



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I855007 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：108140946

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C09J175/04 (2006.01)**C08G18/66 (2006.01)****C08G18/42 (2006.01)****C08G18/32 (2006.01)****C09J7/35 (2018.01)****C09J5/00 (2006.01)****B32B37/12 (2006.01)****B32B7/12 (2006.01)****B32B15/088 (2006.01)****H01M10/0525(2010.01)**

(30)優先權：2018/11/22

世界智慧財產權組織

PCT/CN2018/116899

(71)申請人：美商陶氏全球科技有限責任公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

(US)

美國

美商羅門哈斯公司 (美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)

美國

(72)發明人：施銳 SHI, RUI (CN)；張文馨 ZHANG, WENXIN (CN)；曲朝暉 QU, ZHAOHUI (CN)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201602273A

TW 201814022A

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 28 頁

(54)名稱

黏著劑組合物

(57)摘要

一種聚胺酯黏著劑組合物，諸如雙組分聚胺酯黏著劑，其包含(A)至少一種含有異氰酸酯基的組分，包含至少一種含有異氰酸酯基的化合物；及(B)至少一種多元醇組分，包含：(Bi)至少一種聚胺酯多元醇化合物；及(Bii)至少一種磷酸酯多元醇化合物；及一種用於製備上述組合物的方法。

A polyurethane adhesive composition, such as a two-component polyurethane adhesive, including (A) at least one isocyanate group-containing component including at least one isocyanate group-containing compound; and (B) at least one polyol component including: (Bi) at least one polyester polyol compound; and (Bii) at least one phosphate ester polyol compound; and a process for making the above composition.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:元件符號

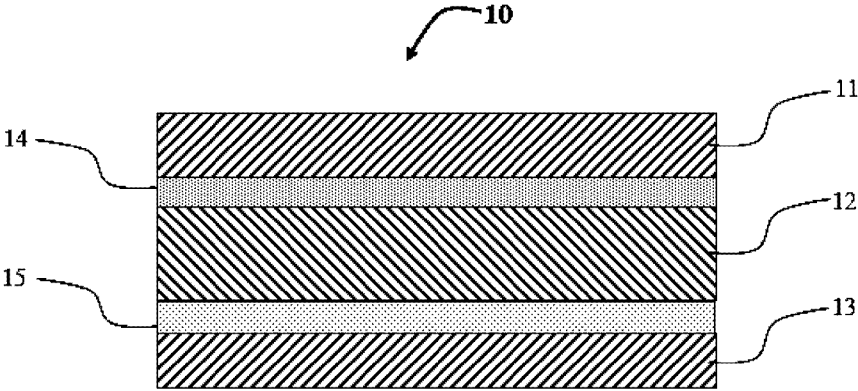
11:外層側樹脂膜層

12:金屬箔層

13:內表面層，基板層

14:外層側黏著劑層

15:內層側黏著劑層



【圖1】



I855007

【發明摘要】

【中文發明名稱】黏著劑組合物

【英文發明名稱】ADHESIVE COMPOSITION

【中文】

一種聚胺酯黏著劑組合物，諸如雙組分聚胺酯黏著劑，其包含（A）至少一種含有異氰酸酯基的組分，包含至少一種含有異氰酸酯基的化合物；及（B）至少一種多元醇組分，包含：（Bi）至少一種聚酯多元醇化合物；及（Bii）至少一種磷酸酯多元醇化合物；及一種用於製備上述組合物的方法。

【英文】

A polyurethane adhesive composition, such as a two-component polyurethane adhesive, including (A) at least one isocyanate group-containing component including at least one isocyanate group-containing compound; and (B) at least one polyol component including: (Bi) at least one polyester polyol compound; and (Bii) at least one phosphate ester polyol compound; and a process for making the above composition.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10：元件符號

11：外層側樹脂膜層

12：金屬箔層

13：內表面層,基板層

14：外層側黏著劑層

15：內層側黏著劑層

【發明說明書】

【中文發明名稱】黏著劑組合物

【英文發明名稱】ADHESIVE COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種黏著劑組合物；且更特定言之，本發明係關於一種雙組分聚胺酯黏著劑組合物。

【先前技術】

【0002】 迄今為止，已經生產出多種雙組分（2K）型聚胺酯黏著劑組合物用於多種應用。如本領域所知，2K 聚胺酯組合物係基於多元醇組分與聚異氰酸酯組分的反應混合物，並且長期以來作為黏著劑使用。當兩種組分混合時，聚異氰酸酯與多元醇反應形成固化的聚胺酯黏著劑；並且反應可以與許多類型的基板形成牢固的黏著性接合。

【0003】 舉例而言，以下參考文獻揭示一種具有良好黏著力的 2K 黏著劑：美國專利第 8,716,427B2 號；CN104228210（A）；CN107614648A；US20140242333（A1）；US20150380695（A1）；US20160204395（A1）；及 WO 2015/168670。

【0004】 儘管關於多種應用中所用之 2K 聚胺酯組合物的技術領域已有一些進展，但黏著劑之技術領域仍有發展空間，特定而言，展現增強之特性（例如接合強度、可塑性及耐熱性）的層壓黏著劑，使得黏著劑組合物能適當地用於生產層壓複合膜結構，諸如箔基複合結構層壓製品。

【0005】 舉例而言，用於包裝鋰離子電池（LIB）的包裝典型地具有箔基

層壓結構並且所述箔基層壓結構可為例如耐綸、箔與蒸煮流延聚丙烯(RCPP)組合(耐綸/箔/RCPP);並且所述箔基層壓結構通常由耐綸/箔/RCPP 層壓膜藉由深度拉伸成型方法製成。迄今為止,此類 LIB 應用中所用的已知層壓黏著劑組合物無法通過深拉伸及高溫接合強度測試(例如在 120°C 下,在耐綸與箔之間達成大於(>)每 15 毫米 2 牛頓[N/15 mm]之接合強度)。因此,期望提供一種基於溶劑之 2K 層壓黏著劑組合物,其具有良好接合強度、可塑性及耐熱性;且能用於製造箔基結構層壓製品,諸如 LIB 之層壓膜包裝。

【發明內容】

【0006】一般而言,本發明係關於新穎的基於溶劑之層壓黏著劑組合物。在一個實施例中,本發明之黏著劑為基於溶劑之雙組分層壓黏著劑組合物(亦即,兩部分系統),其包含:(1)作為異氰酸酯封端之化合物部分(NCO-組分)的第一部分,及(2)作為羥基封端之多元醇(OH-組分)的第二部分。本發明之新穎黏著劑組合物係基於(1)聚酯多元醇與(2)磷酸酯多元醇的新穎多元醇混合物(亦即,2K 黏著劑組合物的第二部分)。磷酸酯多元醇組分作為助黏劑提供於本發明之 2K 黏著劑組合物中。

【0007】在一個較佳實施例中,本發明係關於一種聚胺酯層壓黏著劑組合物,諸如 2K 聚胺酯黏著劑,其包含:(A)至少一種含有異氰酸酯基的組分,包含至少一種含有異氰酸酯基的化合物;及(B)至少一種多元醇組分,包含:(Bi)至少一種具有高分子量(例如>8,000 公克/莫耳[g/mol])的聚酯多元醇化合物;及(Bii)至少一種磷酸酯多元醇化合物。在以上實施例中,組分(A)、組分(B)或組分(A)與(B)均能夠視情況包含至少一種溶劑化合物。

【0008】在另一實施例中,本發明包含一種用於製備上述聚胺酯層壓黏著

劑組合物之方法。

【0009】本發明之基於溶劑之 2K 層壓黏著劑組合物有利地使得適用於製造多種製品之箔基層壓結構（例如耐綸/箔/RCPP）的特性增強，諸如接合強度、耐熱性及可塑性。舉例而言，儘管本發明之 2K 黏著劑可以用於多種應用，但本發明黏著劑可以特別適用於 LIB 應用。

【0010】另外，本發明之黏著劑組合物可以根據深度拉伸應用設計，所述深度拉伸應用需要使用高數值分子量（ M_n ）的聚酯多元醇，例如 $M_n > 8,000$ g/mol 的聚酯多元醇。

【0011】另外，本領域中通常已知當黏著劑組合物中的磷酸酯含量過高時，觀測到所述組合物在深度拉伸應用中的效能較差。然而，本發明黏著劑組合物中的磷酸酯使用量係以適當的預定量使用，從而避免組合物之效能較差。

【0012】使用本發明黏著劑組合物之其他益處/優點包含例如：（1）最終層壓黏著劑中不需要加入金屬化合物；（2）最終黏著劑組合物中不需要加入丙烯酸類多元醇；（3）聚酯多元醇中所用之脂族羧酸及/或芳族羧酸的含量無限制；（4）不需要使用環氧基封端之聚酯；及（5）異氰酸酯封端之化合物中所用之脂族異氰酸酯及/或芳族異氰酸酯的含量無限制。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 為示意性說明，其展示 LIB 包裝層壓膜之典型五層結構，大體由元件符號 10 指示，自其外側，其包含外層側樹脂膜層（11）、外層側黏著劑層（14）、金屬箔層（12）、內層側黏著劑層（15），及由熱密封層或其類似物構成的內表面層（13）。

【實施方式】

【0014】 在一個通用實施例中，本發明包含雙組分（2K）黏著劑組合物；且更特定言之，本發明包含 2K PU 黏著劑，包含（A）至少一種含有異氰酸酯基的組分；及（B）至少一種多元醇組分（或含有羥基的組分）。作為本發明之一個說明，當組分（A）與組分（B）混合時，（B）：（A）之比率（亦即，OH/NCO 乾重指數）在一個實施例中可為 1 至 20；在另一個實施例中可為 2 至 15；且在再另一個實施例中可為 5 至 12。

【0015】 含有異氰酸酯基團的組分（組分（A））可為一或多種化合物的混合物或摻混物，包含例如至少一種含有異氰酸酯基的化合物，諸如一或多種聚異氰酸酯化合物。含有異氰酸酯基的組分（組分（A））亦可包含至少一溶劑化合物（諸如如下文所述的乙酸乙酯）作為視情況存在之組分。

【0016】 適用於本發明黏著劑調配物中之含有異氰酸酯基團的化合物可以包含例如芳族異氰酸酯、脂族異氰酸酯或其混合物。適用於本發明之芳族異氰酸酯的實施例包含例如亞甲基二苯基二異氰酸酯（「MDI」）之異構體，諸如 4,4-MDI、2,4-MDI 及 2,2'-MDI；經修飾之 MDI，諸如碳化二亞胺修飾之 MDI 或脲基甲酸酯修飾之 MDI；甲苯二異氰酸酯（「TDI」）之異構體，諸如 2,4-TDI 及 2,6-TDI；萘二異氰酸酯（「NDI」）之異構體，諸如 1,5-NDI；及其組合。

【0017】 適用於本發明之含有脂族異氰酸酯基團之化合物的實施例包含例如六亞甲基二異氰酸酯（「HDI」）之異構體；異佛爾酮二異氰酸酯（「IPDI」）之異構體；二甲苯二異氰酸酯（「XDI」）之異構體；氫化亞甲基二苯基二異氰酸酯（「H12MDI」）之異構體；及其組合。

【0018】 在一個較佳實施例中，適用於本發明之含有異氰酸酯基的化合物可以選自由以下組成之群：例如異氰酸酯單體、聚異氰酸酯、異氰酸酯預聚物，

及其中兩者或更多者之混合物。

【0019】適用於黏著劑調配物中之例示性異氰酸酯單體可以包含芳族二異氰酸酯，諸如 MDI 異構體、TDI 異構體；或脂族異氰酸酯，諸如 HDI、IPDI 以及其混合物。

【0020】適用於黏著劑調配物之例示性聚異氰酸酯化合物可包含例如聚異氰酸酯加合物或三聚物。舉例而言，聚異氰酸酯化合物可包含（但不限於）TDI-三羥甲基丙烷加合物（TDI-TMP 加合物）及 IPDI-三聚物。聚異氰酸酯化合物可以具有大於或等於（ $\geq$ ）2.8 且小於或等於（ $\leq$ ）5 的平均 NCO 官能度（f）（亦即， $2.8 \leq f \leq 5$ ）。

【0021】適用於黏著劑調配物之例示性異氰酸酯預聚物可以包含例如至少一種預聚物-多元醇-增鏈劑化合物結構，諸如基於以 EO（環氧乙烷）及/或 PO（環氧丙烷）類二醇或三醇的 MDI（亞甲基二苯基二異氰酸酯）封端之預聚物。

【0022】以調配物中之組分的總乾重計，2K 黏著劑調配物中之異氰酸酯化合物含量的範圍在一個實施例中通常可為 1 重量%（wt%）至 30 wt%；在另一個實施例中可為 2 wt%至 25 wt%；且在再另一個實施例中可為 4 wt%至 15 wt%。含有異氰酸酯基團之組分（組分（A））的含固量可為例如 30 wt%至 100 wt%。

【0023】多元醇組分（組分（B））可為一或多種化合物的溶液、混合物或摻混物，包含例如：（Bi）至少一種聚酯多元醇化合物（例如分子量 $>8,000$ g/mol 的聚酯多元醇）；及（Bii）至少一種磷酸酯多元醇化合物。

【0024】適用於本發明之黏著劑調配物中的聚酯多元醇化合物（組分（Bi））可以包含例如由多羧酸與多元醇衍生的聚酯多元醇。在一個實施例中，適用於多元醇組分（B）的聚酯多元醇化合物可選自例如具有至少 8,000 g/mol 數目平均分子量的聚酯多元醇。另外，合適的聚酯多元醇可以具有 ≥ 1.8 至 ≤ 3 的 OH 官能度（f）（亦即， $1.8 \leq f \leq 3$ ）及小於（ $<$ ）15 mg KOH/g 的 OH 數。如本文

所用，「OH 數」由等效於一公克多元醇中之羥基含量的氫氧化鉀毫克數表徵。

【0025】在另一實施例中，適用於黏著劑調配物之聚酯多元醇化合物可以包含例如二醇及視情況存在之多元醇（例如三醇、四醇）及其混合物與二羧酸及其混合物的縮聚物。在另一個實施例中，聚酯多元醇化合物亦可衍生自二羧酸、其相應酸酐，或低碳醇之相應酯類。

【0026】適用於本發明之二醇可以包含（但不限於）乙二醇；丁二醇；二乙二醇；1,2-丙二醇；1,3-丙二醇；1,3-丁二醇；1,4-丁二醇；1,6-己二醇；2-甲基-1,3-丙二醇；新戊二醇；及其混合物。在一個實施例中，為獲得 OH 官能度>2 的聚酯多元醇，黏著劑組合物中可以視情況包含 OH 官能度為 3 或>3 的多元醇（例如三羥甲基丙烷、丙三醇、赤藻糖醇或季戊四醇）。

【0027】適用於本發明之二羧酸可以包含（但不限於）脂族酸、芳族酸及其組合。適合芳族酸的實例包含鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸及其混合物。適合脂族酸之實例包含環己烷二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基丁二酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基丁二酸、偏苯三甲酸及其混合物。亦可使用此類酸之酸酐。另外，單羧酸（諸如苯甲酸及己烷甲酸）在本發明之組合物中應減至最少或排除。在一個較佳實施例中，本發明中可以使用飽和脂族或飽和芳族酸，諸如壬二酸、癸二酸、己二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸及其混合物。

【0028】聚酯多元醇化合物（組分（Bi））可以具有-25°C 至 40°C 範圍內的玻璃轉移溫度（T_g）。-25°C 與 40°C 之間的所有個別範圍及子範圍包含於本發明之範圍中；舉例而言，聚酯多元醇化合物在一個實施例中可以具有-15°C 至 5°C 範圍內的 T_g 且在另一個實施例中可以具有-20°C 至 10°C 範圍內的 T_g。

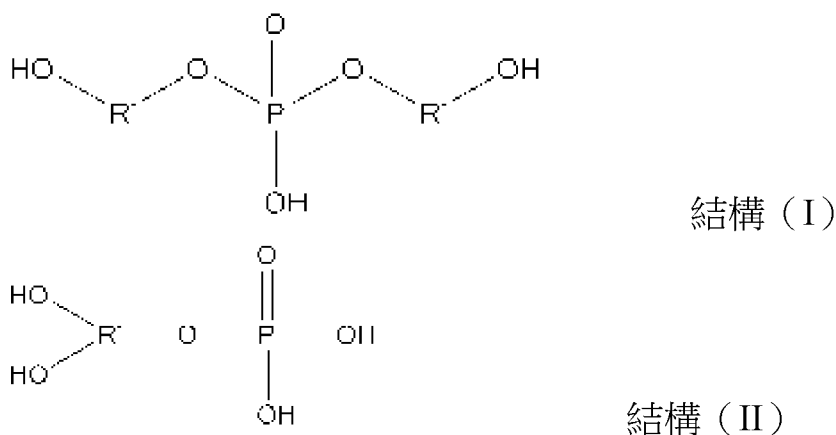
【0029】以調配物中之組分的總乾重計，雙組分黏著劑調配物中之聚酯多元醇化合物（組分（Bi））含量範圍在一個實施例中通常可為 70 wt% 至 95 wt%；

在另一個實施例中可為 75 wt%至 90 wt%；且在再另一個實施例中可為 80 wt%至 90 wt%。

【0030】一般而言，聚酯多元醇化合物之分子量 (M_n) 在一個實施例中可為 $>8,000$ g/mol，在另一個實施例中可為 $>10,000$ g/mol，在再另一個實施例中可為 $>12,000$ g/mol，且在又另一個實施例中可為 $>20,000$ g/mol。另外，聚酯多元醇化合物之 M_n 在一個實施例中可為 $>8,000$ g/mol 至 $200,000$ g/mol，在另一實施例中可為 $10,000$ g/mol 至 $150,000$ g/mol，且在再另一個實施例中可為 $20,000$ g/mol 至 $100,000$ g/mol。

【0031】或者，可以基於聚酯多元醇化合物之羥基值來選擇聚酯多元醇化合物，所述羥基值在一個實施例中可為 <15 mg KOH/g，在另一個實施例中可為 <10 mg KOH/g，且在再另一個實施例中可為 <5 mg KOH/g。

【0032】在一個通用實施例中，磷酸酯多元醇化合物（組分 (Bii)）可以包含例如如下結構 (I) 或結構 (II) 之化合物：



【0033】其中在上述結構 (I) 及結構 (II) 中， R' 可選自任何有機基團。除結構 (I) 及 (II) 中所示之側基之外， R' 可以或可以不具有一或多個其他側接 -OH 基團，且 R' 可以或可以不具有一或多個其他側接 $-P(=O)(OH)_2$ 。在另一個實施例中，磷酸酯多元醇可藉由磷酸型酸與多元醇反應而獲得。舉例而言，合適的磷酸型酸包含（但不限於）正磷酸、可以藉由消去水使正磷酸縮合而製得之

一系列化合物中的任何成員，諸如焦磷酸、三聚磷酸及聚磷酸，及其混合物。舉例而言，合適的多元醇包含（但不限於）二醇、三醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇及其混合物。

【0034】在另一個實施例中，適用於黏著劑調配物中的磷酸酯多元醇化合物可以包含例如聚磷酸與多元醇之反應產物，其中多元醇選自聚醚多元醇、聚酯多元醇，及兩種或更多種多元醇之組合。在一個較佳實施例中，適用於本發明之磷酸酯多元醇化合物可選自例如聚酯多元醇與百分之 115（%）聚磷酸之反應產物。

【0035】以調配物中之組分的總乾重計，雙組分黏著劑調配物中之磷酸酯多元醇化合物（組分（Bii））含量的範圍在一個實施例中通常可為 0.1 wt%至 7 wt%；在另一個實施例中可為 0.5 wt%至 5 wt%；且在再另一個實施例中為 1 wt%至 4 wt%。

【0036】多元醇組分（組分（B））可以進一步含有溶劑；且在一個較佳實施例中，多元醇成分中之每一者可溶於組分（B）所用的溶劑中。舉例而言，以基於溶劑重量的重量計，多元醇成分中之每一者在一個實施例中可以 10 wt%或更大，在另一個實施例中以 50 wt%或更大且在再另一個實施例中以 100 wt%或更大的量溶解。在一個較佳實施例中，溶劑可選自烴溶劑、極性非質子性溶劑、極性質子性溶劑及其混合物。在另一個較佳實施例中，溶劑可為極性非質子溶劑。在再另一個較佳實施例中，溶劑可選自乙酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮及其混合物。當組分（B）中使用溶劑時，以基於組分 B 總重量的重量計，溶劑的量在一個實施例中可為 10 wt%或更大，在另一個實施例中為 20 wt%或更大且在再另一個實施例中為 40 wt%或更大。當組分（B）中使用溶劑時，以基於組分 B 總重量的重量計，溶劑之量在一個實施例中可為 90%或更小，且在另一實施例中可為 80%或更小。

【0037】 儘管本發明係關於雙組分系統，但本發明之黏著劑調配物可用多種視情況存在之添加劑調配以能夠發揮特定功能，同時維持本發明黏著劑產品之極佳益處/特性。可以將聚胺酯黏著劑中視情況存在之組分（組分（C））添加至含有異氰酸酯基的第一組分（A）中；或可以將聚胺酯黏著劑中視情況存在之組分添加至第二多元醇組分（B）中。舉例而言，在一個實施例中，可將視情況存在之溶劑化合物添加至本發明之黏著劑調配物之組分(A)中；且在另一個實施例中，可將視情況存在之溶劑化合物添加至本發明之黏著劑調配物之組分(B)中。在再另一個實施例中，可以將視情況存在之相同或不同溶劑化合物添加至黏著劑調配物之組分（A）與組分（B）中。

【0038】 使用時，視情況存在之溶劑化合物可包含例如乙酸乙酯、丁酮、丙酮、甲基苯及其他胺基甲酸酯級有機溶劑，其能溶解：組分(A)、聚酯、環氧樹脂、矽烷、磷酸酯及其任何混合物。在另一個實施例中，在組分（A）與（B）已混合在一起之後，可以將如上文所述的相同溶劑添加至組合物中。

【0039】 在其他實施例中，適用於調配物中之視情況存在之化合物或添加劑可以包含例如其他溶劑；助黏劑，諸如矽烷、環氧樹脂及酚類樹脂；增鏈劑，諸如甘油、三羥甲基丙烷、二乙二醇、丙二醇及 2-甲基-1,3-丙二醇；及催化劑，諸如潛在錫催化劑，諸如二辛基硫醇錫；基於非錫的金屬有機催化劑，諸如新癸酸鉍(III)；或熱敏性胺催化劑，DBU（1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]十一碳-7-烯）；填充劑，諸如二氧化矽；及其混合物。

【0040】 當用於 2K 黏著劑調配物中時，以調配物中之組分的總重量計，視情況存在之添加劑（組分（C））之含量範圍在一個實施例中通常可為 0 wt% 至 20 wt%；在另一個實施例中可為 0.01 wt%至 10 wt%；且在再另一個實施例中可為 1 wt%至 5 wt%。

【0041】 在一個寬泛實施例中，用於製備本發明之黏著劑調配物的方法包

含混合、摻合或摻混：(A) 至少一種含有異氰酸酯基的組分，包含至少一種含有異氰酸酯基的化合物；及上述視情況存在之所需化合物中之任一者，諸如溶劑化合物；及 (B) 至少一種多元醇組分，包含：(Bi) 至少一種聚酯多元醇化合物；(Bii) 至少一種磷酸酯多元醇化合物；及上述視情況存在之所需化合物中之任一者，諸如溶劑化合物。需要時，可以將一或多種其他視情況存在之組分添加至黏著劑調配物中。舉例而言，組分 (A) 與 (B) 可以上文所論述之期望濃度混合在一起，混合時的溫度在一個實施例中為 20°C 至 25°C；且在另一實施例中為 15°C 至 35°C。組分混合次序並非關鍵且可以將兩種或更多種組分混合在一起，隨後添加其餘組分。黏著劑調配物組分可以藉由任何已知混合方法及設備混合在一起。

【0042】一般而言，兩種組分 (A) 及 (B) 可彼此分開製備；且所述組分可各自儲存於單獨容器中。聚胺酯黏著劑調配物中之其他組分及視情況存在之添加劑可作為第一組分(A)或第二組分(B)之一部分存在。適用於儲存各組分之容器可為例如圓筒、帶蓋桶、袋、桶、罐、筒或管。施加黏著劑組合物之前，兩種組分 (A) 及 (B) 分別存儲且僅在施加期間或施加之前彼此混合。

【0043】藉由本發明方法產生的本發明黏著劑調配物相較於習知黏著劑調配物具有若干有利特性及益處。舉例而言，黏著劑調配物展現的一些特性可以包含增強的接合強度、可塑性及耐熱性；在製造箔基結構層壓製品（諸如用於生產 LIB 包裝的層壓膜）之方法中有益的特性。

【0044】舉例而言，在 120°C 下，耐綸層與鋁箔層之間藉由黏著劑調配物所展現之接合強度通常可為 1 N/15 mm 或更大，原因在於接合強度愈高，則黏著劑調配物之鍵結效能愈佳。舉例而言，黏著劑之接合強度在一個實施例中可為 ≥ 1 N/15 mm，在另一個實施例中可為 ≥ 1.5 N/15 mm，且在另一個實施例中可為 ≥ 2.5 N/15 mm。黏著劑接合強度之其他較佳實施例可以包含如下範圍：在一個

實施例中為 1 N/15 mm 至 8 N/15 mm；在另一個實施例中為 2.5 N/15 mm 至 8 N/15 mm；在再另一個實施例中為 1.5 N/15 mm 至 5.5 N/15 mm；且在又另一個實施例中為 1 N/15 mm 至 5 N/15 mm。黏著劑接合強度可藉由下文實例之測試方法中所述的通用程序量測。

【0045】在另一個實施例中，可塑性為本發明之黏著劑所展現的有益特性。黏著劑之可塑性可根據此類深度拉伸方法之深度拉伸設置之深度量測。且，黏著劑之可塑性通常可為 1 毫米 (mm) 或更大，原因在於深度拉伸之深度愈高，則黏著劑調配物之可塑效能愈佳。舉例而言，黏著劑之可塑性在一個實施例中可為 ≥ 1 mm，在另一實施例中為 ≥ 3 mm，且在另一實施例中為 ≥ 4 mm。黏著劑可塑性之其他較佳實施例可以包含 1 mm 至 15 mm、在另一個實施例中 3 mm 至 8 mm 且在再另一個實施例中 4 mm 至 6 mm 之深度拉伸設置之深度範圍。黏著劑之可塑性可藉由下文實例之測試方法中所述的通用程序量測。

【0046】在再另一個實施例中，本發明之黏著劑調配物之耐熱性為調配物之另一種有益特性。黏著劑耐熱性可依據由黏著劑製得的層壓結構通過或未通過老化測試來測定，所述老化測試選自本領域中已知的習知老化測試。典型地，對層壓結構進行歷時特定小時數的老化測試；且接著根據分層、穿隧之任何跡象或任何類型的結構失效，可目視觀測到由黏著劑製得的層壓結構通過或未通過測試。通常，老化測試可以進行例如期望的時間段，如可以藉由下文實例之測試方法中所述的程序所量測。通常，黏著劑組合物應在 85°C 和 85% 濕度下經過 >60 小時 (hr) 的老化時間。

【0047】通常，使用本發明黏著劑將兩個基板接合可以工業規模進行以生產大量的層壓產品。有利的是，兩種組分 (A) 及 (B) 分開填充並且儲存在圓筒或帶蓋桶中，直至所述組分即用為止。如前所述，在施加黏著劑組合物之前，兩種組分分開儲存；且僅在黏著劑施加期間或施加之前，將兩種組分彼此混合。

在施加期間，藉助於饋料泵迫使所述組分自儲存容器中排出，且在混合設備之直通管線中計量，諸如工業生產中常用於 2K 黏著劑的彼等管線。

【0048】兩種組分（A）與（B）的混合可以藉由靜態混合器或藉助於動態混合器進行。當混合組分（A）與（B）時，應注意確保將兩種組分儘可能均勻地混合。如果兩種組分的混合不良，則相對於有利混合比將產生局部偏差，此可能與使用黏著劑製得之所得產品的機械特性惡化有關。

【0049】可以藉由習知方法，例如使用輥塗機、刮刀或擠出設備及方法，將黏著劑施加至至少一個基板的表面上。黏著劑組合物可以一定的水準（每平方公尺之乾燥組合物公克數）施加，在一個實施例中為 1 或更大且在另一個實施例中為 2 或更大。黏著劑組合物可以一定水準（每平方公尺之乾燥組合物公克數）施加，在一個實施例中為 10 或更小且在另一個實施例中為 7 或更小。

【0050】本發明的另一實施例係關於一種使至少一第一基板與至少一第二基板接合的方法，包含以下步驟：（a）混合如上文所述的兩種組分（A）與（B）以形成聚胺酯黏著劑，（b）將步驟（a）的聚胺酯黏著劑施加至至少一個待接合的基板表面上且蒸發溶劑（若存在），（c）用聚胺酯黏著劑使待接合的第一與第二基板接觸（或連接）在一起，及（d）使聚胺酯黏著劑固化。舉例而言，可以加熱黏著劑以使黏著劑完全固化；且在一個通用實施例中，可以在 25℃ 至 80℃ 的溫度下加熱黏著劑。

【0051】在上述方法中，具有異氰酸酯基之第一組分（A）（NCO-組分）與具有羥基之第二組分（B）（OH-組分）接觸形成聚胺酯黏著劑後，藉由化學反應開始固化。通常，組分（B）中存在的羥基與組分（A）中存在的異氰酸酯基反應。作為上述反應的結果，聚胺酯黏著劑固化形成固體材料，繼而使兩個基板接合在一起。該固化過程亦稱為交聯。

【0052】兩個基板可以由相同或不同的材料組成。可以在上述方法中使用

的合適基板可以包含例如織造和非織造織物、金屬箔、聚合物及金屬塗覆的聚合物。膜視情況具有用墨水印有影像之表面；並且墨水可與黏著劑組合物接觸。在一些實施例中，膜為聚合物膜及金屬箔。在一個較佳實施例中，耐綸膜與鋁箔的組合可以用作待接合在一起的兩個基板。

【0053】本發明的 2K 聚胺酯黏著劑可以用於例如以下應用中：用於製造 LIB 包裝的 LIB 應用；以及其他各種包裝應用，例如食品包裝應用，例如罐或容器、包裝袋、包裝托盤及其類似物。

【0054】在一個較佳實施例中，可以根據本發明製造 LIB 包裝膜材料。舉例而言，參看圖 1，展示一種大體由元件符號 10 指示的層壓膜結構，其包含三個基板膜層 11、12 及 13，所述三個層藉由第一外層側黏著劑 14 及第二內層側黏著劑 15 接合在一起。在第一步驟中，可藉由使用根據本發明之外層側聚胺酯黏著劑 14 使外層側樹脂膜層 11 與金屬箔層 12 層壓於彼此上以形成第一中間層壓物。接著，在第二步驟中，可藉由使用內層側黏著劑 15 使內表面層 13 層壓於中間層壓物之金屬箔層 12 表面上。

【0055】替代地，在第一步驟中，可藉由使用內層側黏著劑 15 使金屬箔層 12 與內表面層 13 層壓於彼此上以形成第一中間層壓物。接著，在第二步驟中，可藉由使用根據本發明之聚胺酯黏著劑 14 將中間層壓物之金屬箔層 12 與外層側樹脂膜層 11 層壓於彼此上。

【0056】

實例

以下實例係為了進一步說明本發明而呈現，而不應解釋為限制申請專利範圍之範疇。除非另有說明，否則所有份數及百分數均以重量計。

【0057】本發明實例（Inv. Ex.）及比較實例（Comp. Ex.）中使用的各種原料描述於表 I 中：

表 I - 原料

原料	描述	供應商
催化劑 F	甲苯二異氰酸酯，2,2'-氧基二乙醇與亞丙基三甲醇之寡聚反應產物，75%含固量，乙酸乙酯為溶劑	陶氏化學公司（The Dow Chemical Company）（陶氏）
Adcote 102A	聚酯於 MEK 中之溶液，36%含固量，M _n >8,000	陶氏
PE112	磷酸酯，100%含固量	----
樹脂 PE 45 M	聚酯於 MEK 中之溶液，45%含固量，M _n >8,000	陶氏
Silquest™ A-187	矽烷	Momentive Performance Materials Inc.
乙酸乙酯	溶劑	國藥集團化學試劑有限公司（Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd；SCRC）
DER 671	環氧樹脂	陶氏
Bester 648	聚酯多元醇，OH=136	陶氏
PPA 115	115%聚磷酸	SCRC
Adcote 502S	基於溶劑的高效能黏著劑 OH 組分，51%含固量	陶氏
Adcote 811A	基於溶劑的高效能黏著劑 OH 組分，60%含固量	陶氏
Adcote 545S	基於溶劑的中效能黏著劑 OH 組分，66.7%含固量	陶氏

【0058】 再次參看圖 1，展示 LIB 包裝層壓膜之五層結構之示意性說明，其大體上由元件符號 10 指示。結構 10 之層包含耐綸基板層 11（厚度 25 微米 [μ]）；第一黏著層 14，在本文中稱為「黏著劑 A」；鋁基板層 12（厚度 40 μ）；第二黏著層 15，在本文中稱為「黏著劑 B」；以及蒸煮流延聚丙烯（RCPP）基板層 13（厚度 20 μ）。圖 1 中所示之基板亦描述於表 II 中。

表 II - 基板

基板	圖 1 中的編號	描述	供應商
耐綸膜（NY）	11	厚度：25 mm	廈門長塑（Xiamen Changsu）
鋁箔	12	厚度：40 毫米；箔表面藉由三價鉻鈍化處理	Henan Pentai
蒸煮流延聚丙烯（RCPP）	13	厚度：20 mm	岡本（Okamoto）

表 II 註釋：實驗室評估之前，首先用「黏著劑 B」將鋁箔層與 RCPP 層層壓在一起（稱為預層壓 Al/RCPP）。所有本發明實例（Inv. Ex.）及比較實例（Comp. Ex.）施加於耐綸與鋁箔表面之間作為外層壓層「黏著劑 A」。

【0059】

合成磷酸酯多元醇的通用程序

根據表 III 中列出的配方合成本發明實例基比較實例中所用的磷酸酯多元醇。將原料化合物 PA115 及 Bester 648 裝入 1,000 毫升 (mL) 玻璃反應器中且小心地混合以形成調配物。在所有上述原料饋入之後，開始加熱調配物。當調配物溫度達到 60°C 左右時，將轉速提高至每分鐘 50 轉 (RPM)；並且控制升溫速度，並且在整個過程中監測反應。在升溫過程中，PA115 與 Bester 648 分離；並且 PA115 在調配物底部濃縮。同時，PA115 顏色亦變深。當反應溫度達到約 100-103°C 時，反應產物變得透明且均勻。反應產物在約 100-103°C 下保持 2 小時。當調配物的羥基值達到理論值時，將反應器儘快冷卻。將反應器冷卻至 60 °C -70°C。接著，在氮氣氛圍下將最終產物裝入密封良好的鋼瓶中，以防止調配物受到污染。

表 III - 磷酸酯多元醇 PE112 配方

配方	Bester 648	PA 115
磷酸酯多元醇	40	3

【0060】 實例中使用的 NCO 組分及 OH 組分根據表 IV 中所述的配方合成。實例中使用的 NCO 組分為催化劑 F。實例中使用的 OH 組分為高分子量聚酯多元醇、矽烷及磷酸酯的溶液，其均溶解於表 IV 所述的有機溶劑中。在原料裝入反應器之前，將所有原料的水分含量設置為<百萬分之 500 (ppm)。在合成過程中攪拌原料期間，使用氮氣氛圍來避免水分污染。

表 IV - 基於雙組分溶劑的黏著劑配方

樣品配 方的名 稱	PE112 (Wt %)	Adcote 102A (Wt %)	樹脂 PE 45 M (Wt %)	A187 (Wt %)	DER 671 (Wt %)	乙酸 乙酯 (Wt %)	催化劑 F (Wt %)	Adcote 545S (Wt %)
NCO-1							100	
OH-1		83.33				16.67		
OH-2		79.72		0.1	1.2	18.98		
OH-3	0.3	78.89		0.1	1.2	19.33		
OH-4	0.5	78.33		0.1	1.2	19.87		
OH-5	1	76.94		0.1	1.2	20.76		
OH-6	2	74.17		0.1	1.2	22.53		
OH-7	2.5	72.78		0.1	1.2	23.42		
OH-8	1.5	79.17				19.33		
OH-9	0.3		63.11	0.1	1.2	35.29		
OH-10	2		61.56	0.1	1.2	36.14		
OH-11	2.5		58.22	0.1	1.2	37.98		
OH-12	1			0.1	1.2	56.17		41.53
OH-13	0.3			0.1	1.2	55.82		42.58
OH-14	2			0.1	1.2	56.67		40.03
OH-15	1.5					55.77		42.73

【0061】

實例 1-7 及比較實例 A-J

為了製備本發明實例及比較實例，根據表 V 中所示之配對（作為樣品名稱）及混合比將異氰酸酯組分與多元醇組分混合以形成實例之黏著劑組合物。接著使用實例之黏著劑組合物形成包括耐綸膜及預層壓鋁（Al）箔的層壓物（亦即，Al 箔/RCPP 層壓物）。

表 V - 樣品及混合比

實例	樣品名稱	混合比
比較實例 A	OH-1/NCO-1	100/5.5
比較實例 B	OH-2/NCO-1	100/5.5
本發明實例 1	OH-3/NCO-1	100/5.5
本發明實例 2	OH-4/NCO-1	100/5.5
本發明實例 3	OH-5/NCO-1	100/5.5
本發明實例 4	OH-6/NCO-1	100/5.5
比較實例 C	OH-7/NCO-1	100/5.5
本發明實例 5	OH-8/NCO-1	100/5.5
本發明實例 6	OH-9/NCO-1	100/5.5
本發明實例 7	OH-10/NCO-1	100/5.5
比較實例 D	OH-11/NCO-1	100/5.5
比較實例 E	Adcote 502S/NCO-1	100/6.5
比較實例 F	Adcote 811A/NCO-1	100/10
比較實例 G	OH-12/NCO-1	100/5.5
比較實例 H	OH-13/NCO-1	100/5.5
比較實例 I	OH-14/NCO-1	100/5.5
比較實例 J	OH-15/NCO-1	100/5.5

【0062】

塗佈及層壓方法的通用程序

實例中所用的塗佈及層壓方法係用購自 Nordmeccanica 集團的 Labo-Combi 400 層壓機執行。將黏著劑施加於耐綸膜上且接著將耐綸膜/黏著劑層壓至預層壓 Al 箔/RCPP 之鋁箔表面上。層壓機之軋輥溫度保持在 70℃，並且層壓過程期間的塗佈速度為 100 米/分鐘（m/min）。乾燥塗層重量控制在每平方公尺 4-4.5 公克（g/m²）。所得層壓膜在測試之前，接著在烘箱中固化（例如在 60℃的溫度下）。

【0063】

測試方法

在 120℃下，耐綸與箔層之間發生 T 型剝離（90°）的接合強度（手助 T 型剝離）

固化之後，將層壓膜切成 15 mm 寬的測試條帶樣品，以便在 Instron 5965 U

5974 機器中使用 250 毫米/分鐘 (mm/min) 的十字頭速度進行 T 型剝離測試。接著在 120°C 溫熱烘箱中測試三個測試條帶並且記錄所述三個測試條帶的平均值。在測試期間，用手指輕微牽拉條帶之尾部以確保條帶之尾部相對於剝離方向保持 90° 度。接合強度測試結果以 N/15 mm 單位量度。為了通過此接合強度測試，層壓膜之接合強度應為 >2 N/15 mm。

【0064】

耐老化測試

將層壓物（層壓膜）切成 4 cm x 4 cm 尺寸的方形測試樣品；且接著對樣品進行抗老化測試。使樣品在恆溫潮濕箱 LHU-213 中、在 85°C 及 85% 相對空氣濕度下老化 60 小時。在耐老化測試期間，選擇一個層壓膜之六個片段用於評估。使每片層壓物與環境空氣充分接觸。在耐老化性測試之後，評估最終層壓膜的外觀。為了通過耐老化測試，在薄膜中不應觀察到任何氣泡。並且不應檢測到層壓膜發生分層。

【0065】

深度拉伸測試 (DDT)

將固化的層壓膜切成 8 cm x 12 cm 尺寸的矩形測試樣品；且接著將樣品定位於自動深度拉伸設備 SDCK-004A 的平台上進行評估。所述設備使用深度拉伸應用的特定參數操作，將空氣壓力調節至 0.5 兆帕斯卡 (MPa) 且使模具維持 100 mm/min 的衝壓速度。對於測試的所有層壓物而言，深度拉伸成型的深度設置為 5 mm。深度拉伸成型後，作為外層之層壓物表面的耐綸一側形成凸形表面。層壓物中使用不同黏著劑。針對任何氣泡、穿隧及/或分層，目視檢查層壓物在深度拉伸成型之後的外觀。亦檢查層壓物中之任何基板斷裂跡象。同時，亦將衝壓之後的層壓物在溫熱烘箱中加熱至 100°C 維持 1 小時，且接著針對如上文所述的缺陷，再次目視檢查層壓物之外觀。

【0066】 一般而言，深度拉伸測試之後就層壓物中之箔斷裂而言不合格的 LIB 層壓物包裝膜不能通過對於消費者使用而言充分的品質測試；並且深度拉伸測試之後就層壓物中之耐綸/箔層壓複合膜分層而言不合格的 LIB 層壓物包裝膜亦不能通過對於消費者使用而言充分的品質測試。

表 VI：效能結果

實例	耐綸/箔在 120°C 下的接合強度 (N/15MM)	耐老化測試	DDT 後的外觀
比較實例 A	1.76	小氣泡	箔破裂
比較實例 B	2.16	合格	箔破裂
本發明實例 1	2.76	合格	合格
本發明實例 2	2.92	合格	合格
本發明實例 3	3.55	合格	合格
本發明實例 4	3.78	合格	合格
比較實例 C	3.45	合格	箔破裂；偵測到耐綸/箔分層
本發明實例 5	2.32	合格	合格
本發明實例 6	2.87	合格	合格
本發明實例 7	3.12	合格	合格
比較實例 D	2.78	合格	箔破裂
比較實例 E	2.1	合格	箔破裂；偵測到耐綸/箔分層
比較實例 F	1.09	合格	箔破裂；偵測到耐綸/箔分層
比較實例 G	0.89	合格	箔破裂；偵測到耐綸/箔分層
比較實例 H	1.14	氣泡	箔破裂；偵測到耐綸/箔分層
比較實例 I	1.09	合格	箔破裂；偵測到耐綸/箔分層
比較實例 J	1.06	氣泡	箔破裂；偵測到耐綸/箔分層

【0067】 表 VI 中所概述的效能結果表明，使用一定量的磷酸酯多元醇（例如 0.3%至 2%）能夠顯著地改良耐綸/箔層壓物在 120°C 溫度下的接合強度；並且能夠顯著地改良耐綸/箔/RCPP 層壓物深度拉伸之效能，包含（a）層壓物深度拉伸測試及（b）藉由雙組分黏著劑製得之層壓物之 100°C 老化測試之後的層壓物外觀。

【0068】 本發明之其他例示性實施例亦可包含以下：

（1）一種聚胺酯黏著劑組合物，其包含：（A）至少一種含有異氰酸酯基的組分，包含至少一種含有異氰酸酯基的化合物；及（B）至少一種多元醇組分，

其中所述至少一種多元醇組分 (B) 包含：(Bi) 分子量 (Mn) >8,000 g/mol 的至少一種聚酯多元醇化合物；及 (Bii) 至少一種磷酸酯多元醇化合物。

(2) 上述實施例 (1) 之組合物，進一步包含溶劑。

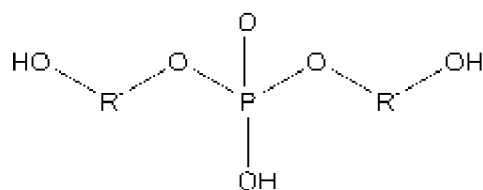
(3) 上述實施例 (1) 之組合物，其中組分 (B) 對組分 (A) 之濃度比 [B:A] 以乾重計為 1 至 20。

(4) 上述實施例 (1) 之組合物，其中所述聚胺酯黏著劑組合物：(i) 在 120°C 下，就耐綸/箔層壓物而言具有 1 N/15 mm 至 8 N/15 mm 之接合強度；(ii) 在 85°C 及 85% 濕度下經歷 >60 個小時的老化時間，且/或 (iii) 具有足可提供 1 毫米至 15 毫米之深度拉伸設置深度的可塑性。

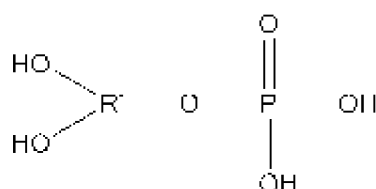
(5) 上述實施例 (1) 之組合物，其中至少一種聚酯多元醇化合物衍生自二羧酸，包括壬二酸、癸二酸、己二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸及其混合物。

(6) 上述實施例 (1) 之組合物，其中至少一種磷酸酯多元醇化合物為聚磷酸與多元醇之反應產物，其中所述多元醇選自聚醚多元醇、聚酯多元醇，及兩種或更多種多元醇之組合。

(7) 上述實施例 (1) 之組合物，其中至少一種磷酸酯多元醇化合物組分 (組分 (Bii)) 為具有以下結構 (I) 或結構 (II) 之化合物：



結構 (I)



結構 (II)

其中在上述結構 (I) 及結構 (II) 中，R' 可選自有機基團。

(8) 上述實施例 (7) 之組合物，其中所述 R' 可為烷基部分或烷基化烷基部

分。

(9) 上述實施例(1)之組合物，其中至少一種磷酸酯多元醇化合物(組分(Bii))為聚酯多元醇與聚磷酸之反應產物。

(10) 上述實施例(1)之組合物，進一步包含組分(C)；其中(C)可為至少一種環氧樹脂、至少一種矽烷或其混合物。

(11) 一種製備聚胺酯黏著劑組合物的方法，包含混合：(A)至少一種含有異氰酸酯基的組分，包含至少一種含有異氰酸酯基的化合物；及(B)至少一種多元醇組分，包含：(Bi)至少一種聚酯多元醇化合物；及(Bii)至少一種磷酸酯多元醇化合物。

(12) 一種使至少一第一基板與至少一第二基板黏著的方法，包含：(I)使至少第一基板之一個表面的至少一部分或至少第二基板之一個表面的至少一部分與上述實施例(1)之黏著劑組合物接觸；及(II)將步驟(I)之經組合之第一基板、第二基板及黏著劑加熱至足以使黏著劑組合物固化的溫度。

(13) 上述實施例(12)之方法，其中所述加熱步驟(II)在 25°C 至 80°C 之溫度下進行。

(14) 一種多層複合膜結構，其藉由使用上述實施例(12)之方法製得。

(15) 一種包裝製品，其包含上述實施例(14)之多層複合膜結構。

(16) 上述實施例(15)之製品，其包含鋰離子電池。

【符號說明】

【0069】

10：元件符號

11：外層側樹脂膜層

12：金屬箔層

13：內表面層,基板層

14：外層側黏著劑層

15：內層側黏著劑層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚胺酯黏著劑組合物，其包括：

(A) 至少一種含有異氰酸酯基的組分，包含至少一種含有異氰酸酯基的化合物；及

(B) 至少一種多元醇組分，包含：

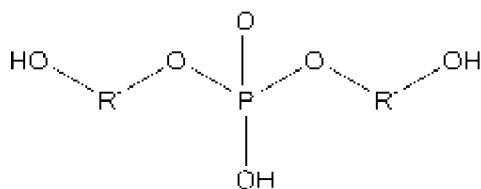
(Bi) 至少一種聚酯多元醇化合物，其具有大於 8,000 公克/莫耳之分子量 (Mn)；及

(Bii) 至少一種磷酸酯多元醇化合物，其中該磷酸酯多元醇化合物以 0.3% 至 2% 的量存在於該多元醇組分中。

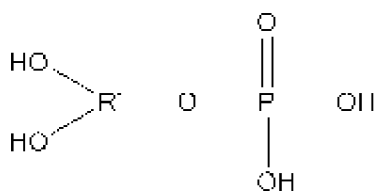
【請求項2】 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中組分 (B) 對組分 (A) 之濃度比[B:A]以乾重計為 1 至 20。

【請求項3】 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中所述聚胺酯黏著劑組合物：(i) 具有 1 N/15 mm 至 8 N/15 mm 之接合強度；(ii) 在 85°C 及 85% 濕度下經歷>60 個小時的老化時間，且/或 (iii) 具有足以提供 1 毫米至 15 毫米之深度拉伸設置深度的可塑性。

【請求項4】 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中所述至少一種磷酸酯多元醇化合物組分，組分 (Bii)，為具有以下結構 (I) 或結構 (II) 之化合物：



結構 (I)



結構 (II)

其中在上述結構 (I) 及結構 (II) 中，R' 可選自有機基團。

【請求項5】 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中所述至少一種磷酸酯多元醇化合物，組分 (Bii)，為 (a) 聚醚多元醇、聚酯多元醇或其混合物與 (b) 聚磷酸或聚磷酸及其他酸之混合物的反應產物。

【請求項6】 一種製備聚胺酯黏著劑組合物之方法，其包括混合：

(A) 至少一種含有異氰酸酯基的組分，包含至少一種含有異氰酸酯基的化合物；及

(B) 至少一種多元醇組分，包含：

(Bi) 至少一種聚酯多元醇化合物，其具有大於 8,000 公克/莫耳之分子量 (Mn)；及

(Bii) 至少一種磷酸酯多元醇化合物，其中該磷酸酯多元醇化合物以 0.3% 至 2% 的量存在於該多元醇組分中。

【請求項7】 一種用於使至少一第一基板與至少一第二基板黏著的方法，其包括：

(I) 使所述至少第一基板之一個表面的至少一部分或所述至少第二基板之一個表面的至少一部分與如申請專利範圍第 1 項所述之黏著劑組合物接觸；及

(II) 將步驟 (I) 之經組合之所述第一基板、第二基板及黏著劑加熱至足以使所述黏著劑組合物固化的溫度。

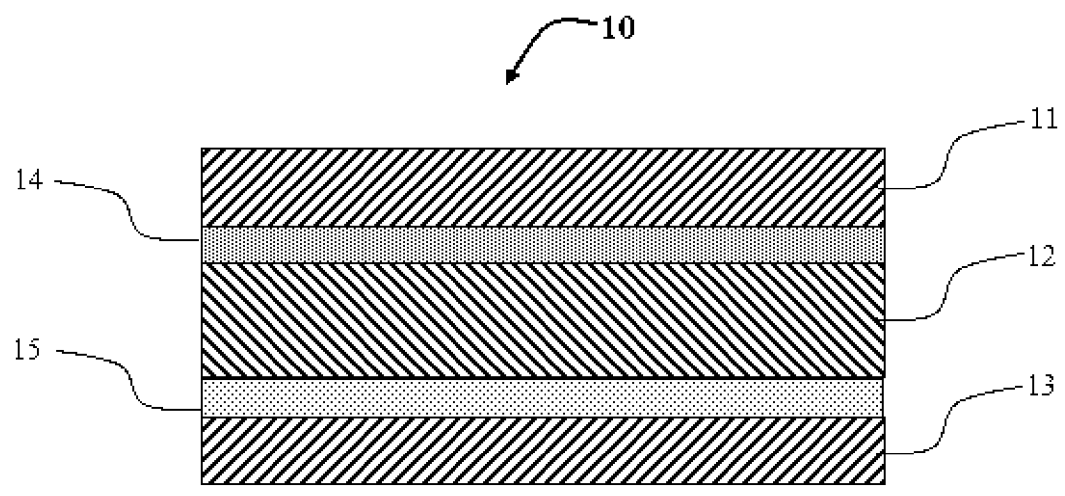
【請求項8】 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中所述加熱步驟 (II) 在 25°C 至 80°C 的溫度下進行。

【請求項9】 一種多層複合物層壓膜結構，其藉由如申請專利範圍第 8 項所述的方法製得。

【請求項10】 一種用於包裝一鋰離子電池的包裝，其包括一箔基層壓結構，其中所述箔基層壓結構包含以下之一組合：(a) 一耐綸層、(b) 一箔層、

(c) 一聚合物基板層；(d) 一包括如申請專利範圍第 1 項所述之組合物的第一上部黏著劑層，其安置於所述耐綸層之一側與所述箔層之一側之間；及(e) 一不同於如申請專利範圍第 1 項所述之組合物的第二下部黏著劑層，其安置於所述箔層之另一側與所述聚合物基板層之一側之間。

【發明圖式】



【圖1】