



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201620196 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：104125730

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 07 日

(51)Int. Cl. : H01M10/48 (2006.01)

(30)優先權：2014/11/20 日本

JP2014-235473

(71)申請人：東洋橡膠工業股份有限公司 (日本) TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：福田武司 FUKUDA, TAKESHI (JP) ; 河合敏晃 KAWAI, TOSHIAKI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 33 頁

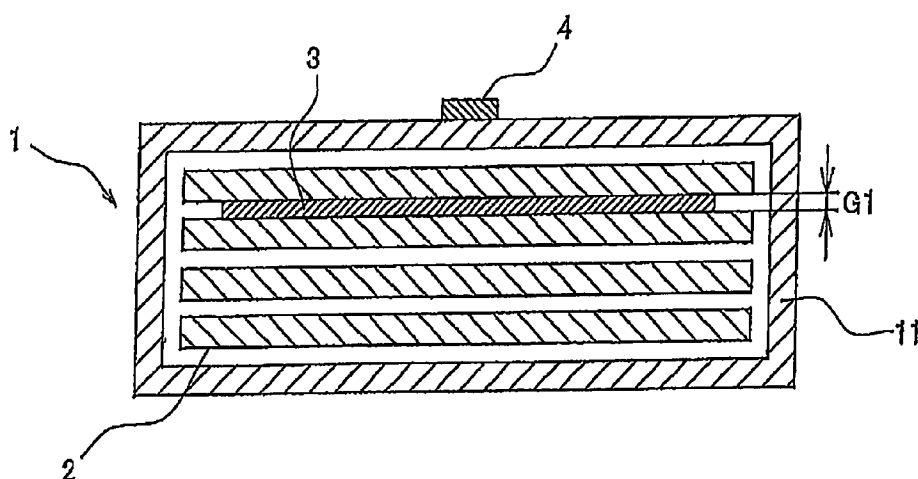
(54)名稱

密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法

(57)摘要

本發明係一種具備高分子基質層及檢測部之密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法，該高分子基質層分散地含有對應於該高分子基質層之變形而對外場賦予變化之填料，檢測部係檢測外場之變化者，該製造方法包括：第 1 步驟，係將填料與高分子基質前驅物混合而製備混合液；第 2 步驟，係將混合液注入具有規定形狀之容器中；第 3 步驟，係藉由將容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化，而製造與容器一體化之上述高分子基質層。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 電池模組

2 . . . 單電池

3 . . . 高分子基質層

4 . . . 檢測部

11 . . . 殼體

G1 . . . 間隙

圖2

201620196

發明摘要

※ 申請案號：104125730.

※ 申請日：104.8.7.

※IPC 分類：H01M 10/48 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法

【中文】

本發明係一種具備高分子基質層及檢測部之密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法，該高分子基質層分散地含有對應於該高分子基質層之變形而對外場賦予變化之填料，檢測部係檢測外場之變化者，該製造方法包括：第1步驟，係將填料與高分子基質前驅物混合而製備混合液；第2步驟，係將混合液注入具有規定形狀之容器中；第3步驟，係藉由將容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化，而製造與容器一體化之上述高分子基質層。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：電池模組

2：單電池

3：高分子基質層

4：檢測部

11：殼體

G1：間隙

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種檢測密閉型二次電池之變形之感應器之製造方法、藉由該製造方法所製造之檢測密閉型二次電池之變形之感應器、安裝有該感應器之密閉型二次電池、及該密閉型二次電池之變形檢測方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，以鋰離子二次電池為代表之密閉型二次電池（以下有時簡稱為「二次電池」）不僅被用作行動電話或筆記型電腦等移動機器用之電源，亦被用作電動汽車或油電混合車等電動車輛用之電源。構成二次電池之單電池（電池單元）具備電極群、及收容該電極群之外裝體，該電極群係於正極與負極於其等之間介隔分隔件（separator）地將正極與負極捲繞或積層而成。一般而言，使用層壓膜或金屬罐作為外裝體，將電極群與電解液一併收容於其內部之密閉空間。

【0003】 二次電池於如上述電動車輛用之電源般需要高電壓之用途中以 1 個單電池、或含有多個單電池之電池模組或電池組（battery pack）之形態使用。對於電池模組，將串聯連接之多個單電池收容於殼體內，例如將 4 個單電池以 2 個並聯 2 個串聯、或 4 個串聯之方式連接。又，電池組中，

除串聯連接之多個電池模組以外，亦將控制器等各種機器收容於殼體內。對於電動車輛用之電源所使用之二次電池，將電池組之殼體形成為適合於車載之形狀。

【0004】 該二次電池存在如下問題：若因過量充電等而導致電解液分解，則單電池隨著由其分解氣體所引起之內壓上升而膨脹，從而二次電池發生變形。於該情形時，若不停止充電電流或放電電流，則會引起著火，最壞結果為導致二次電池之破裂。因此，就將二次電池之破裂防患於未然之方面而言，重要的是以可適時地停止充電電流或放電電流之方式高感度地檢測因單電池之膨脹所導致之二次電池之變形。

【0005】 專利文獻 1 中記載有一種二次電池之監視裝置，其於安全閥之內側空間配置壓力感應器而監測電池內之壓力。於該專利文獻中，監測壓力之壓力感應器之細節不明，一般而言係使用電氣式之壓力感應器，於該情形時自電池內部需要電氣配線，而有密閉度降低之擔憂。

【0006】 又，專利文獻 2 中記載有一種內部壓力檢測系統，係將電阻值連續變化之感壓性導電性橡膠配置於電池殼體之內側而成。但是，對於該專利文獻中所記載之系統，為了檢測電阻變化必須使配線露出至密閉型電池之外側，而有密閉性降低之擔憂。

【0007】 進而，專利文獻 3 中記載有如下電池單元：於層壓式電池中，於熔接部之一部分形成有內部氣壓檢測部，該內部氣壓檢測部不存在層壓膜彼此之內側樹脂層而是金屬層彼此接觸從而成為導通狀態。但是，於該專利文獻中所記載之層壓式電池中，金屬層露出，容易與其他構件接觸而發生短路，並且層壓包裝隨時間經過而剝落，容易發生電池單元之故

障。

【0008】

[專利文獻 1]日本特開 2002-289265 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2001-345123 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2009-245879 號公報

【發明內容】

【0009】 且說，關於二次電池之變形檢測感應器，要求以不壓迫二次電池之容積之方式進行小型化，並且亦必須裝入二次電池內之空閒容積部分等任意形狀。因此，實際情況為市場要求以任意形狀製造特性之穩定性優異的變形檢測感應器。

【0010】 本發明係鑒於上述實際情況而完成者，其目的在於提供一種可於密閉型二次電池內以任意形狀配設且特性之穩定性優異之變形檢測感應器之製造方法及藉由該製造方法所製造之密閉型二次電池之變形檢測感應器、安裝有該感應器之密閉型二次電池、及該密閉型二次電池之變形檢測方法。

【0011】 上述目的可藉由如下所述之本發明而達成。即，本發明係關於一種密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法，其係具備高分子基質層及檢測部之密閉型二次電池之變形檢測感應器的製造方法，其特徵在於：上述高分子基質層分散地含有對應於該高分子基質層之變形而對外場賦予變化之填料，上述檢測部係檢測上述外場之變化者，該製造方法包括：第 1 步驟，其係將上述填料與高分子基質前驅物混合而製備混合液；第 2

步驟，其係將上述混合液注入具有規定形狀之容器中；第 3 步驟，其係藉由將上述容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化，而製造與上述容器一體化之上述高分子基質層。

【0012】 高分子基質層例如被夾於相互鄰接之單電池之間、單電池與收容其之殼體之間而安裝。或者被夾於電池組所含有之電池模組之殼體與其鄰近之電池模組之殼體之間、進而被夾於電池模組之殼體與電池組之殼體之間隙內而安裝。任一情形時高分子基質層均可以壓縮狀態安裝。

【0013】 若因單電池之膨脹而導致二次電池發生變形，則與其對應地高分子基質層會發生變形。檢測部係檢測伴隨該高分子基質層之變形的外場之變化。藉此，可高感度地檢測二次電池之變形。如上述般安裝之高分子基質層成為不壓迫二次電池之容積，而且藉由抑制因振動等所引起之位置偏移而感應器特性穩定者。

【0014】 高分子基質層係至少經過包括如下所述之製造步驟而製造：第 1 步驟，其係將填料與高分子基質前驅物混合而製備混合液；第 2 步驟，其係將混合液注入至具有規定形狀之容器中；第 3 步驟，其係藉由將容器內之高分子基質前驅物加熱使其硬化，而製造與容器一體化之高分子基質層。即，由於在具有規定形狀之容器內製造高分子基質層，故而於本發明之製造方法中，可製造具備「具有與密閉型二次電池內外之配設位置對應之所需形狀」之高分子基質層的密閉型二次電池之變形檢測感應器。

【0015】 於本發明之密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法中，較佳為上述高分子基質層含有作為上述填料之磁性填料，上述檢測部係檢測作為上述外場之磁場的變化者，且上述第 3 步驟於將上述容器內之

上述高分子基質前驅物加熱使其硬化後，包括將上述磁性填料磁化之磁化步驟。根據該構成，可於無配線之情況下檢測伴隨高分子基質層之變形的磁場變化。又，由於可利用感度區域較廣之霍耳元件作為檢測部，故而可製造可於更廣範圍內進行高感度之檢測之變形檢測感應器。

【0016】 於上述密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法中，較佳為上述容器係由密封材料所構成者。如上所述，若密閉型二次電池內之電解液因過量充電等而分解，則有洩漏至電池外等，與變形檢測感應器接觸之情形。於此種情形時，若因變形檢測感應器之高分子基質層被電解液侵入而發生變形、破損等，則有難以精確地檢測二次電池之變形之情形。然而，若於具有規定形狀之密封材料內製造密閉型二次電池之變形檢測感應器所具備之高分子基質層，則可將高分子基質層製造為所需形狀，並且可提高高分子基質層（即變形檢測感應器）之耐電解液性。

【0017】 尤其是於本發明中，安裝有具備高分子基質層及檢測部之變形檢測感應器之密閉型二次電池係具有至少一個單電池者，該單電池具備電極群、及收容電極群之外裝體，該電極群係於正極與負極之間介隔分隔件地將正極與負極捲繞或積層而成，即便於在該單電池內配設有高分子基質層之情形時，若高分子基質層被製造在由密封材料所構成之容器內，由於不會於電解液中膨潤可精確地感測單電池之變形，故而較佳。

【0018】 於上述密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法中，較佳為上述容器之形狀係上表面之長度（a）與下表面之長度（b）相同或長於下表面之長度（b）者，且較佳為 $1 \leq (a) / (b) \leq 2$ 。於將含有高分子基質前驅物之混合液注入具有規定形狀之容器內之情形時，若未在不產生空

氣積存等之情況下將混合液注入至容器內，則會根據該空氣積存之大小如何而於所製造之高分子基質層中產生缺陷，結果有無法充分地發揮感應器功能之情形。然而，藉由將所使用之容器之形狀設為上表面之長度（a）與下表面之長度（b）相同或長於下表面之長度（b）者，尤其是設為 $1 \leq (a) / (b) \leq 2$ ，即便於含有填料及高分子基質前驅物之混合液的黏度相對較高時，亦可於不產生空氣積存等之情況下將混合液注入容器內。結果可製造可有效地發揮感應器功能之密閉型二次電池之變形檢測感應器。

【0019】 本發明之密閉型二次電池之變形檢測感應器係藉由上述製造方法而製造者。該密閉型二次電池之變形檢測感應器可於密閉型二次電池內以任意形狀配設。

【0020】 本發明之密閉型二次電池係安裝有上述變形檢測感應器者，其形態可為單一之電池模組，亦可為含有多個電池模組之電池組。於該密閉型二次電池中，利用變形檢測感應器而高感度地檢測因單電池之膨脹所導致之變形。雖然如此，但二次電池之容積不受變形檢測感應器之壓迫，而成為其感應器特性穩定者。

【0021】 本發明之密閉型二次電池之變形檢測方法，該密閉型二次電池係下述者：於上述密閉型二次電池內部或以與上述密閉型二次電池接觸之方式安裝高分子基質層，上述高分子基質層分散地含有對應於該高分子基質層之變形而對外場賦予變化之填料，且係至少經過以下步驟而製造：第 1 步驟，其係將上述填料與高分子基質前驅物混合而製備混合液；第 2 步驟，其係將上述混合液注入具有規定形狀之容器中；第 3 步驟，其係藉由將上述容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化，而製造與上述容

器一體化之上述高分子基質層；該檢測方法係檢測伴隨上述高分子基質層之變形的上述外場之變化，基於其而檢測上述密閉型二次電池、上述電池模組及／或上述電池組之變形。尤其是關於高分子基質層，較佳為含有作為上述填料之磁性填料，且上述第 3 步驟係於將上述容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化後，包括將上述磁性填料磁化之磁化步驟者。

【0022】 高分子基質層係安裝於密閉型二次電池內部；或者以與密閉型二次電池接觸之方式，例如安裝於密閉型二次電池所具有之間隙內。若因單電池之膨脹而導致二次電池發生變形，則與此相應地高分子基質層會發生變形，藉由檢測伴隨該高分子基質層之變形的上述外場之變化，可高感度地檢測二次電池之變形。尤其是於本發明中，由於製造與容器一體化之高分子基質層，故而可檢測具有各種形狀之密閉型二次電池之變形。為了進一步提高該功能，較佳為上述高分子基質層含有作為上述填料之磁性填料，且上述檢測部係檢測作為上述外場之磁場的變化者。

【圖式簡單說明】

【0023】 圖 1 係示意性地表示電池模組之一例的立體圖。

圖 2 係示意性地表示沿圖 1 之 A-A 箭頭方向觀察之剖面的剖面圖。

圖 3 係表示高分子基質層之貼附部位之另一例的剖面圖。

圖 4 係表示與容器一體化之高分子基質層之一例的剖面圖。

【實施方式】

【0024】 以下，對本發明之實施形態進行說明。

【0025】 圖 1、2 所示之電池模組 1 於其殼體 11 之內部具有多個單電池 2。於本實施形態中，4 個單電池 2 係串聯（例如 2 個並聯 2 個串聯、或 4 個串聯）連接。雖未詳細地圖示，但單電池 2 具備：於正極與負極之間介隔分隔件地將正極與負極捲繞或積層而成之電極群、及收容該電極群之外裝體。於外裝體之內部之密閉空間，一併收容有電極群與電解液。單電池 2 之外裝體係使用鋁層壓箔等層壓膜，亦可代之以使用圓筒型或方型之金屬罐。

【0026】 該電池模組 1 係可用作電動車輛用之電源之鋰離子二次電池，以電池組之形態搭載於車輛。於電池組中，串聯連接之多個電池模組 1 係與控制器等各種機器一併收容於殼體內。電池組之殼體係形成為適合於車載之形狀、例如與車輛之車底形狀相適應之形狀。再者，於本發明中，密閉型二次電池並不限定於鋰離子電池等非水系電解液二次電池，亦可為鎳氫電池等水系電解液二次電池。

【0027】 如圖 2 所示，對密閉型二次電池安裝變形檢測感應器，該變形檢測感應器具備高分子基質層 3 及檢測部 4。檢測部 4 被貼附於單電池 2 之表面（外裝體之外表面），貼附其時視需要使用接著劑或接著帶。高分子基質層 3 係於具有規定形狀之容器內形成為例如片狀，且配置於二次電池中之間隙內、例如相互鄰接之單電池 2 之間隙內、或如圖 3 之單電池 2 與收容其之殼體 11 之間。亦可將高分子基質層 3 彎折並貼附於單電池 2 或殼體 11 之角部。

【0028】 高分子基質層 3 分散地含有對應於該高分子基質層 3 之變形而對外場賦予變化之填料。檢測部 4 係檢測該外場之變化。檢測部 4 係以

可檢測外場之變化之程度與高分子基質層 3 分隔地配置，較佳為貼附於不易受到單電池 2 之膨脹之影響的相對牢固之部位。於本實施形態中，於殼體 11 之外表面貼附有檢測部 4，但並不限定於此，亦可於殼體 11 之內表面或電池組之殼體上貼附檢測部 4。該等殼體例如係由金屬或塑膠所形成，亦有電池模組之殼體係使用層壓膜之情形。

【0029】 圖 2 所示之高分子基質層 3 被夾於間隙內且以壓縮狀態安裝。該高分子基質層 3 之非壓縮狀態下之厚度大於欲配置其之間隙 G1，高分子基質層 3 於厚度方向上被壓縮。又，圖 3 所示之高分子基質層 3 亦被夾於間隙內且以壓縮狀態安裝，於該例中被夾於單電池 2 與殼體 11 之間隙內，以壓縮狀態安裝。該高分子基質層 3 之非壓縮狀態下之厚度大於欲配置其之間隙 G2，該高分子基質層 3 亦於厚度方向上被壓縮。

【0030】 若單電池 2 膨脹，則與此相應地高分子基質層 3 會發生變形，利用檢測部 4 檢測伴隨該高分子基質層 3 之變形的變化的外場之變化。自檢測部 4 輸出之檢測訊號被發送至未圖示之控制裝置，於利用檢測部 4 檢測到設定值以上之外場之變化時，與該控制裝置連接之未圖示之切換電路會阻斷通電，而停止充電電流或放電電流。如此，高感度地檢測因單電池 2 之膨脹所導致之二次電池之變形，而將二次電池之破裂防患於未然。該變形檢測感應器不壓迫二次電池之容積，藉由抑制位置偏移而感應器特性穩定。

【0031】 於圖 2、3 之例中，分別表示高分子基質層 3 與檢測部 4 各 1 個，但亦可根據二次電池之形狀或大小等各條件而使用多個其等。此時，可併存如圖 2 般安裝之高分子基質層 3、及如圖 3 般安裝之高分子基質層 3。

進而，亦可將多個高分子基質層 3 貼附於相同之單電池 2，或者以藉由多個檢測部 4 檢測相同高分子基質層 3 之變形所伴隨的外場之變化之方式構成。

【0032】 於本實施形態中，高分子基質層 3 含有作為上述填料之磁性填料，檢測部 4 係檢測作為上述外場之磁場的變化、即磁通密度變化量。於該情形時，高分子基質層 3 較佳為由彈性體成分所構成之基質中分散磁性填料而成之磁性彈性體層。

【0033】 作為磁性填料，可列舉：稀土系、鐵系、鈷系、鎳系、氧化物系等，較佳為獲得更高磁力之稀土系。磁性填料之形狀並無特別限定，可為球狀、扁平狀、針狀、柱狀及不定形之任一者。磁性填料之平均粒徑較佳為 $0.02 \sim 500 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1 \sim 400 \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$ 。若平均粒徑小於 $0.02 \mu\text{m}$ ，則有磁性填料之磁特性降低之傾向，若平均粒徑超過 $500 \mu\text{m}$ ，則有磁性彈性體層之機械特性降低而變脆之傾向。

【0034】 本發明之密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法之特徵在於：高分子基質層係經過包括以下步驟之製造步驟而製造：第 1 步驟，其係將填料與高分子基質前驅物混合而製備混合液；第 2 步驟，其係將混合液注入具有規定形狀之容器中；第 3 步驟，其係藉由將容器內之高分子基質前驅物加熱使其硬化，而製造與容器一體化之高分子基質層。

【0035】 作為高分子基質，例如可使用彈性體成分，作為彈性體成分，可使用任意者。作為彈性體成分，可使用熱塑性彈性體、熱硬化性彈性體或其等之混合物。作為熱塑性彈性體，例如可列舉：苯乙烯系熱塑性彈性體、聚烯烴系熱塑性彈性體、聚胺酯（polyurethane）系熱塑性彈性體、聚酯系熱塑性彈性體、聚醯胺系熱塑性彈性體、聚丁二烯系熱塑性彈性體、

聚異戊二烯系熱塑性彈性體、氟橡膠系熱塑性彈性體等。又，作為熱硬化性彈性體，例如可列舉：聚異戊二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚氯丁二烯橡膠、腈橡膠、乙烯-丙烯橡膠等二烯系合成橡膠、乙烯-丙烯橡膠、丁基橡膠、丙烯酸橡膠、聚胺酯橡膠、氟橡膠、聚矽氧橡膠、表氯醇橡膠等非二烯系合成橡膠、及天然橡膠等。其中，較佳為熱硬化性彈性體，其原因在於：可抑制電池之發熱或超負荷所伴隨之磁性彈性體之老化。進而較佳為聚胺酯橡膠（亦稱為聚胺酯彈性體）或聚矽氧橡膠（亦稱為聚矽氧彈性體）。

【0036】 聚胺酯彈性體可藉由使含活性氫之化合物與異氰酸酯成分進行反應而獲得。於使用聚胺酯彈性體作為彈性體成分之情形時，將含活性氫之化合物與磁性填料混合，並於其中混合異氰酸酯成分而獲得混合液。又，亦可藉由將磁性填料與異氰酸酯成分混合，並混合含活性氫之化合物而獲得混合液。任一方法均將磁性填料與含有含活性氫之化合物及異氰酸酯成分之高分子基質前驅物進行混合而製備混合液（第1步驟）。於使用聚矽氧彈性體作為彈性體成分之情形時，可於聚矽氧彈性體之前驅物中加入磁性填料並進行混合而製備混合液。再者，視需要亦可添加溶劑。

【0037】 作為可用於聚胺酯彈性體之異氰酸酯成分，可使用於聚胺酯之領域中公知之化合物。例如可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、2,2'-二苯甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、間苯二異氰酸酯、對苯二甲基二異氰酸酯（p-xylylene diisocyanate）、間苯二甲基二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯、二異氰酸乙二酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,6-

六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、降莖烷二異氰酸酯等脂環式二異氰酸酯。該等可使用 1 種，亦可混合 2 種以上而使用。又，異氰酸酯成分亦可為胺酯改質、脲基甲酸酯改質、縮二脲改質、及異氰尿酸酯改質等改質化者。較佳之異氰酸酯成分為 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯，更佳為 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯。

【0038】 於本發明中，作為含活性氫之化合物，可使用於聚胺酯之領域中公知之化合物。例如可列舉：以聚四亞甲基二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、環氧丙烷與環氧乙烷之共聚物等為代表之聚醚多元醇；以聚己二酸丁二酯、聚己二酸乙二酯、3-甲基-1,5-戊烷己二酸酯為代表之聚酯多元醇；聚己內酯多元醇、聚己內酯之類的聚酯二醇與碳酸伸烷酯之反應物等所例示之聚酯聚碳酸酯多元醇；使碳酸乙二酯與多元醇反應繼而使所獲得之反應混合物與有機二羧酸反應而獲得之聚酯聚碳酸酯多元醇；藉由多羥基化合物與碳酸芳基酯之酯交換反應而獲得之聚碳酸酯多元醇等高分子量多元醇。該等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0039】 作為含活性氫之化合物，除上述高分子量多元醇成分以外，亦可使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯、三羥甲基丙烷、甘油、1,2,6-己三醇、新戊四醇、四羥甲基環己烷、甲基葡萄糖苷、山梨糖醇、甘露糖醇、半乳糖醇、蔗糖、2,2,6,6-四(羥基甲基)環己醇、及三乙醇胺等低分子量多元醇成分；乙二胺、甲苯二

胺、二苯甲烷二胺、二乙三胺等低分子量多胺成分。該等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。進而，亦可混合 4,4'-亞甲基雙(鄰氯苯胺) (MOCA)、2,6-二氯對苯二胺、4,4'-亞甲基雙(2,3-二氯苯胺)、3,5-雙(甲硫基)-2,4-甲苯二胺、3,5-雙(甲硫基)-2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、1,3-丙二醇二(對胺基苯甲酸酯)、聚氧化四亞甲二(對胺基苯甲酸酯)、1,2-雙(2-胺基苯硫基)乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯甲烷、N,N'-二第二丁基-4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二異丙基-5,5'-二甲基二苯甲烷、4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四乙基二苯甲烷、4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四異丙基二苯甲烷、間苯二甲胺、N,N'-二第二丁基對苯二胺、間苯二胺、及對苯二甲胺等所例示之聚胺類。較佳之含活性氫之化合物為聚四亞甲基二醇、聚丙二醇、環氧丙烷與環氧乙烷之共聚物、3-甲基-1,5-戊烷己二酸酯，更佳為聚丙二醇、環氧丙烷與環氧乙烷之共聚物。

【0040】 於使用聚胺酯彈性體之情形時，其 NCO 指數較佳為 0.3～1.2，更佳為 0.35～1.1，進而較佳為 0.4～1.05。若 NCO 指數小於 0.3，則有磁性彈性體之硬化變得不充分之傾向，若 NCO 指數大於 1.2，則有彈性模數變高，而感應器感度降低之傾向。

【0041】 關於磁性彈性體中之磁性填料之量，相對於彈性體成分 100 重量份，較佳為 1～2000 重量份，更佳為 5～1500 重量份。若其少於 1 重量份，則有難以檢測出磁場之變化之傾向，若超過 2000 重量份，則有磁性彈性體本身變脆之情形。

【0042】 檢測磁場之變化之檢測部 4 例如可使用磁阻元件、霍耳元

件、電感器、MI 元件、磁通閘門感應器（flux gate sensor）等。作為磁阻元件，可列舉：半導體化合物磁阻元件、異向性磁阻元件（AMR）、巨磁阻元件（GMR）、穿隧磁阻元件（TMR）。其中，較佳為霍耳元件，其原因在於：作為於廣範圍內具有較高之感度之檢測部 4 而有用。

【0043】 繼第 1 步驟後，將第 1 步驟中所獲得之混合液注入具有規定形狀之容器中（第 2 步驟）。此時，可將容器內利用混合溶液完全填充，而最終容器內完全由高分子基質層所構成，亦可不將容器內利用混合溶液完全填充，而最終容器內由高分子基質層及空隙層所構成。以下，對第 1 步驟中所獲得之混合液為將磁性填料與含有含活性氫之化合物及異氰酸酯成分之高分子基質前驅物進行混合而獲得之混合液、且容器為由密封材料所構成之例進行說明。若於具有規定形狀之密封材料內製造密閉型二次電池之變形檢測感應器所具備之高分子基質層，則可將高分子基質層製造為所需形狀，並且可提高高分子基質層（即變形檢測感應器）之耐電解液性，故而較佳。

【0044】 作為密封材料，可使用熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂或其等之混合物。作為熱塑性樹脂，例如可列舉：苯乙烯系熱塑性彈性體、聚烯烴系熱塑性彈性體、聚胺酯系熱塑性彈性體、聚酯系熱塑性彈性體、聚醯胺系熱塑性彈性體、聚丁二烯系熱塑性彈性體、聚異戊二烯系熱塑性彈性體、氟系熱塑性彈性體、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、聚二氯亞乙烯、氯化聚乙烯、氟樹脂、聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚苯乙烯、聚丁二烯等。又，作為熱硬化性樹脂，例如可列舉：聚異戊二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、苯乙

烯-丁二烯橡膠、聚氯丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠等二烯系合成橡膠、
 乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯橡膠、丁基橡膠、丙烯酸橡膠、聚胺酯橡
 膠、氟橡膠、聚矽氧橡膠、表氯醇橡膠等非二烯系橡膠、天然橡膠、聚胺
 酯樹脂、聚矽氧樹脂、環氧樹脂等。於使用上述熱塑性樹脂、熱硬化性樹
 脂或其等之混合物作為密封材料之情形時，例如可適宜地使用膜狀者。該
 等膜可進行積層，又，亦可為包含金屬蒸鍍膜之膜，該金屬蒸鍍膜為鋁箔
 等金屬箔或於上述膜上蒸鍍金屬而成。

【0045】 容器可根據所配設之密閉型二次電池而採用任意形狀，例如
 如圖 4 所示，較佳為上表面之長度（a）與下表面之長度（b）相同或長於下
 表面之長度（b）者。於圖 4 所示之例中，容器 5 具有以剖面觀察上表面之
 長度（a）與下表面之長度（b）相同或長於下表面之長度（b）之形狀，更
 佳為具有成為 $1 \leq (a) / (b) \leq 2$ 之形狀。

【0046】 於圖 4 所示之例中，於第 2 步驟中將混合液注入容器 5 中，
 於其後之第 3 步驟中將容器 5 內之高分子基質前驅物（聚胺酯彈性體前驅
 物）加熱使其硬化，藉此製造與容器 5 一體化之高分子基質層 3。並且，於
 高分子基質層 3 係由含有磁性填料之聚胺酯彈性體所構成之情形時，第 3
 步驟於將容器 5 內之聚胺酯彈性體前驅物加熱使其硬化後，包括將磁性填
 料磁化之磁化步驟。再者，於第 2 步驟中將混合液注入容器 5 內後，可於
 使高分子基質前驅物硬化前利用與容器 5 相同之素材、例如密封材料將容
 器 5 之開口部密封，亦可於使高分子基質前驅物硬化後將容器 5 之開口部
 密封。又，於高分子基質層係由含有磁性填料之聚胺酯彈性體所構成之情
 形時，將容器 5 之開口部密封之時機可為將磁性填料磁化前亦可為將磁性

填料磁化後。

【0047】 磁性填料之磁化方法並無特別限定，可使用通常所使用之磁化裝置、例如電子磁氣工業股份有限公司製造之「ES-10100-15SH」、玉川製作所股份有限公司製造之「TM-YS4E」等進行。通常施加具有 1~8 T 之磁場。

【0048】 高分子基質層 3 之厚度較佳為 100~3000 μm ，更佳為 150~2000 μm ，進而較佳為 200~1500 μm 。若上述厚度小於 100 μm ，則有於添加所需量之填料時變脆而操作性變差之傾向。另一方面，若上述厚度大於 3000 μm ，則有如下情形：當配置於如上所述之間隙內時高分子基質層 3 被過度壓縮而不易變形，感應器感度降低。

【0049】 再者，高分子基質層中之磁性填料可均勻地分散，亦可不均分佈。關於填料之不均分佈，可使用如下方法：在對彈性體成分導入填料後，於室溫或規定之溫度下靜置，利用該填料之重量使其自然沈澱，可藉由改變靜置溫度或時間而調整填料不均分佈率。亦可使用離心力或磁力之類的物理力，使填料不均分佈。於不均分佈之情形時，於 1 層高分子基質層中，填料濃度較高之區域之填料不均分佈率較佳為超過 50，更佳為 55 以上，進而較佳為 60 以上。於該情形時，填料濃度較低之區域之填料不均分佈率成為未達 50。填料濃度較高之區域之填料不均分佈率最大為 100，填料濃度較低之區域之填料不均分佈率最小為 0。又，亦可將高分子基質層例如以如下者構成：由以 2 片積層構造構成之高分子基質層，於該情形時，可將填料濃度較高之高分子基質層與填料濃度較低之高分子基質層積層，亦可將不含有填料之高分子基質層與含有填料之高分子基質層積層。另一方

面，於積層 2 片高分子基質層之情形時，將積層體整體之填料不均分佈率設為 100 時，填料濃度較高之區域之填料不均分佈率之較佳範圍為 60～100。無論於 1 層高分子基質層中使填料不均分佈之情形，或為填料不均分佈之積層高分子基質層，以填料濃度較高之區域與含有檢測變形之單電池之密閉型二次電池接觸之方式配設均可提高檢測感度，故而較佳。

【0050】 填料不均分佈率係藉由以下方法而測定。即，使用掃描型電子顯微鏡-能量分散型 X 射線分析裝置 (SEM-EDS)，以 60 倍觀察高分子基質層之剖面。對於該剖面之厚度方向整體之區域、及將該剖面於厚度方向上四等分而成之 4 個區域，分別藉由元素分析求出填料固有之金屬元素（若為本實施形態之磁性填料，則例如為 Fe 元素）之存在量。對於該存在量，算出一側區域相對於厚度方向整體之區域之比率，將其設為一側區域之填料不均分佈率。另一側區域之填料不均分佈率亦與其同樣地算出。

【0051】 高分子基質層 3 可為不含有氣泡之未發泡體，就提高穩定性或感應器感度之觀點而言，進而就輕量化之觀點而言，亦可為含有氣泡之發泡體。該發泡體可使用一般之樹脂發泡體，若考慮壓縮永久變形等特性，則較佳為使用熱硬化性樹脂發泡體。作為熱硬化性樹脂發泡體，可列舉聚胺酯樹脂發泡體、聚矽氧樹脂發泡體等，其中，較佳為聚胺酯樹脂發泡體。聚胺酯樹脂發泡體可使用上述異氰酸酯成分或含活性氫之化合物。

【0052】 作為用於聚胺酯樹脂發泡體之觸媒，可無限定地使用公知之觸媒，可使用三乙二胺（1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷）、N,N,N',N'-四甲基己二胺、雙(2-二甲胺基乙基)醚等三級胺觸媒、辛酸錫、辛酸鉛、辛酸鋅、辛酸鈹等金屬觸媒。該等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0053】 作為上述觸媒之市售品，可列舉：Tosoh 公司製造之「TEDA-L33」、Momentum Performance Materials 公司製造之「NIAX CATALYST A1」、花王公司製造之「KAOLIZER NO.1」、「KAOLIZER NO.30P」、Air Products 公司製造之「DABCO T-9」、東榮化工公司製造之「BTT-24」、日本化學產業公司製造之「PUCAT 25」等。

【0054】 作為用於聚胺酯樹脂發泡體之泡沫穩定劑，例如可使用聚矽氧系泡沫穩定劑、氟系泡沫穩定劑等用於通常之聚胺酯樹脂發泡體之製造者。用作上述聚矽氧系泡沫穩定劑或氟系泡沫穩定劑之聚矽氧系界面活性劑或氟系界面活性劑係於分子內存在可溶於聚胺酯系之部分、及不溶之部分，上述不溶之部分使聚胺酯系材料均勻地分散，而降低聚胺酯系之表面張力，藉此容易產生氣泡且使該氣泡不易破裂，當然，若過度降低上述表面張力，則變得不易產生氣泡。於本發明之樹脂發泡體中，例如於使用上述聚矽氧系界面活性劑之情形時，可藉由作為上述不溶部分之二甲基聚矽氧烷結構，而減小氣泡直徑，或增多氣泡數量。

【0055】 作為上述聚矽氧系泡沫穩定劑之市售品，例如可列舉：Dow Corning Toray 公司製造之「SF-2962」、「SRX 274DL」、「SF-2965」、「SF-2904」、「SF-2908」、「SF-2904」、「L5340」、Evonik Degussa 公司製造之「Tegostab^R B8017、B-8465、B-8443」等。又，作為上述氟系泡沫穩定劑之市售品，例如可列舉：3M 公司製造之「FC430」、「FC4430」、大日本油墨化學工業公司製造之「FC142D」、「F552」、「F554」、「F558」、「F561」、「R41」等。

【0056】 關於上述泡沫穩定劑之摻含量，相對於樹脂成分 100 質量份，較佳為 1~15 質量份，更佳為 2~12 質量份。若泡沫穩定劑之摻含量未

達 1 質量份，則發泡不充分，若超過 15 質量份，則有滲出之可能性。

【0057】 形成高分子基質層 3 之發泡體之氣泡含有率較佳為 20～80 體積%。若氣泡含有率為 20 體積%以上，則高分子基質層 3 柔軟而容易變形，可良好地提高感應器感度。又，若氣泡含有率為 80 體積%以下，則抑制高分子基質層 3 之脆化，而提高操作性或穩定性。氣泡含有率係依據 JIS Z-8807-1976 進行比重測定，根據該值及未發泡體之比重之值而算出。

【0058】 形成高分子基質層 3 之發泡體之平均氣泡直徑較佳為 50～300 μm 。又，該發泡體之平均開口直徑較佳為 15～100 μm 。若平均氣泡直徑未達 50 μm 或平均開口直徑未達 15 μm ，則有因泡沫穩定劑量之增大而導致感應器特性之穩定性變差之傾向。又，若平均氣泡直徑超過 300 μm 或平均開口直徑超過 100 μm ，則有與作為檢測對象之單電池等之接觸面積減少，而穩定性降低之傾向。平均氣泡直徑及平均開口直徑係利用 SEM 以 60 倍之倍率觀察高分子基質層之剖面，對於所獲得之圖像使用圖像解析軟體測定存在於上述剖面之任意範圍內之全部氣泡之氣泡直徑、及全部連續氣泡之開口直徑，並根據其平均值而算出。

【0059】 形成高分子基質層 3 之發泡體之獨立氣泡率較佳為 5～70%。藉此，可確保高分子基質層 3 之易壓縮性，並且發揮出優異之穩定性。又，填料相對於形成高分子基質層 3 之發泡體之體積分率較佳為 1～30 體積%。

【0060】 上述聚胺酯樹脂發泡體除了含有磁性填料以外，可藉由通常之聚胺酯樹脂發泡體之製造方法而製造。該含有磁性填料之聚胺酯樹脂發泡體之製造方法例如包括以下之步驟 (i)～(v)。

(i) 由聚異氰酸酯成分及活性氫成分形成含異氰酸酯基之胺酯預聚物的步驟

(ii) 將該含異氰酸酯基之胺酯預聚物、泡沫穩定劑、觸媒及磁性填料進行混合、預攪拌，並於非反應性氣體環境下以引入氣泡之方式進行激烈攪拌的一次攪拌步驟

(iii) 進而添加活性氫成分並進行二次攪拌，而製備含有磁性填料之氣泡分散胺酯組成物的步驟（第 1 步驟）

(iv) 將該氣泡分散胺酯組成物注入具有規定形狀之容器內的步驟（第 2 步驟）

(v) 藉由將容器內之氣泡分散胺酯組成物加熱使其硬化，而製造含有磁性填料且與容器一體化之胺酯樹脂發泡體的步驟（第 3 步驟）

【0061】 作為聚胺酯樹脂發泡體之製造方法，已知有使用水等反應型發泡劑之化學發泡法，較佳為使用如上述步驟 (ii)、(iii) 之機械發泡法，即，將含有含異氰酸酯基之胺酯預聚物、泡沫穩定劑、觸媒及磁性填料之混合物與活性氫成分於非反應性氣體環境下進行機械攪拌。根據機械發泡法，與化學發泡法相比成形操作更簡便，不使用水作為發泡劑，因此可獲得具有微細氣泡之強韌且回彈性（復原性）等優異之成形體。

【0062】 首先，如上述步驟 (i) 般，由聚異氰酸酯成分及活性氫成分形成含異氰酸酯基之胺酯預聚物，如上述一次攪拌步驟 (ii) 般，將含異氰酸酯基之胺酯預聚物、泡沫穩定劑、觸媒及磁性填料進行混合、預攪拌，並於非反應性氣體環境下以引入氣泡之方式進行激烈攪拌，如上述二次攪拌步驟 (iii) 般，進而添加該活性氫成分並進行激烈攪拌，而製備含有磁性

填料之氣泡分散胺酯組成物。如上述步驟(i)～(v)般，對於含有聚異氰酸酯成分、活性氫成分及觸媒之聚胺酯樹脂發泡體，預先形成含異氰酸酯基之胺酯預聚物後形成聚胺酯樹脂發泡體，該方法對於從業者而言為公知，製造條件可根據摻合材料而適當選擇。

【0063】 作為上述步驟(i)之形成條件，首先，聚異氰酸酯成分及活性氫成分之摻合比率係以聚異氰酸酯成分中之異氰酸酯基與活性氫成分中之活性氫基之比（異氰酸酯基／活性氫基）成為1.5～5、較佳為1.7～2.3之方式選擇。又，反應溫度較佳為60～120℃，反應時間較佳為3～8小時。進而，可使用先前公知之胺酯化觸媒、有機觸媒，例如由東榮化工股份有限公司以商品名「BTT-24」所市售之辛酸鉛、Tosoh 股份有限公司製造之「TEDA-L33」、Momentum Performance Materials 公司製造之「NIAX CATALYST A1」、花王股份有限公司製造之「KAOLIZER NO.1」、「Air Products 公司製造之「DABCO T-9」等。作為上述步驟(i)中所使用之裝置，只要為可於如上所述之條件下將上述材料攪拌混合並使之反應者則可使用，可使用用於通常之聚胺酯之製造者。

【0064】 作為進行上述步驟(ii)之一次攪拌之方法，可列舉使用可將液狀樹脂與填料混合之一般混合機的方法，例如可列舉：均質機、分散攪拌機、行星式混合機等。

【0065】 於上述步驟(ii)中，將泡沫穩定劑添加至含異氰酸酯基之胺酯預聚物側並進行攪拌（一次攪拌），於上述步驟(iii)中，進而添加上述活性氫成分並進行二次攪拌，藉此引入至反應體系統內之氣泡不易逃逸，可進行有效率之發泡，故而較佳。

【0066】 作為上述步驟(ii)中之非反應性氣體，較佳為並非可燃性者，具體而言，可例示氮氣、氧氣、二氧化碳、氦氣、氬氣等稀有氣體、該等之混合氣體，最佳為使用進行乾燥而去除水分之空氣。又，關於上述一次攪拌及二次攪拌、尤其是一次攪拌之條件，亦可使用利用通常之機械發泡法製造胺酯發泡體時之條件，而無特別限定，使用攪拌葉片或具備攪拌葉片之混合機，以轉數 1000~10000 rpm 激烈攪拌 1~30 分鐘。作為此種裝置，例如可列舉：均質機、分散攪拌機、機械泡沫發泡機等。

【0067】 於上述步驟(v)中，硬化條件並無特別限定，較佳為 60~200°C 且 10 分鐘~24 小時，若硬化溫度過高，則上述樹脂發泡體發生熱劣化而機械強度變差，若硬化溫度過低，則會產生上述樹脂發泡體之硬化不良。又，若硬化時間過長，則上述樹脂發泡體發生熱劣化而機械強度變差，若硬化時間過短，則會產生上述樹脂發泡體之硬化不良。

【0068】 本發明不受上述實施形態之任何限定，可於不脫離本發明之主旨之範圍內進行各種改良變更。

【0069】 於上述實施形態中，揭示了高分子基質層 3 被夾於相互鄰接之單電池 2 之間隙內之例(參照圖 2)、及被夾於單電池 2 與殼體 11 之間隙內之例(參照圖 3)，但並不限定於此。例如亦可將高分子基質層夾於電池組所含之電池模組之殼體與其鄰近之電池模組之殼體之間、即相互鄰接之電池模組之殼體之間隙內，尤其於層壓膜型之電池模組中為佳。或者亦可將高分子基質層夾於電池模組之殼體與電池組之殼體之間隙內。進而，高分子基質層亦可配設於單電池內，例如亦可以夾於正極與分隔件之間、負極與分隔件之間、或正極與外裝體之間、負極與外裝體之間、進而分隔件

與外裝體之間之方式配設，尤其當用作將正極／分隔件／負極捲繞而構成之圓筒型或方型之單電池用之變形檢測感應器時為佳。

【0070】 於上述實施形態中，揭示了利用磁場之變化之例，但亦可為利用電場等其他外場之變化之構成。例如考慮如下構成：高分子基質層含有金屬粒子、碳黑、奈米碳管等導電性填料作為填料，檢測部係檢測作為外場之電場的變化（電阻或介電常數之變化）。

[實施例]

【0071】 以下，對本發明之實施例進行說明，但本發明並不限定於此。

【0072】 成為高分子基質層之磁性聚胺酯彈性體之製造係使用以下原料。

TDI-80：甲苯二異氰酸酯（三井化學公司製造，2,4-體＝80%，Cosmonate T-80）

多元醇 A：以甘油作為起始劑，加成環氧丙烷而成之聚氧丙二醇，OHV56，官能基數 3（旭硝子公司製造，EX-3030）

鈹系填料：MQP-14-12（平均粒徑：50 μ m，Molycorp Magnequench 公司製造）

辛酸鈹：PUCAT 25（日本化學產業公司製造）

【0073】 又，預聚物係使用表 1 所示之預聚物 A。

【0074】 [表 1]

			A
預聚物	TDI-80	NCO%=48.3%	14.8
	多元醇 A	OHV = 56	85.2
	NCO%		3.58

【0075】 實施例 1

於反應容器加入多元醇 A（以甘油作為起始劑，加成環氧丙烷而成之聚氧丙二醇，羟值 56，官能基數 3，旭硝子公司製造，Exenol 3030）85.2 重量份，一面攪拌一面進行 1 小時減壓脫水。其後，將反應容器內進行氮氣置換。繼而，於反應容器添加甲苯二異氰酸酯（三井化學公司製造，2,4 體 = 80%，Cosmonate T-80）14.8 重量份，將反應容器內之溫度保持為 80℃ 並反應 5 小時，而合成末端為異氰酸酯之預聚物 A（NCO% = 3.58%）。

【0076】 其次，於多元醇 A 189.4 重量份及辛酸鋋（PUCAT 25，日本化學產業公司製造）0.35 重量份之混合液中添加釹系填料（Molycorp Magnequench 公司製造，MQP-14-12，平均粒徑 50 μm ）675.3 重量份，而製備填料分散液。對該填料分散液進行減壓脫泡，並添加同樣地進行減壓脫泡後之上述預聚物 A 100.0 重量份，利用自轉公轉攪拌機（Thinky 公司製造）進行混合、脫泡，而製備含有磁性填料之聚胺酯組成物（高分子基質前驅物）。於具有圖 4 所示之形狀之容器（上表面 10 mm，下表面 8.3 mm（上表面／下表面比 = 1.20），厚度 1.0 mm 之聚乙烯製容器）中注入該聚胺酯組成物，並利用刮刀調整為厚度 1.0 mm。將其於室溫下靜置 15 分鐘（不均分佈處理時間）後，於 80℃ 下硬化 1 小時，而獲得含有磁性填料之聚胺酯樹脂。其後，對於開口面，利用聚乙烯膜密封上表面，而獲得彈性體整體由聚乙烯密封之磁性聚胺酯樹脂。將所獲得之聚胺酯樹脂利用磁化裝置（電子磁氣工業公司製造）以 2.0 T 進行磁化，藉此獲得與聚乙烯製容器一體化之磁性聚胺酯樹脂。

【0077】 實施例 2

將開口面之密封設為注入聚胺酯組成物後而非硬化後，除此以外，以

與實施例 1 同樣之方式獲得磁性聚胺酯樹脂。

【0078】 實施例 3~6

變更聚乙烯製容器之上表面／下表面比，除此以外，以與實施例 1 同樣之方式獲得磁性聚胺酯樹脂。

【0079】 比較例 1

將含有磁性填料之聚胺酯組成物注入具有厚度 1.0 mm 之間隔件之模具中並使其硬化，而製作含有磁性填料之聚胺酯樹脂，並切出為 8.3 mm 見方。其後，將該聚胺酯樹脂插入至上表面 10 mm、下表面 8.3 mm（上表面／下表面比=1.20）、厚度 1.0 mm 之聚乙烯製容器中，並將上表面密封，而獲得彈性體整體經密封之磁性聚胺酯樹脂。

【0080】 使用實施例 1~6 及比較例 1 中所獲得之磁性聚胺酯樹脂，藉由以下方法進行磁通密度變化及特性之穩定性評價。

【0081】 （磁通密度變化）

將作為檢測部之霍耳元件（旭化成電子公司製造，EQ-430L）利用雙面膠帶貼附於不鏽鋼板。自該上表面貼附所製作之磁性聚胺酯樹脂，使用 50 mm×50 mm 之面壓頭施加壓力，並測定 10%變形時相對於未施加壓力時（0%變形時）之磁通密度之變化。

【0082】 （特性之穩定性評價）

將所製作之容器一體型磁性聚胺酯樹脂設置於振動試驗機，施加振動數 200 Hz、振幅 0.8 mm（總振幅 1.6 mm）之正弦波，而進行振動試驗。再者，正弦波係自相互垂直之 3 個方向分別施加各 3 小時。將該振動試驗前後之 10%變形時之磁通密度變化設為特性之穩定性。測定次數設為 10 次。

【0083】 [表 2]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1
組成	預聚物	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	硬化劑	189.4	189.4	189.4	189.4	189.4	189.4	189.4
	填料	675.3	675.3	675.3	675.3	675.3	675.3	675.3
	觸媒	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	NCO 指數	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
製造條件	容器（上表面（a）／下表面（b）比）	1.20	1.20	1.05	1.85	0.85	2.20	1.20
	向容器中注入胺酯組成液	有	有	有	有	有	有	無
	密封時機	硬化後	硬化前	硬化後	硬化後	硬化後	硬化後	硬化後
結果	磁通密度變化（高斯）	2.7	2.5	2.4	1.8	2.1	1.4	2.0
	特性之穩定性（%）	7.8	9.1	8.7	9.4	12.1	10.5	14.7

【0084】 比較例 1 之磁性聚胺酯樹脂係將硬化後之彈性體插入至容器中者，因振動而產生位置偏移，係特性之穩定性非常差者。另一方面，得知實施例 1～6 之容器一體型磁性聚胺酯樹脂於磁通密度變化方面充分大，且特性之穩定性優異。

【符號說明】

【0085】

1：電池模組

2：單電池

3：高分子基質層

4：檢測部

5：容器

11：殼體

申請專利範圍

1. 一種密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法，其係具備高分子基質層及檢測部之密閉型二次電池之變形檢測感應器的製造方法，其特徵在於：

上述高分子基質層分散地含有對應於該高分子基質層之變形而對外場賦予變化之填料，上述檢測部係檢測上述外場之變化者，該製造方法包括如下步驟：

第 1 步驟，其係將上述填料與高分子基質前驅物混合而製備混合液；

第 2 步驟，其係將上述混合液注入具有規定形狀之容器；

第 3 步驟，其係藉由將上述容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化，而製造與上述容器一體化之上述高分子基質層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法，其中，上述高分子基質層含有作為上述填料之磁性填料，

上述檢測部係檢測作為上述外場之磁場的變化者，

上述第 3 步驟於將上述容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化後，包括將上述磁性填料磁化之磁化步驟。

3. 如申請專利範圍第 1 項之密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法，其中，上述容器係由密封材料所構成。

4. 如申請專利範圍第 1 項之密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法，其中，上述容器之形狀係上表面之長度（a）與下表面之長度（b）相同或長於下表面之長度（b）者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之密閉型二次電池之變形檢測感應器之製造方法，其中， $1 \leq (a) / (b) \leq 2$ 。
6. 一種密閉型二次電池之變形檢測感應器，係藉由申請專利範圍第 1 項之製造方法而製成。
7. 一種密閉型二次電池，其安裝有申請專利範圍第 6 項之變形檢測感應器。
8. 一種密閉型二次電池之變形檢測方法，該密閉型二次電池係下述者：
於上述密閉型二次電池內部、或以與上述密閉型二次電池接觸之方式安裝高分子基質層，

上述高分子基質層分散地含有對應於該高分子基質層之變形而對外場賦予變化之填料，且係至少經過以下步驟而製造：第 1 步驟，其係將上述填料與高分子基質前驅物混合而製備混合液；第 2 步驟，其係將上述混合液注入具有規定形狀之容器；第 3 步驟，其係藉由將上述容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化，而製造與上述容器一體化之上述高分子基質層；

該檢測方法係檢測伴隨上述高分子基質層之變形的上述外場之變化，基於其而檢測上述密閉型二次電池之變形。

9. 如申請專利範圍第 8 項之密閉型二次電池之變形檢測方法，其中，上述高分子基質層含有作為上述填料之磁性填料，

上述第 3 步驟係於將上述容器內之上述高分子基質前驅物加熱使其硬化後，包括將上述磁性填料磁化之磁化步驟者。

圖式

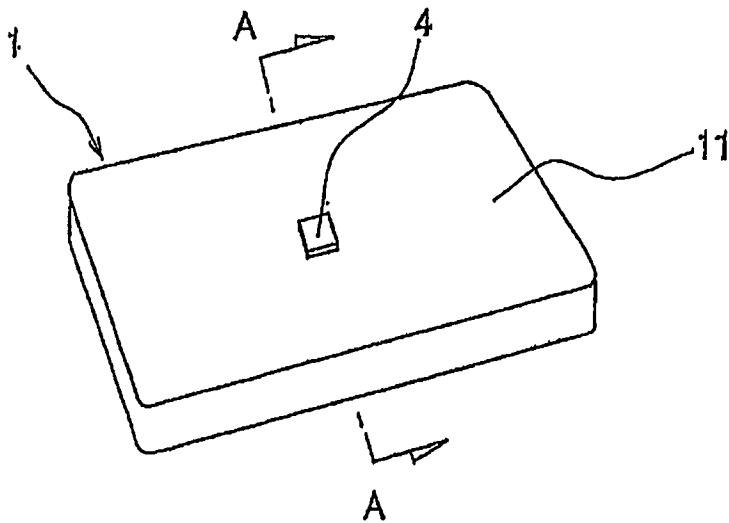


圖1

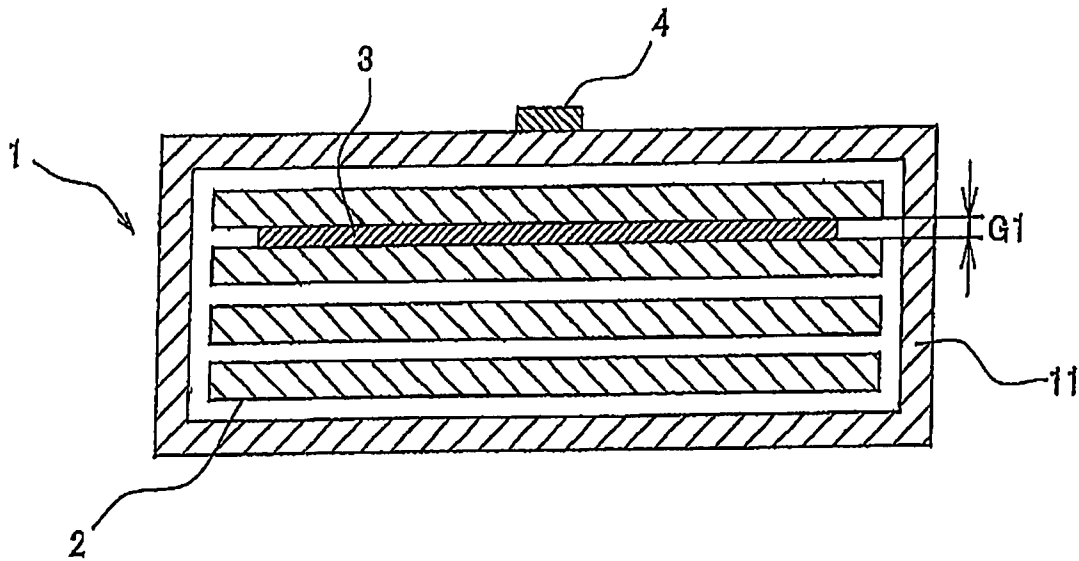


圖2

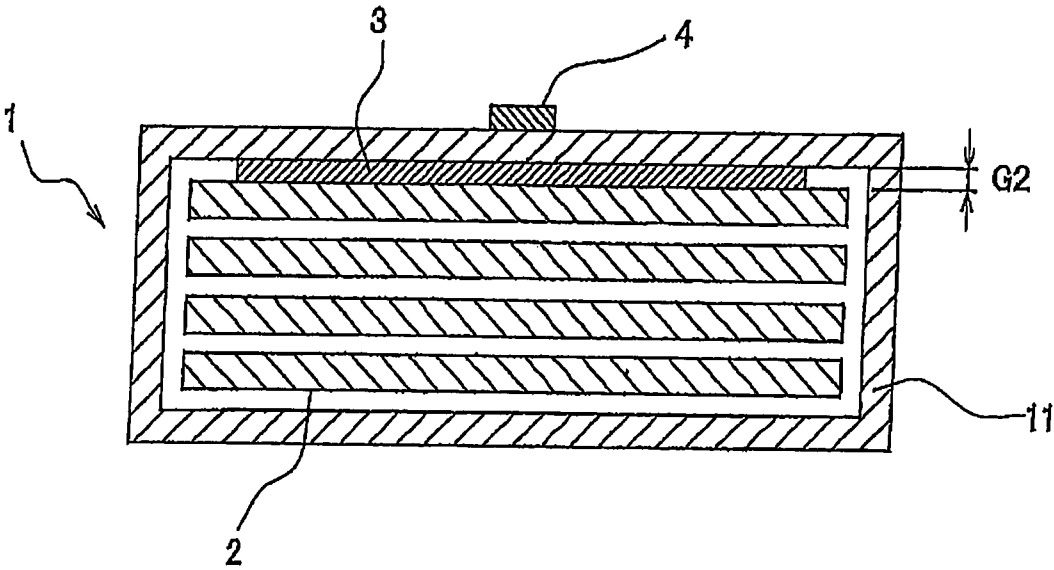


圖3

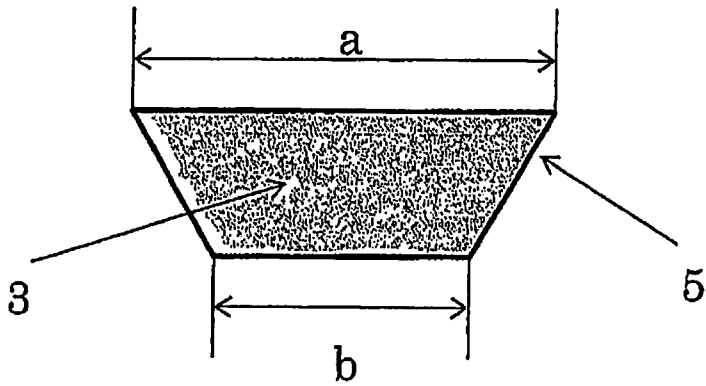


圖4