

發明人2：

姓 名：(中文/英文)

藤田 泰浩

住居所地址：(中文/英文)

日本橡木縣鹿沼市五月町 18 索尼化學股份有限公司內

國 籍：(中文/英文)

日本

發明人3：

姓 名：(中文/英文)

野村 麻美子

住居所地址：(中文/英文)

日本橡木縣鹿沼市五月町 18 索尼化學股份有限公司內

國 籍：(中文/英文)

日本

發明人4：

姓 名：(中文/英文)

初田 弘毅

住居所地址：(中文/英文)

日本橡木縣鹿沼市五月町 18 索尼化學股份有限公司內

國 籍：(中文/英文)

日本

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ V 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003.02.18；2003-039776
2. 日本；2003.05.30；2003-154195
3. 日本；2003.08.07；2003-289270
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種吸液性片材，當非水電解液電池組中之非水電解液電池單元發生電解液漏液時，可吸收此電解液；並關於一種使用該吸液性片材之非水電解液電池組。

【先前技術】

在電池盒中收存複數一次電池單元或二次電池單元與配線電路基板之電池組廣被使用。於此種電池組若自電池單元發生電解液漏液，則有配線電路基板之配線發生腐蝕而造成導通不良或相反地發生短路之慮。因此已提出：為避免電解液漏液時發生如前述之腐蝕或短路之問題，而在電池組中之與電池單元接觸位置或近鄰位置，配置具有電解液吸液能力之吸液劑之吸液構件（參照特開 2001 - 351588 號公報）。在此，吸液劑係使用吸附型、凝膠化型、自膨潤型等之各種高分子材料。具體例如聚丙烯酸鹽系吸水性樹脂、澱粉接枝共聚物系吸水性樹脂、聚乙烯醇系吸水性樹脂、聚丙烯醯胺系吸水性樹脂、異丁烯 - 馬來酸共聚物吸水性樹脂、長鏈烷基丙烯酸酯交聯聚合物、聚降冰片烯等。

但此等吸液劑，對於近年來使用甚多之非水電解液電池組，尤其對構成鋰離子非水電解液二次電池組之非水電解液二次電池單元所廣泛使用之碳酸酯系溶劑，如丙烯碳

酸酯或二甲基碳酸酯有不能充分吸收之問題。

本發明欲解決上述習知技術之課題，其目的為提供含有對構成非水電解液電池組（尤其鋰離子非水電解液二次電池組）之非水電解液二次電池單元之非水電解液表現優異吸液性之吸液性片材，及提供具備由此種吸液性片材所形成電解液吸收構件之電池組。

【發明內容】

本發明者等發現，對於含有(A)單官能單體成分（含有能形成在非水電解液二次電池非水溶劑中可溶解之均聚物之單官能單體(a)）與(B)多官能單體成分之紫外線聚合型單體組成物，用紫外線照射使其聚合成片狀所得樹脂層，能夠大量吸收且保持電解液，而完成本發明。

亦即，本發明提供一種由吸液性樹脂層所構成之吸液性片材，其特徵為：該吸液性樹脂層係對於含有(A)單官能單體成分（含有能形成在非水電解液二次電池非水溶劑中可溶解之均聚物之單官能單體(a)）與(B)多官能單體成分之單體組成物以紫外線照射所聚合而成者。

又，本發明提供一種非水電解液電池組，係於電池盒中設置非水電解液電池單元、配線電路基板、及電解液吸收構件（用來在非水電解液電池單元發生電解液漏液時吸收此電解液）所得者；其特徵為：該電解液吸收構件係由前述吸液性片材所形成。

【實施方式】

首先，就本發明之吸液性片材說明之。

本發明之吸液性片材，不僅如第 1A 圖所示之態樣般，其吸液性樹脂層 1 單獨形成片狀，另外亦包含，如第 1B 圖所示，在支持體 2 之一面形成吸液性樹脂層 1 之態樣，及如第 1C 圖所示，在吸液性樹脂層 1 同一面形成黏著層 3 之態樣等。依第 1C 圖所示態樣，在電池盒中可簡便設置吸液性片材。就黏著層 3 而言，可使用習知黏著劑而無特別限定。又，不使用支持體，將黏著劑配置於吸液性樹脂層之單面之態樣(如第 1C 圖中無支持體 2 之態樣)，亦包含於本發明之吸液性片材。

關於黏著層 3，可不受限而使用習知黏著劑，但鑑於如後述般吸液性樹脂層中因其組成而有表現黏著性與不表現黏著性者，故將表現黏著性之吸液性樹脂層當作黏著層 3 利用時，較非吸液性樹脂層當作黏著層使用，可增大吸液性片材之吸液量。

關於於本發明之吸液性片材所能使用之支持體 2，可為電解液不通過、不滲透之樹脂薄膜，如聚丙烯等塑膠薄膜，另外也可使用可吸收保持非水溶劑之聚丙烯等塑膠纖維等所構成之不織布或紙等。由此種不織布等構成支持體時，能夠提升非水溶劑之吸收速度而較適宜。

關於構成本發明之吸液性片材之吸液性樹脂層 1，係使用將含有薄膜形成性成分之單官能單體成分(A)(含有單官能單體(a)，該單官能單體(a)能形成在非水電解液二次電池非水溶劑中可溶解之均聚物)與交聯成分之多官能單

體成分(B)之單體組成物以紫外線照射所聚合而成之片狀聚合膜。

於本發明，就單官能單體成分(A)而言，有必要使用能形成可溶解於非水電解液二次電池非水溶劑中之均聚物之單官能單體(a)。其原因為如僅使用形成不溶解於非水溶劑中之均聚物之單官能單體當作單官能單體成分(A)時，所得樹脂層之吸液性變成不充分。在此，所謂均聚物在非水溶劑中溶解，即指：在室溫下將 1 重量份均聚物浸漬於 30 重量份非水溶劑(尤其如後述之含有二甲基碳酸酯、丙烯碳酸酯及乙烯碳酸酯中至少 1 種之混合溶劑，較佳為等體積混合溶劑)24 小時，均聚物至少減少 10% 質量。在此，質量減少由均聚物浸漬在非水溶劑中取出後經乾燥之質量與其浸漬前之質量的比較來判定。如完全溶解時，即質量減少 100%。

(此種單官能單體(a)係選擇其溶解度參數值(SP 值 $(J/cm^3)^{1/2}$)減去所適用之非水電解液二次電池之非水溶劑之溶解度參數值之值為 $-1.0 \sim 8.0$ 者較好，而其值為 $2.0 \sim 6.5$ 者更好。偏離此範圍時，均聚物實質上不溶解於非水溶劑，使所得樹脂層之吸液性趨向不充分。

又，溶解度參數值由以下之 Fedors 公式計算(參照 R.F.Fedors, Polym. Eng. Sci., 14(2), p147, p472 (1947))。關於單官能單體之溶解度參數值，係就聚合後之重複單位計算者。又，於 Fedors 公式中，「 σ 」為溶解度參數值，「V」為莫耳體積(cm^3/mol)，「 E_{coh} 」為鍵能

(J/mol)。

$$\sigma = (\sum E_{coh} / V)^{1/2}$$

在此，如使用溶解度參數值為 SP①之單體(a①)_n 莫耳與溶解度參數值為 SP②之單體(a②)_m 莫耳之混合單官能單體(a)當作混合單官能單體(a)使用時，其溶解度參數值 SP(monomer)_{mix} 值可由下式計算。合併使用 3 種以上單官能單體時之溶解度參數值亦可同樣計算。

$$SP(monomer)_{mix} \text{ 值} = (SP \text{ ①} \times n + SP \text{ ②} \times m) / (n + m)$$

此種單官能單體(a)之具體例，可舉例如鹽亞胺丙烯酸酯(SP 值 = 27.6)、N-乙基-2-吡咯烷酮(SP 值 = 26.2)、丙烯鹽嗎啉(SP 值 = 25)、丙烯酸苄酯(SP 值 = 22.9)、丙烯酸苯氧基乙酯(SP 值 = 22.6)、丙烯酸 N,N-二甲酯(SP 值 = 20.6)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(氧化乙烯加成莫耳數(n)=9、SP 值 = 19.6)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(氧化乙烯加成莫耳數(n)=3、SP 值 = 20.1)、丙烯酸四氫糠酯(SP 值 = 23)、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯(氧化乙烯加成莫耳數(n)=6、SP 值 = 20.7)等。其中，由電解液吸收性之觀點，以丙烯酸苄酯、N-乙基-2-吡咯烷酮、丙烯酸四氫糠酯、丙烯鹽嗎啉較適合。此等可 2 種以上併用。又，以電解液吸收性與薄膜硬度之平衡性觀點，以併用丙烯酸苄酯與丙烯鹽嗎啉較適合。此種併用，以丙烯酸苄酯與丙烯鹽嗎啉之配合(重量)比而言，如後者多時電解液吸收性良好但薄膜較硬而易斷裂，故以 30/70~70/30 較好。

另一方面，非水溶劑之溶解度參數值以 17~28 較好，

18~23 更好。若偏離此範圍而使用於鋰電池時，電池之週期特性有減低之趨勢。

此種非水溶劑，可舉例如二甲基碳酸酯(SP 值 = 17.4)、丙烯碳酸酯(SP 值 = 20.8)、乙烯碳酸酯(SP 值 = 22.5)等碳酸酯類。此等可單獨或 2 種以上併用。特別適合之非水溶劑，可舉例如二甲基碳酸酯、丙烯碳酸酯及乙烯碳酸酯之等體積混合溶劑(SP(solvent)mix 值 = 20.2)。關於混合非水溶劑之溶解度參數值，亦根據各非水溶劑之溶解度參數值與使用量(莫耳數)，以合併使用單官能單體時之溶解度參數值計算方法為準同樣計算之。

又，所謂單官能單體(a)之均聚物，最好為將紫外線聚合起始劑(如 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、雙醯基磷酸氧化物、二苯甲酮或 2-甲基噻噸酮)0.1~5 重量份與單官能單體(a)100 重量份混合後，用波長 250~350nm 紫外線以 100~2000mJ/cm² 能量密度照射使其聚合之均聚物。

於本發明，單官能單體成分(A)雖含有如上說明之單官能單體(a)，但含量過少時其非水溶劑吸液量有減少之趨勢，故最好至少含有 20 莫耳%。

在不損害本發明之效果範圍內，單官能單體成分(A)中可再配合單官能單體(a)以外之其他單官能單體，如丙烯酸羥乙酯(SP 值 = 29.6)、丙烯酸(SP 值 = 28.7)、丙烯酸 2-乙基己酯(SP 值 = 18.9)、丙烯酸月桂酯(SP 值 = 18.7)等。

於本發明，多官能單體成分(B)為導入交聯構造於吸液

性樹脂層 1 之成分，最好使用具有 2 個以上丙烯酸酯殘基之單體。例如可使用羥基三甲基乙酸新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯(氧化乙烯加成莫耳數(n)=14)、雙酚 A 二丙烯酸酯、苯基縮水甘油醚丙烯酸酯、六甲撐二異氰酸酯胺基甲酸酯預聚物等。

關於多官能單體成分(B)在單體組成物中之配合量，過少時吸液性樹脂層 1 之形狀保持性不充分，過多時則有無法充分吸收非水溶劑之慮，因此以交聯密度成為較好 0.0001~0.17、更好 0.001~0.1 之量配合。

在此，所謂交聯密度即指：設一分子中之多官能單體中官能基數為 a，單體組成物中多官能單體之莫耳數為 b，單體組成物中單官能單體之莫耳數為 c 時，以下式求得之值。

$$\text{交聯密度} = a \times b / (b + c)$$

本發明之吸液性片材，已如前述，塗佈含有單官能單體成分(A)與多官能單體成分(B)之單體組成物在聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜等剝離薄膜上，再將所得塗佈膜以紫外線照射聚合成片狀，並由剝離片剝離時，即得如第 1A 圖所示態樣；而在不織布上塗佈上述單體組成物並聚合，或將不織布與如第 1A 圖所示態樣者積層時，即得如第 1B 圖所示態樣；又，在如第 1B 圖所示態樣之吸液性樹脂層上再塗佈形成或積層黏著劑時，則得如第 1C 圖所示態樣。

剝離片如使用表面實施凹凸之壓花加工剝離片時，吸液性樹脂層表面變成凹凸狀，故其表面積增大。其結果，

能夠使吸液性片材之吸液速度加快。

含有單官能單體成分(A)與多官能單體成分(B)之單體組成物，亦可不塗佈在聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜等剝離薄膜上，而是直接塗佈在第2圖所示電池盒21之內面，再照射紫外線使其在該位置上片狀化。

塗佈單體組成物於剝離片材或不織布等上之方法，可採用向來習知之塗佈法，如輥塗法。又，紫外線聚合條件，可舉例如通常於 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 下，將波長 $250\sim 350\text{nm}$ 紫外線以 $100\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量密度照射之條件。

又，吸液性樹脂層本身具有黏著性時(即使用丙烯酸四氫糠酯(SP值=23)、丙烯酸苄酯(SP值=22.9)、丙烯酸苯氧基乙酯(SP值=22.6)、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯(氧化乙烯加成莫耳數(n)=6、SP值=20.7)或甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(氧化乙烯加成莫耳數(n)=3、SP值=20.1)當作成分(A)之單官能單體時)，由於吸液性樹脂層本身呈現黏著性，故無需設置接著層，而能以如第1A圖或第1B圖所示態樣般直接貼附於電池盒，且不需利用熱積層法，在室溫下以手輥將吸液性樹脂層貼附於支持體上(參照第1B圖)。又，鑑於多數長筒形電池之漏液為由正極漏液，故為使能夠貼附於正極端子附近，吸液性片材之平面形狀以環形較好。

(於本發明，對本發明之吸液性片材之吸液性樹脂層1，再添加難燃劑(液狀磷酸酯系難燃劑、氫氧化鋁、三聚氰胺三聚氰酸酯等)較好)。以此賦予難燃性於吸液性片材

。尤其，使用液狀磷酸酯系難燃劑當作難燃劑時，可賦予難燃性於吸液性樹脂層 1，具體而言，可賦予 UL-94 規格之 V-0、V-1 或 V-2 級難燃性。而且，由於磷酸酯系難燃劑在大氣壓力下，通常在 $-13^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、較佳為在室溫範圍內呈液狀，故能夠賦予優異黏著性於吸液性樹脂層 1。吸液性樹脂層 1 如呈現黏著性，則能夠將吸液性樹脂層 1 直接貼附於非水電解液二次電池單元盒，無須刻意設置黏著層，也不需要考慮黏著層厚度而將吸液性樹脂層 1 厚度減少，而能夠使吸液性片材之吸液量不減少。再者，使用液狀磷酸酯系難燃劑當作難燃劑時，則意外發現，就算在吸液性片材之濕熱老化處理(如在溫度 40°C 、濕度 90%RH 環境下保持 96 小時之處理)後，仍能使吸液性樹脂層 1 之絕緣電阻值不低於 $1 \times 10^{12} \Omega$ 。

於本發明可使用之液狀磷酸酯系難燃劑，可舉例如雙酚 A 雙(二苯基)磷酸酯、對苯二酚雙(二苯基)磷酸酯、苯基雙二甲苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、二甲苯基二苯基磷酸酯、間苯二酚雙(二苯基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯等。其中，以賦予黏著性之觀點，使用雙酚 A 雙(二苯基)磷酸酯、對苯二酚雙(二苯基)磷酸酯或苯基二甲苯基磷酸酯較好。

液狀磷酸酯系難燃劑之使用量，過少或過多均無法獲得充分之難燃性，故對單官能單體成分(A)與多官能單體成分(B)之合計 100 重量份使用 70~200 重量份較好，100~

150 重量份更好。

本發明之吸液性片材，適合使用於電池盒中之設置有非水電解液電池單元、配線電路基板、電解液吸收構件（自非水電解液電池單元發生電解液漏液時吸收此電解液）之非水電解液電池組中之該電解液吸收構件。如第 2 圖所示，於電池盒 21 中所設置之配線電路基板 22 上配置非水電解液電池單元 23 之電池組中，當作非水電解液電池 23 發生電解液漏液時用以吸收此電解液之電解液吸收構件，將第 1A 圖說明之吸液性片材 26 配置於配線電路基板 22 與非水電解液電池單元 23 之間亦可。在此，非水電解液電池單元 23 與配線電路基板 22 以金屬導線 24 接連，再與外部端子 25 導通。又，如第 3 圖所示，在非水電解液電池單元 23 上配置如第 1C 圖所說明之吸液性片材 27，使支持體位於非水電解液電池單元 23 側面亦可。

又，於第 2 圖及第 3 圖中，非水電解液電池組之電池盒形狀為長方體、電池形狀為圓筒形，但於本發明之非水電解液電池組並不限定於此，可因應需要來設定形狀與配置構成。又，電池單元種類亦不受限制。

以上說明之本發明之非水電解液電池組，係將含有(A)單官能單體成分（含有單官能單體(a)，該單官能單體(a)能形成在非水電解液二次電池非水溶劑中可溶解之均聚物）與(B)多官能單體成分之單體組成物所形成之具備優異非水電解液吸收、保持性吸液性樹脂層之吸液性片材當作非水電解液吸收構件材料使用，因此就算由電池單元漏出非

水電解液，亦能有效抑制配線電路發生腐蝕或短路。

實施例

以下，以實施例具體說明本發明。

參考例

如以下說明，調查由單官能單體所構成之均聚物對非水電解液二次電池單元非水溶劑之溶解度。

亦即，添加光聚合起始劑(2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、D1173、千葉特殊化學公司)1質量份於單官能性單體 100 質量份中，將此混合物以輥塗機塗佈在聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，用 365nm 波長紫外線以 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量密度照射使其聚合。將所得聚合膜(均聚物膜) 1 質量份在 23°C 下浸漬於二甲基碳酸酯/丙烯碳酸酯/乙烯碳酸酯之等體積混合物(SP(solvent)mix 值 = 20.2)300 質量份中 24 小時後，過濾混合物，取殘留於過濾器上之固體物，以 100°C 乾燥 1 小時，用以下之計算式求得溶解度(wt%)。所得結果示如表 1。式中： W_1 為浸漬前之聚合膜質量， W_2 為乾燥固體成分之質量。

$$\text{溶解度} = ((W_1 - W_2) / W_1) \times 100$$

表 1

單官能單體	SP 值	與溶劑 SP 值之差	溶解度 wt%
丙烯酸羥乙酯	29.6	9.4	3
丙烯酸	28.7	8.5	5
醯亞胺丙烯酸酯	27.6	7.4	100
N-乙基-2-吡咯烷酮	26.2	6.0	100
丙烯醯嗎啉	25	4.8	100
丙烯酸苄酯	22.9	2.7	100
丙烯酸苯氧基乙酯	22.6	2.4	85
丙烯酸 N,N-二甲酯	20.6	0.4	100
甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(n=9)	19.6	-0.6	100
甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(n=3)	20.1	-0.1	100
苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯(n=6)	20.7	0.5	100
丙烯酸四氫糠酯	23.0	2.8	100
丙烯酸 2-乙基己酯	18.9	1.3	3

實施例 1~6 及比較例 1~3

將表 2 及表 3 記載之單官能性單體，與多官能單體羥基三甲基乙酸新戊二醇二丙烯酸酯及聚合起始劑 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮，以表 2 及表 3 記載之配合量混合，以輥塗機塗佈在聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，用 365nm 波長紫外線以 2000mJ/cm² 能量密度照射使其聚合，將所得聚合膜由聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜剝離得單層之吸液性片材。

所得吸液性片材，在 23℃ 下浸漬於大量之二甲基碳酸酯 / 丙烯酸碳酸酯 / 乙烯碳酸酯之等體積混合物 (SP(solvent)mix 值 = 20.2) 中，2 小時後以目視觀察吸液性樹脂層之形狀，並同時自混合溶劑取出，立即擦拭殘留表面之混合溶劑，測定其重量計算膨潤倍率。所得結果示如表 2。表 2 及表 3 中同時列出單官能單體之 SP 值

(SP(monomer)值)、與溶劑 SP 值之差(Δ SP 值)、吸液性片材之吸液性樹脂層之交聯密度、浸漬後之形狀等。

表 2

成分	實施例(重量份)					
	1	2	3	4	5	6
丙烯酸苄酯	100	100	100	—	30	100
N-乙烯基-2-吡咯烷酮	—	—	—	100	—	—
丙烯酸	—	—	—	—	70	—
單官能性單體	1	0.1	10	1	1	20
光聚合起始劑	1	1	1	1	1	1
SP(monomer)值	22.9	22.9	22.9	26.2	27.8	22.9
Δ SP 值	2.7	2.7	2.7	6.0	7.6	2.7
交聯密度	0.010	0.001	0.091	0.007	0.005	0.167
膨潤倍率(倍)	10	10	3	10	3	1.6
浸漬後之形狀	薄膜狀	凝膠狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀

表 3

成分	比較例(重量份)		
	1	2	3
丙烯酸苄酯	100	—	—
N-乙烯基-2-吡咯烷酮	—	100	—
丙烯酸	—	—	100
單官能性單體	—	1	1
光聚合起始劑	1	1	1
SP(monomer)值	22.9	28.7	18.9
Δ SP 值	2.7	8.5	-1.3
交聯密度	0.000	0.005	0.005
膨潤倍率(倍)	溶解	1.1	1.1
浸漬後之形狀	液狀	薄膜狀	薄膜狀

由表 2 及表 3 之結果，得知實施例 1 之吸液性片材其膨潤倍率有 10 倍，且吸收非水溶劑而膨潤後亦維持薄膜形狀，當作由非水電解液電池單元發生電解液漏液時吸收

該電解液之電解液吸收構件為有用者。

又，實施例 2~6 之吸液性片材之性能，均表現在實用上當作電解液吸收構件並無問題之水準，但由實施例 2 之結果可知，交聯密度減低時，吸收非水溶劑而膨潤後之形狀有由薄膜狀變成凝膠狀之趨勢。反之，由實施例 3 及實施例 6 之結果可知，交聯密度增大時，膨潤倍率有減少之傾向。由實施例 4 之結果，可知使用 N-乙烷基-2-吡咯烷酮以取代丙烯酸正酯當作單官能單體時亦可獲得良好之結果。由實施例 5 之結果可知，非水溶劑併用均聚物不溶解之單官能單體時，膨潤倍率有減少之傾向。

另一方面，由比較例 1 之結果，可知完全不使用多官能單體時，吸液性樹脂層會溶解於非水溶劑，故不能當作電解液吸收構件使用。由比較例 2 之結果可知，單官能單體之 SP 值過大，其均聚物實質上不溶解於非水溶劑時，膨潤倍率會太小，不能當作電解液吸收構件使用。反之，由比較例 3 之結果可知，單官能單體之 SP 值過小，其均聚物實質上不溶解於非水溶劑時，膨潤倍率會太小，不能當作電解液吸收構件使用。

實施例 7(在模擬電池組進行電解液吸收試驗)

如圖 4 所示，準備長 7.0cm × 寬 7.9cm × 高 2.3cm 之 ABS 樹脂箱 41，在箱底部以市售接著劑貼附長 6.5cm × 寬 6.5cm × 厚 100 μ m 之實施例 1 之吸液性片材 42，於其上方裝填 3 支鋰電池 43，並在與電池接鄰部位設置玻璃環氧

基材 44 當作電路基板。

在 3 支電池 43 之正中間電池之側面部位以電鑽鑽開一孔 h，進行以吸液性片材吸收由該孔漏出之電解液之試驗。將孔 h 鑽開放置一晝夜後，觀察電池組內部結果未發現玻璃環氧基板濕潤。又鑽孔 h 後之電池之重量減少量為 2.5g，而吸液性片材之重量增加量為 2.5g，可知漏出之電解液全被吸液性片材所吸收。

實施例 8~15

取表 4 記載之單官能性單體，與多官能單體聚乙二醇二丙烯酸酯（乙二醇加成莫耳數 = 14、14EG-A、共榮社化學公司）及聚合起始劑 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮，依表 4 記載之配合量混合，以輥塗機塗佈在聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，用 365nm 波長紫外線以 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量密度照射使其聚合，再將所得聚合膜由聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜剝離即得單層之吸液性片材 ($210\text{g}/\text{m}^2$)。

溶解電解質六氟化磷酸鋰於二甲基碳酸酯/丙烯酸酯/乙烯碳酸酯之等體積混合溶劑 (SP(solvent)mix 值 = 20.2) 中使成為 1mol/L 以調製電解液，將此電解液 0.2mL 滴加於先前製得之吸液性片材 0.03g 上，以目視測定至完全吸收為止之時間。又，在 23℃ 下浸漬於充分量之電解液中，3 小時後以目視觀察吸液性樹脂層之形狀，並同時自混合溶劑取出，立即擦拭殘留表面之混合溶劑，測定其重

量計算膨潤倍率。又，將吸液性片材以濕熱烘箱(40℃、90%RH、96 小時)加熱後，進行膨潤度試驗。所得結果示如表 5。

又，在先前製得之吸液性片材兩面，以手輓法(23℃)或熱積層法(80℃)黏貼寬度 5cm 之聚丙烯不織布(優尼帝加公司)，用拉伸試驗機(天喜龍、東方科技公司)於 T 剝離模式測定接著強度。又，對 Ni 面，以手輓法(23℃)或熱積層法(80℃)黏貼先前製得之寬度 3cm 之吸液性片材，用拉伸試驗機(天喜龍、東方科技公司)於 T 剝離模式測定接著強度。所得結果示如表 5。

又，於表 5 同時列出單官能單體之 SP 值(SP(monomer)值)、單官能單體與溶劑 SP 值之差(Δ SP 值)、吸液性片材之吸液性樹脂層之交聯密度、浸漬後之形狀等。

表 4

成分	實施例(重量份)							
	8	9	10	11	12	13	14	15
丙烯酸四氫糠酯	100	—	—	—	—	—	—	—
丙烯酸苄酯	—	100	—	—	—	—	—	—
丙烯酸苯氧基乙酯	—	—	100	—	—	—	—	—
苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯(n=6)	—	—	—	100	—	—	—	—
甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(n=3)	—	—	—	—	100	—	—	—
甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(n=9)	—	—	—	—	—	100	—	—
丙烯醯嗎啉	—	—	—	—	—	—	100	—
丙烯酸 N,N-二甲酯	—	—	—	—	—	—	—	100
多官能性單體	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
光聚合起始劑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 5

成分	實施例							
	8	9	10	11	12	13	14	15
(膨潤度)無濕熱處理								
定量滴下 (分鐘)	30	100	120	40	15	15	120<	180
浸漬時(倍)	9.0	9.4	9.6	8.2	8.6	9.0	2.3	18
(膨潤度)有濕熱處理								
定量滴下 (分鐘)	30	130	160	60	20	25	120<	200
浸漬時(倍)	9.0	9.2	9.0	8.1	8.5	8.5	2.0	17
對不織布之接著強度								
手輓法 (kg/5cm)	0.4	0.03	0.03	0.1	0.03	0	0	0
熱積層法 (kg/5cm)	0.7	0.03	0.03	0.1	0.03	0	0	0.3
對 Ni 面之接著強度								
手輓法 (kg/3cm)	0.3	0.02	0.02	0.08	0.03	0	0	0
SP(monomer)值	23	22.9	22.6	20.7	20.1	19.6	25	20.6
Δ SP 值	2.8	2.7	2.4	0.5	-0.1	-0.6	4.8	0.4
交聯密度	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.006	0.002	0.002
浸漬後之形狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀

由表 5 之結果，得知實施例 8~13 之吸液性片材，雖然定量滴下電解液時之吸液速度有差異，但浸漬時之膨潤倍率約有 8~9 倍，且吸收非水溶劑而膨潤後亦維持薄膜形狀，故當由非水電解液電池單元發生電解液漏液時，做為用以吸收該電解液之電解液吸收構件為有用之物。

又，實施例 14 之吸液性片材，其膨潤倍率較實施例 8~13 之吸液性片材為小，但其性能均表現當作電解液吸收構件在實用上無問題之水準。又，實施例 15 之吸液性片材，其定量滴下電解液時之吸液速度較慢，但表現優異之膨潤倍率。

又，實施例 8~12 之吸液性片材，其吸液性樹脂層本身呈現黏著性，故不須另設接著層。尤其實施例 8 之吸液性片材，顯示優異之接著特性。

實施例 16(實驗 a~e)、比較例 4(實驗 f~h)及比較例 5

將表 6 及表 7 記載之單官能性單體，與多官能單體胺基甲酸酯丙烯酸酯(AH600、共榮社化學公司)、聚合起始劑 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(D1173、千葉特殊化學公司)及液狀磷酸酯系難燃劑或固體多磷酸銨系難燃劑，依表 1 及表 2 記載之配合量混合，以輥塗機塗佈在聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，用 365nm 波長紫外線以 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量密度照射使其聚合，並在室溫下將難燃性不織布(日本拜林公司)積層於所得聚合膜上，再由聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜剝離即得雙層構造之吸液性片材。

就製得吸液性片材之難燃性、黏著性、電解液膨潤倍率及絕緣性，進行如下說明之試驗。

(難燃性)

就製得吸液性片材，依 UL-94 規格試驗評估其難燃性。所得結果示如表 6 及表 7。只要屬 V-0、V-1 或 V-2 級，即表示其難燃性在實用上並無問題。

(黏著性)

在吸液性片材所露出之吸液性樹脂層，以手輥法(23℃)或熱積層法(80℃)黏貼寬度 5cm 之聚丙烯不織布(日本拜林公司)後，用拉伸試驗機(天喜龍、東方科技公司)於 T 剝

離模式測定其接著強度。所得結果示如表 6 及表 7。

(膨潤倍率)

溶解電解質六氟化磷酸鋰於二甲基碳酸酯/丙烯碳酸酯/乙烯碳酸酯之等體積混合溶劑(SP(solvent)mix 值 = 20.2)中使成為 1mol/L 以調製電解液，將吸液性片材在 23℃ 下浸漬於此電解液中，3 小時後自混合溶劑取出，立即擦拭殘留表面之混合溶劑，測定其重量計算膨潤倍率。所得結果示如表 6 及表 7。

(絕緣性)

測定製得吸液性片材之吸液性樹脂層之濕熱處理前後之絕緣電阻值(Ω)。所得結果示如表 6 及表 7。

表 6

成分	實施例 16(重量份)				
	實驗 a	實驗 b	實驗 c	實驗 d	實驗 e
丙烯酸苄酯	70	70	70	70	70
丙烯醯嗎啉	30	30	30	30	30
多官能單體	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
光聚合起始劑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
雙酚 A 雙(二苯基)磷酸酯	70	100	150	200	—
對苯二酚雙(二苯基)磷酸酯	—	—	—	—	100
難燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2
黏著性(kgf/5cm)	0.4	0.6	0.5	0.5	0.7
膨潤倍率(倍)	9	8	6	6	7
絕緣性(Ω) (濕熱處理前)	4×10^{12}	4×10^{12}	3×10^{12}	3×10^{12}	1×10^{10}
絕緣性(Ω) (濕熱處理後)	1×10^{12}	1×10^{12}	1×10^{12}	1×10^{12}	1×10^9

表 7

成分	比較例 4(重量份)			比較例 5 (重量份)
	實驗 f	實驗 g	實驗 h	
丙烯酸苄酯	70	70	70	70
丙烯醯嗎啉	30	30	30	30
多官能單體	0.5	0.5	0.5	0.5
光聚合起始劑	0.5	0.5	0.5	0.5
雙酚 A 雙(二苯基) 磷酸酯	0	50	250	—
多磷酸銨	—	—	—	200
難燃性(UL - 94)	無	無	無	V - 0
黏著性(kgf/5cm)	無	無	0.3	無
膨潤倍率(倍)	9	9	4	—
絕緣性(Ω) (濕熱處理前)	9×10^{13}	9×10^{13}	9×10^{13}	3×10^{14}
絕緣性(Ω) (濕熱處理後)	2×10^{12}	2×10^{12}	2×10^{12}	3×10^{10}

由表 6 之結果，得知實施例 16、實驗 a~d 之吸液性片材，均顯示良好之難燃性與黏著性，其膨潤倍率有 6 倍以上，且絕緣特性優異。又，實驗 e 之吸液性片材，在難燃性、黏著性及膨潤倍率方面，不遜於實驗 a~d 之吸液性片材，甚至黏著性更優異。但絕緣性之水準較低。惟濕熱處理前後之變化少，保存安定性優良。

又，由表 7 之結果，得知比較例 4、實驗 f~h 之吸液性片材，不僅在未添加液狀磷酸酯系難燃劑雙酚 A 雙(二苯基)磷酸酯，甚至添加量過多或過少時，均有不能獲得所期望難燃性之趨勢。又，使用固體多磷酸銨系難燃劑之比較例 5，終究無黏著性，且濕熱處理後絕緣性大幅減低。

實施例 17(在模擬電池組進行電解液吸收試驗)

如圖 4 所示，準備長 7.0cm × 寬 7.9cm × 高 2.3cm 之 ABS 樹脂箱 41，在箱底部以市售接著劑貼附長 6.5cm × 寬 6.5cm × 厚 100 μ m 之實施例 1 之吸液性片材 42，於其上方裝填 3 支鋰電池 43，並在與電池接鄰部位設置玻璃環氧基材 44 當作電路基板。

在 3 支電池 43 之正中間電池之側面部位以電鑽鑽開一孔 h，進行以吸液性片材吸收由該孔漏出之電解液之試驗。將孔 h 開口，放置一晝夜後，觀察電池組內部結果未發現玻璃環氧基板濕潤。又，經孔 h 開口之電池之重量減少量為 2.5g，而吸液性片材之重量增加量為 2.5g，可知漏出之電解液全被吸液性片材所吸收。

產業上可利用性

本發明之吸液性片材具有對非水電解液二次電池單元之非水電解液顯示優異吸液性之吸液性樹脂層。因此，當作非水電解液電池組(尤其是鋰離子非水電解液二次電池組)之電解液吸收構件非常有用。

又，使用液狀磷酸酯系難燃劑於本發明之吸液性片材之吸液性樹脂層時，該吸液性樹脂層對構成非水電解液電池組(尤其是鋰離子非水電解液二次電池組)之非水電解液二次電池單元之非水電解液，顯示優異吸液性與黏著性甚至是優異之難燃性。因此，本發明之吸液性片材當作非水電解液電池組之電解液吸收構件非常有用。

【圖式簡單說明】

(一) 圖式部分

第 1A 圖、第 1B 圖及第 1C 圖各為本發明之吸液性片材之截面圖。

第 2 圖為本發明之非水電解液電池組之透視圖。

第 3 圖為本發明之非水電解液電池組之透視圖。

第 4 圖為在模擬電池組進行電解液吸收試驗之說明圖。

。

(二) 元件代表符號

1	吸液性樹脂層
2	支持體
3	黏著層
21	電池盒
22	配線電路基板
23	非水電解液電池單元
24	金屬導線
25	外部端子
26	吸液性片材
27	吸液性片材
41	ABS 樹脂箱
42	吸液性片材
43	鋰電池

I280677

44	玻璃環氧基板
h	孔

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種吸液性片材，該吸液性片材含有吸液性樹脂層，其對構成非水電解液電池組（尤其是鋰離子非水電解液二次電池組）之非水電解液二次電池單元之非水電解液表現優異吸液性；該吸液性樹脂層，係對於含有單官能單體成分(A)(含有單官能單體(a)，該單官能單體(a)能形成在非水電解液二次電池之非水溶劑中可溶解之均聚物)與多官能單體成分(B)之單體組成物照射紫外線所聚合而成者。

陸、英文發明摘要：

拾、申請專利範圍：

1. 一種吸液性片材，係由吸液性樹脂層所構成，其特徵為：該吸液性樹脂層，係對於含有單官能單體成分(A)(含有單官能單體(a)，該單官能單體(a)能形成在非水電解液二次電池之非水溶劑中可溶解之均聚物)與多官能單體成分(B)之單體組成物照射紫外線所聚合而成者。

2. 如申請專利範圍第1項之吸液性片材，其中該單官能單體(a)之溶解度參數值減去該非水溶劑之溶解度參數值之值為 $-1.0 \sim 8.0$ 。

3. 如申請專利範圍第2項之吸液性片材，其中該非水溶劑之溶解度參數值為 $17 \sim 28$ 。

4. 如申請專利範圍第1項之吸液性片材，其中該非水溶劑，係含有擇自二甲基碳酸酯、丙烯碳酸酯及乙烯碳酸酯中至少1種，且該均聚物，係將該單官能單體(a)100重量份混合紫外線聚合起始劑 $0.1 \sim 5$ 重量份後照射紫外線所聚合而成者。

5. 如申請專利範圍第4項之吸液性片材，其中該均聚物，係將其1重量份在室溫下浸漬於該非水溶劑30重量份中24小時後可溶解於該混合溶劑中者。

6. 如申請專利範圍第1~5項中任一項之吸液性片材，其中該單官能單體(a)，係丙烯酸苄酯、N-乙基-2-吡咯烷酮、鹽亞胺丙烯酸酯、丙烯鹽嗎啉、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸N,N-二甲酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸四氫糠酯或苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯。

7. 如申請專利範圍第 1 項之吸液性片材，其中吸液性樹脂層之交聯密度為 0.0001~0.17。

8. 如申請專利範圍第 1~5 項及第 7 項中任一項之吸液性片材，其中，該吸液性樹脂層係形成於支持體上。

9. 如申請專利範圍第 6 項之吸液性片材，其中該吸液性樹脂層係形成於支持體上。

10. 如申請專利範圍第 8 項之吸液性片材，其中該支持體能夠吸收並保持非水電解液。

11. 如申請專利範圍第 9 項之吸液性片材，其中該支持體能夠吸收並保持非水電解液。

12. 如申請專利範圍第 1 項之吸液性片材，其中該單體組成物係進一步含有液狀磷酸酯系難燃劑。

13. 如申請專利範圍第 12 項之吸液性片材，其中該液狀磷酸酯系難燃劑，係雙酚 A 雙(二苯基)磷酸酯、對苯二酚雙(二苯基)磷酸酯、苯基雙二甲苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、二甲苯基二苯基磷酸酯、間苯二酚雙(二苯基)磷酸酯或 2-乙基己基二苯基磷酸酯。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之吸液性片材，其中該單體組成物，相對於(A)單官能單體成分與(B)多官能單體成分合計 100 重量份，係含有液狀磷酸酯系難燃劑 70~200 重量份。

15. 一種非水電解液電池組，係於電池盒內設置非水電解液電池單元、配線電路基板、以及電解液吸收構件(

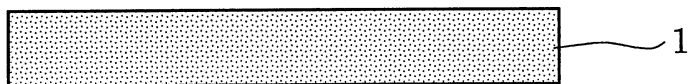
用來在非水電解液電池單元發生電解液漏液時吸收此電解液)而成者；其特徵為：該電解液吸收構件係由申請專利範圍第 1~14 項中任一項之吸液性片材所形成者。

拾壹、圖式：

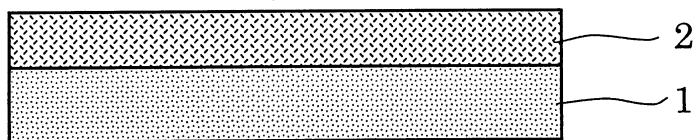
如次頁

92103463

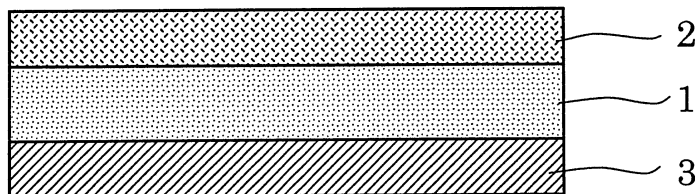
第 1 A 圖



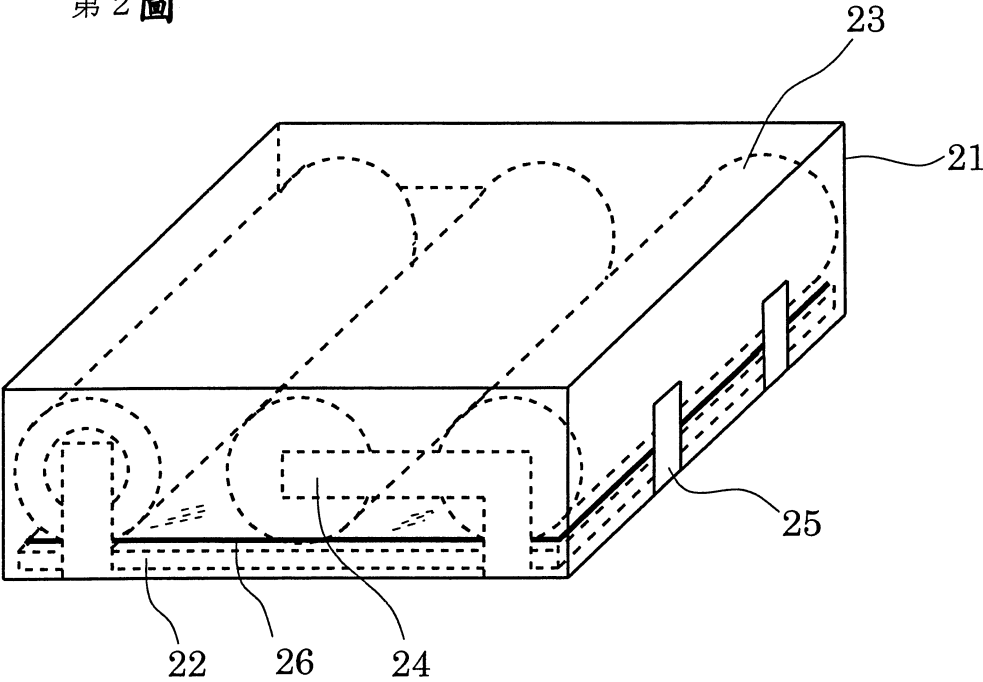
第 1 B 圖



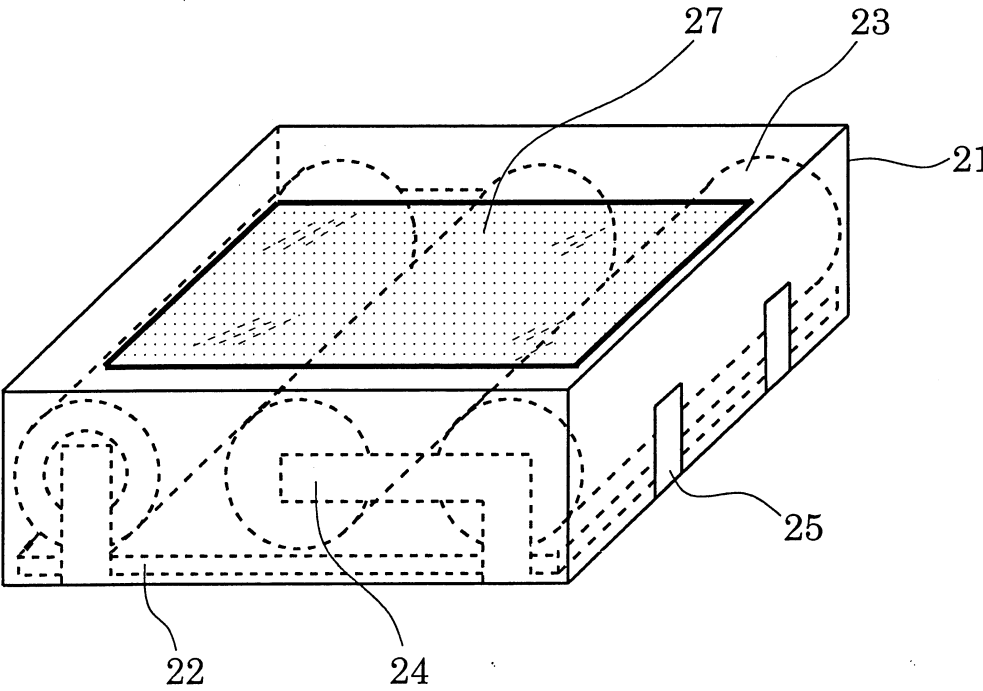
第 1 C 圖



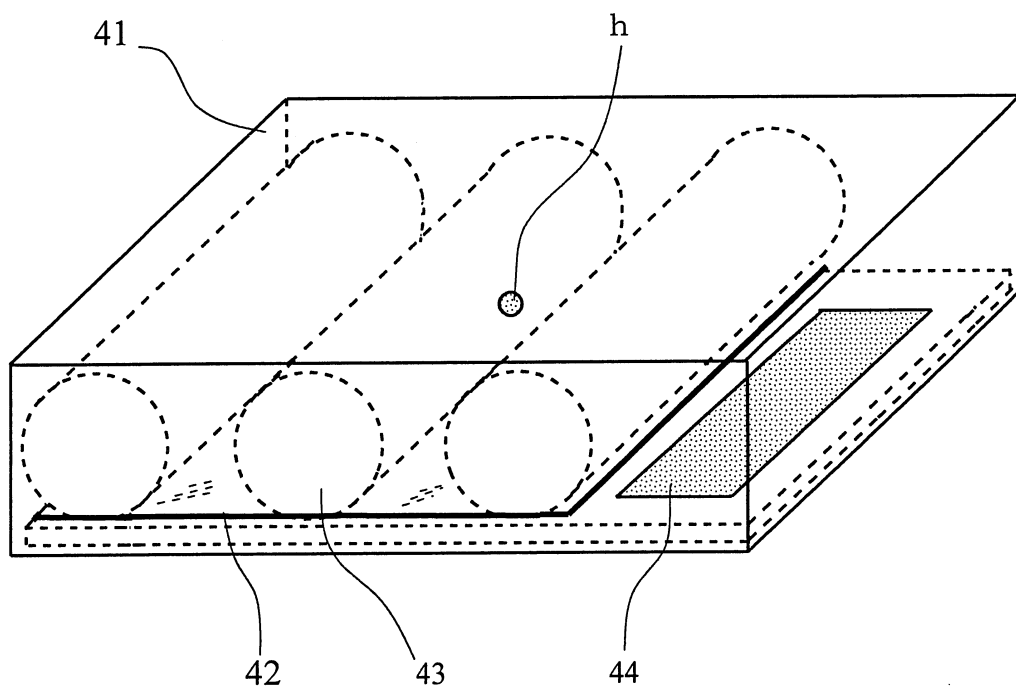
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1A-1C) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|---|--------|
| 1 | 吸液性樹脂層 |
| 2 | 支持體 |
| 3 | 黏著層 |

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93103463

※申請日期：93.2.13

※IPC 分類：H01M10/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

吸液性片材及非水電解液電池組

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

索尼化學&信息部件股份有限公司

代表人：(中文/英文)

月丘 誠一

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區大崎 1 丁目 11-2 門城大崎東塔 8 樓

國 籍：(中文/英文)

日本

參、發明人：(共 4 人)

發明人 1：

姓 名：(中文/英文)

森山 浩伸

住居所地址：(中文/英文)

日本橡木縣鹿沼市五月町 18 索尼化學股份有限公司內

國 籍：(中文/英文)

日本