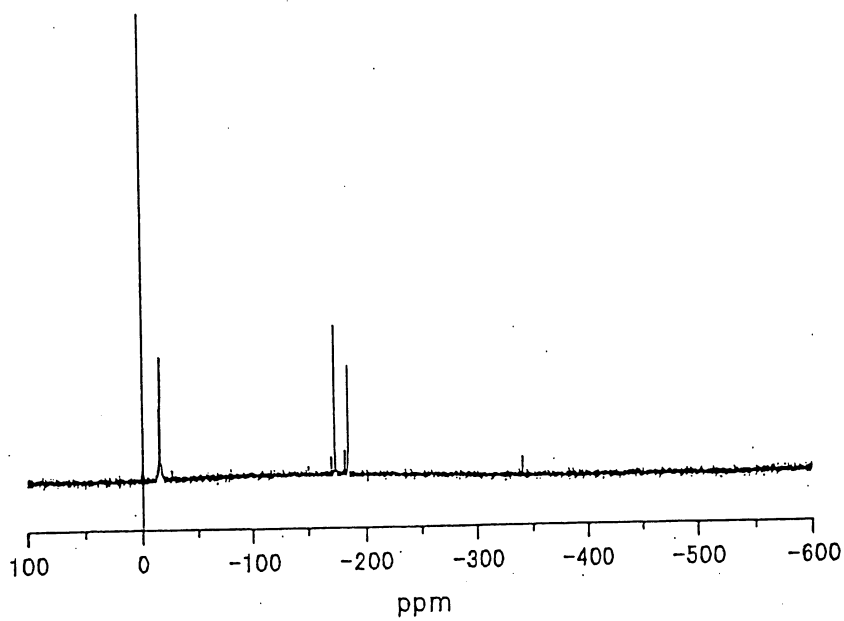
第 2 圖



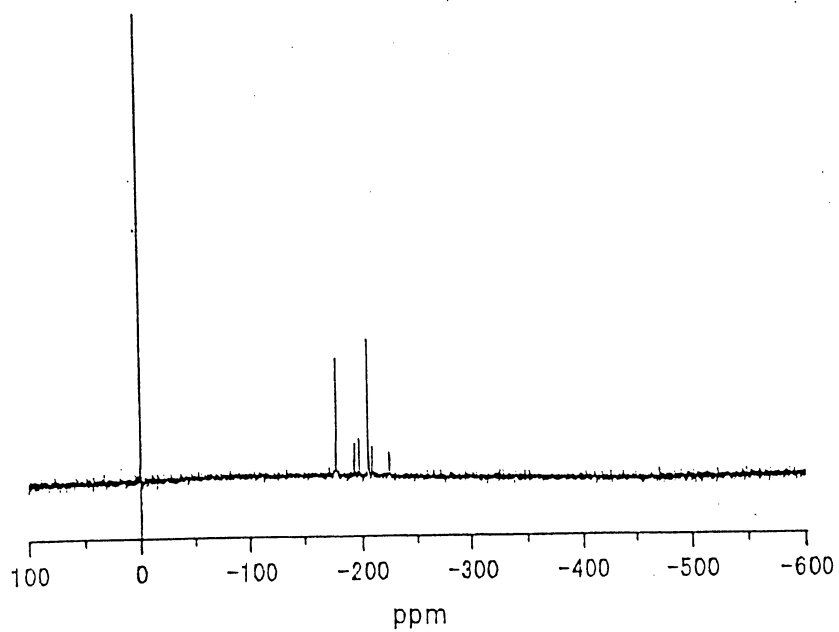
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無