(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-355997
(P2004-355997A)
(43)公開日　平成16年12月16日(2004.12.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 2/10	H01M 2/10	A	4J027
C08F 290/06	C08F 290/06		5H040

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 11 頁）

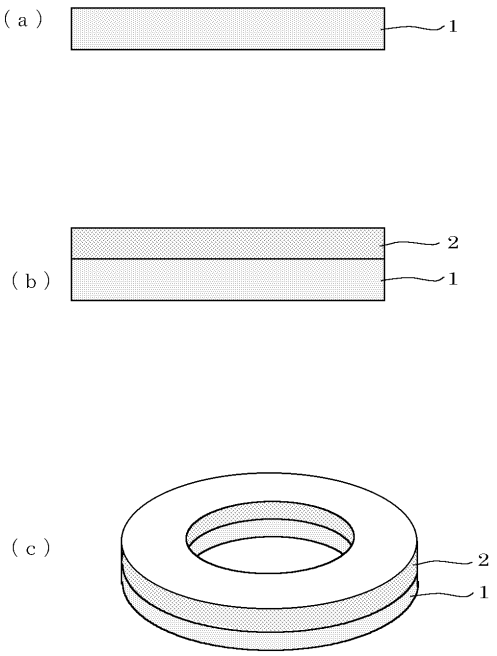
(21)出願番号　特願2003-154196(P2003-154196)
(22)出願日　平成15年5月30日(2003.5.30)

(71)出願人　000108410
ソニーケミカル株式会社
東京都品川区大崎一丁目１１番２号　ゲートシティ大崎イーストタワー８階
(74)代理人　110000224
特許業務法人田治米国際特許事務所
(74)代理人　100095588
弁理士　田治米　登
(74)代理人　100094422
弁理士　田治米　恵子
(72)発明者　初田　弘毅
栃木県鹿沼市さつき町１８　ソニーケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】吸液性シート及び非水電解液電池パック

(57)【要約】
【課題】非水電解液電池パック（特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック）を構成する非水電解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性を示す吸液性樹脂層を有する吸液性シートを提供する。
【解決手段】吸液性シートの吸液性樹脂層は、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとからなる単官能モノマー成分（A）と、多官能モノマー成分（B）とを含有するモノマー組成物に紫外線等のエネルギー線を照射して重合させたものである。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
吸液性樹脂層からなる吸液性シートであって、該吸液性樹脂層が、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとからなる単官能モノマー成分（Ａ）と、多官能モノマー成分（Ｂ）とを含有するモノマー組成物にエネルギー線を照射して重合させたものであることを特徴とする吸液性シート。
【請求項２】
該ポリエチレングリコールアクリレート系モノマーが、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート又はメトキシポリエチレングリコールアクリレートである請求項１記載の吸液性シート。
【請求項３】
該アミド結合含有アクリル系モノマーが、アクリロイルモルフォリン又はＮ，Ｎ－ジエチルアクリルアミドである請求項１記載の吸液性シート。
【請求項４】
該吸液性樹脂層が支持体上に形成されている請求項１～３のいずれかに記載の吸液性シート。
【請求項５】
該支持体が、非水電解液を吸液し保持できるものである請求項４記載の吸液性シート。
【請求項６】
電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおいて、該電解液吸収部材が、請求項１～５のいずれかに記載の吸液性シートから形成されたものであることを特徴とする非水電解液電池パック。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、非水電解液電池パック内の非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合に、その電解液を吸収するための吸液性シート、それを用いた非水電解液電池パックに関する。
【０００２】
【従来の技術】
電池ケース内に、複数の一次電池セル又は二次電池セルと、配線回路基板とが格納されている電池パックが広く使用されている。このような電池パックにおいては、電池セルから電解液の漏液が生じると、配線回路基板の配線に腐食が生じて導通不良が発生したり、逆にショートが発生するおそれがある。そこで、電解液の漏液が生じた場合でも、前述したような腐食やショートの問題を発生させないようにするために、電池パック内の電池セルと接触する位置もしくは近接した位置に、電解液を吸液する能力を有する吸液剤を備えた吸液部材を配置させることが提案されている（特許文献１参照）。ここで、吸液剤としては、吸着型、ゲル化型、自己膨潤型の各種高分子材料が使用されている。具体的には、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂、デンプン－グラフト共重合体系吸水性樹脂、ポリビニルアルコール系吸水性樹脂、ポリアクリルアミド系吸水性樹脂、イソブチレン－マレイン酸共重合体吸水性樹脂、長鎖アルキルアクリレート架橋重合体、ポリノルボルネン等が例示されている。
【０００３】
【特許文献１】特開２００１－３５１５８８号公報
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、これらの吸液剤は、近年富みにその利用が広まっている非水電解液電池パック、特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パックを構成する非水電解液二次電池に広く用いられているカーボネート系溶媒、例えば、プロピレンカーボネートやジメチルカ

ーボネートを十分に吸液することができないという問題があった。また、吸液剤は、それ自体に粘着性がないか又は非常に小さいために、支持体となる不織布に室温で簡便に貼着することができず、熱ラミネート装置を使用して貼着せざるを得ないという問題があった。しかも、吸液剤を非水電解液二次電池パックに適用するためには、粘着層を新たに設ける必要があり、このため、吸液剤の使用量を、粘着層の厚み分に相当する量だけ少なくせざるを得ないという問題があった。

【０００５】

本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、非水電解液電池パック（特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック）を構成する非水電解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性と粘着性とを示す吸液性シートを提供すること、そのような吸液性シートから形成された電解液吸収部材を備えた電池パックを提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとからなる単官能モノマー成分（Ａ）と、多官能モノマー成分（Ｂ）とを含有するモノマー組成物にエネルギー線を照射して重合させて得た樹脂層が、電解液を多量に吸収し保持でき、しかも粘着性を示すことを見出し、本発明を完成させた。

【０００７】

即ち、本発明は、吸液性樹脂層からなる吸液性シートであって、該吸液性樹脂層が、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとからなる単官能モノマー成分（Ａ）と、多官能モノマー成分（Ｂ）とを含有するモノマー組成物にエネルギー線を照射して重合させたものであることを特徴とする吸液性シートを提供する。

【０００８】

また、本発明は、電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおいて、該電解液吸収部材が、前述の吸液性シートから形成されたものであることを特徴とする非水電解液電池パックを提供する。

【０００９】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の吸液性シートについて説明する。

【００１０】

本発明の吸液性シートには、図１（ａ）に示すように、吸液性樹脂層１が単独でシート状に形成された態様だけでなく、図１（ｂ）に示すように、支持体２の片面に、吸液性樹脂層１が形成された態様等が含まれる。本発明の吸液性シートは、その吸液性樹脂層１自体が電解液を多量に吸収し保持でき、また、吸液性樹脂層１自体が粘着性を有するため、新たに粘着層を設ける必要がなく、粘着層を形成する場合であってもその厚みを薄くすることができ、吸液性シートにおける吸液性樹脂層１の体積割合を増加させることができる。従って、電池ケース内に吸液性シートを簡便に設置することができる。

【００１１】

本発明の吸液性シートで使用し得る支持体２としては、電解液が透過浸透しない樹脂フィルム、例えば、ポリプロピレン等のプラスチックフィルムでもよいが、非水溶媒を吸収保持できる、ポリプロピレン等のプラスチック繊維などからなる不織布や紙等を使用することができる。このような不織布などから支持体を構成すると、非水溶媒の吸収速度を上げることができるので好ましい。

【００１２】

本発明の吸液性シートを構成する吸液性樹脂層１としては、単官能モノマーと、架橋剤である多官能モノマーとを含有するモノマー組成物にエネルギー線、例えば紫外線、電子線等を照射してシート状に重合させて得られる重合膜を使用する。

【００１３】
本発明においては、単官能モノマー成分（Ａ）として、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとを使用する。ここで、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとは、いずれもそれらのホモポリマーが粘着性を示さない傾向を有するモノマーであるが、両者を共重合させると予想に反し、得られるコポリマーが粘着性を示す。
【００１４】
このようなポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとしては、エチレンオキサイド付加モル数が好ましくは１～３０、特に好ましくは６のフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、エチレンオキサイド付加モル数が好ましくは１～３０、特に好ましくは３又は９のメトキシポリエチレングリコールアクリレートが挙げられる、
【００１５】
また、アミド結合含有アクリル系モノマーとしては、アクリロイルモルフォリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミドが好ましく挙げられる。
【００１６】
単官能モノマー成分（Ａ）におけるポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとのモル比は、前者が後者に比べて相対的に少なすぎても、あるいは多すぎても粘着性が低下するので、、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマー１００重量部に対し、アミド結合含有アクリル系モノマーを好ましくは２０～７０重量部、より好ましくは４０～６０重量部である。
【００１７】
本発明において、単官能モノマー成分（Ａ）は、以上説明したポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとを含有するが、それらの合計が少な過ぎると非水溶媒の吸液量が減少する傾向があるので、好ましくは少なくとも２０モル％含有する。
【００１８】
単官能モノマー成分（Ａ）には、以上説明したポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーに加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、他の単官能モノマー、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、２－エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等を配合してもよい。
【００１９】
本発明において、多官能モノマー成分（Ｂ）は、吸液性樹脂層１に架橋構造を導入するための成分であり、好ましくは２以上のアクリレート残基を有するモノマーを使用する。例えば、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングリコール付加モル数（ｎ）＝１４）、ビスフェノールＡジアクリレート、フェニルグリシジルエーテルアクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマー等を使用できる。
【００２０】
多官能モノマー成分（Ｂ）のモノマー組成物中の配合量としては、少なすぎると吸液性樹脂層１の保形性が十分でなく、多すぎると非水溶媒を十分に吸収できなくなるおそれがあるので、架橋密度が、好ましくは０．０００１～０．１７、より好ましくは０．００１～０．１となる量で配合する。
【００２１】
ここで、架橋密度は、一分子中の多官能モノマー中の官能基数をａとし、モノマー組成物中の多官能モノマーのモル数をｂとし、モノマー組成物中の単官能モノマーのモル数ｃとしたときに、以下の式で適宜される数値である。
【００２２】
【数１】
架橋密度＝ａ×ｂ／（ｂ＋ｃ）
【００２３】

本発明の吸液性シートは、前述したように、単官能モノマー成分（Ａ）と多官能モノマー成分（Ｂ）とを含有するモノマー組成物をポリエチレンテレフタレートフィルムなどの剥離フィルム上に塗布し、得られた塗布膜をエネルギー線照射によりシート状に重合させ、そして剥離シートから引き剥がせば、図１（ａ）に示した態様のものが得られ、不織布上に前記モノマー組成物を塗布し、重合させるか、もしくは不織布と、図１（ａ）に示した態様のものをラミネートすれば、図１（ｂ）の態様のものが得られる。ここで、モノマー組成物を剥離シートや不織布上に塗布する手法としては、従来公知の塗布法、例えば、ロールコータ法等を採用することができる。また、エネルギー線として紫外線を使用した場合の重合条件の例としては、通常、１５～２５℃で、２５０～３５０ｎｍの波長の紫外線を１００～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギー密度で照射する条件が挙げられる。なお、図１の態様の単層の吸液性樹脂層１からなる吸液性シートに不織布を後から貼着する場合、吸液性樹脂層１自体が粘着性を有するので、室温下でハンドローラ等の簡便な道具で貼着することができる。また、吸液性シートの平面形状としては、筒型電池の液漏れの多くが正極からの液漏れである点に鑑みて、正極端子の周囲に貼付できるようにするために、ドーナツ形状とすることが好ましい（図１（ｃ））。

【００２４】

なお、本発明の吸液性シートの吸液性樹脂層１には、必要に応じて難燃化剤（水酸化アルミニウム、メラミンシアヌレート等）を添加してもよい。これにより吸液性シートに難燃性を付与することができる。

【００２５】

本発明の吸液性シートは、電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおける当該電解液吸収部材として好ましく使用することができる。例えば、図２に示すように、電池ケース２１内に設置された配線回路基板２２上に非水電解液電池セル２３を配置した電池パックにおいて、非水電解液電池セル２３から電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材として、配線回路基板２２と非水電解液電池セル２３との間に、図１（ａ）で説明したような吸液性シート２６を配置してもよい。ここで、非水電解液電池セル２３と配線回路基板２２とは、金属リード２４で接続されており、更に外部端子２５へと連通している。また、図３に示すように、図１（ｂ）で説明したような吸液性シート２７を、非水電解液電池セル２３の上に支持体が非水電解液電池セル２３側になるように配置してもよい。

【００２６】

なお、図２及び図３においては、非水電解液電池パックにおける電池ケースの形状を直方体とし、電池セルの形状を円筒形としたが、本発明の非水電解液電池パックにおいては、それらに限定されず使用目的に応じた形状、配置構成とすることができる。また、電池セルの種類についても限定されるものではない。

【００２７】

以上説明した本発明の非水電解液電池パックは、非水電解液吸収部材材料として、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマーとアミド結合含有アクリル系モノマーとからなる単官能モノマー成分（Ａ）と、多官能モノマー成分（Ｂ）とを含有するモノマー組成物に紫外線等のエネルギー線を照射して重合させた吸液性樹脂層からなる吸液性シートを使用するので、非水電解液の吸収・保持性に優れており、電池セルから非水電解液が漏液した場合であっても、配線回路の腐食やショートの発生を大きく抑制できる。また、吸液性樹脂層自体が粘着性を有するので、吸液性樹脂層と支持体を貼着する際や、吸液性シートを電池パックに適用する際に、熱ラミネート法によらずに、室温下で簡便に貼着することができる。

【００２８】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【００２９】

実施例１～６及び比較例１～７
表１に記載された単官能性モノマーと、多官能モノマーとしてポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキサイド付加モル数＝１４）と、重合開始剤として２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（Ｄ１１７３、チバスペシャリティケミカルズ）とを、表１及び表２に記載された配合量で混合し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にロールコータ法で塗布し、３６５ｎｍの波長の紫外線を２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギー密度で照射して重合させ、重合膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離し単層の吸液性シートを得た。

【００３０】

【表１】

成分	実施例（重量部）					
	1	2	3	4	5	6
ﾌｪﾉｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(n=6)	50	50	－	－	－	－
ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(n=3)	－	－	50	50	－	－
ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(n=9)	－	－	－	－	50	50
ｱｸﾘﾛｲﾙﾓﾙﾌｫﾘﾝ	50	－	50	－	50	－
N,N-ｼﾞｴﾁﾙｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ	－	50	－	50	－	50
多官能モノマー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合開始剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【００３１】

【表２】

成分	比較例（重量部）						
	1	2	3	4	5	6	7
ﾌｪﾉｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(n=6)	100	—	—	—	—	50	—
ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(n=3)	—	100	—	—	—	50	—
ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(n=9)	—	—	100	—	—	—	—
ｱｸﾘﾛｲﾙﾓﾙﾌｫﾘﾝ	—	—	—	100	—	—	50
N,N-ｼﾞｴﾁﾙｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ	—	—	—	—	100	—	50
多官能モノマー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合開始剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【００３２】
ジメチルカーボネート／プロピレンカーボネート／エチレンカーボネートの等容量混合溶媒に、電解質として適量のリチウム塩を溶解した電解液を調製し、この電解液０．２ｍｌを先に作製した吸液性シート０．０３ｇに滴下し、目視にて完全に吸収、膨潤されるまでの時間を測定した。また、十分な量の電解液に２３℃で浸漬し、３時間後に吸液性樹脂層の形状を目視観察するとともに混合溶媒から引き上げ、直ちに表面の混合溶媒を拭き取り、重量を測定し膨潤倍率を算出した。また、吸液性シートを、湿熱オーブン（４０℃、９０％ＲＨ、９６時間）で加熱した後に、膨潤度の試験を行った。得られた結果を表３及び表４に示す。
【００３３】
また、先に作製した吸液性シートの両面に、５ｃｍ幅で１００μｍ厚のポリプロピレン不織布を、ハンドローラ法（２３℃）で貼着し、引っ張り試験機（テンシロン、ＯＲＩＥＮＴＥＣ社）を用いてＴ剥離モードで接着強度を測定した。また、Ｎｉ面に対し、先に作製した３ｃｍ幅の吸液性シートを、ハンドローラ法（２３℃）で貼着し、引っ張り試験機（テンシロン、ＯＲＩＥＮＴＥＣ社）を用いてＴ剥離モードで接着強度を測定した。得られた結果を表３及び表４に示す。
【００３４】
【表３】

成分	実施例					
	1	2	3	4	5	6
（膨潤度）湿熱処理なし						
定量滴下（分）	80	90	60	70	30	40
浸漬時（倍）	9.3	9.5	9.0	9.2	9.4	9.6
（膨潤度）湿熱処理あり						
定量滴下（分）	100	100	70	80	50	70
浸漬時（倍）	9.2	9.3	9.0	9.1	9.2	9.5
不織布に対する接着強度						
ﾊﾝﾄﾞﾛｰﾗ(kg/5cm)	0.3	0.2	0.2	0.1	0.4	0.08
Ｎｉ面に対する接着強度						
ﾊﾝﾄﾞﾛｰﾗ(kg/3cm)	0.3	0.1	0.2	0.1	0.4	0.08

【００３５】
【表４】

成分	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
（膨潤度）湿熱処理なし							
定量滴下（分）	30	40	15	120<	120<	40	120<
浸漬時（倍）	8.5	8.7	9.0	2.3	2.0	9.1	1.8
（膨潤度）湿熱処理あり							
定量滴下（分）	40	60	25	120<	120<	60	120<
浸漬時（倍）	8.3	8.4	8.5	2.0	2.0	9.0	1.6
不織布に対する接着強度							
ﾊﾝﾄﾞﾛｰﾗ(kg/5cm)	0	0	0	0	0	0	0
Ｎｉ面に対する接着強度							
ﾊﾝﾄﾞﾛｰﾗ(kg/3cm)	0	0	0	0	0	0	0

【００３６】
表３に示した実施例１～６の結果から、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマー

とアミド結合含有アクリル系モノマーとの共重合体を使用すると、質熱処理の有無にかかわらず、良好な電解液吸収性を示し、しかも、支持体である不織布や、電池缶の表面素材であるニッケル面に対してもタック性を示していることがわかる。

【００３７】

一方、表４に示した比較例１～５の結果から、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマー単体もしくはアミド結合含有アクリル系モノマー単体では、タックが発現しないことがわかる。また、比較例６及び７の結果から、ポリエチレングリコールアクリレート系モノマー同士もしくはアミド結合含有アクリル系モノマー同士の共重合でもタックが発現しないことがわかる。

【００３８】

実施例７（模擬電池パックでの電解液吸収試験）

図４に示すように、縦７．０ｃｍ×横７．９ｃｍ×高さ２．３ｃｍのＡＢＳ樹脂の箱４１を用意し、箱の底部に縦６．５ｃｍ×横６．５ｃｍ×厚み１００μｍの実施例１の吸液性シート４２を市販の接着剤で貼り付け、その上にリチウムイオン電池４３を３本装填し、電池に隣接した部分にガラスエポキシ基材４４を回路基板として設置した。

【００３９】

そして３本の電池４３の真ん中の電池の側面部分に電気ドリルで孔ｈを一つ開口し、そこから漏れ出た電解液を吸液性シートに吸収させる試験を行った。孔ｈを開口し、一昼夜放置後、電池パック内を観察したところガラスエポキシ基板に濡れは観察されなかった。また、孔ｈが開口された電池の重量減少量が２．５ｇであり、吸液性シートの重量増大量が２．５ｇであったことから、漏れ出た電解液のすべてが吸液性シートに吸収されたことがわかった。

【００４０】

【発明の効果】

本発明によれば、非水電解液電池パック（特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック）を構成する非水電解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性を示す吸液性樹脂層を有する吸液性シートが提供される。この吸液性樹脂層は、それ自体が粘着性である。従って、吸液性樹脂層と支持体を貼着する際や、吸液性シートを電池パックに適用する際に、熱ラミネート法によらずに、室温下で簡便に貼着することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の吸液性シートの断面図（同図（ａ）、（ｂ））及び斜視図（同図（ｃ））である。

【図２】本発明の非水電解液電池パックの透視図である。

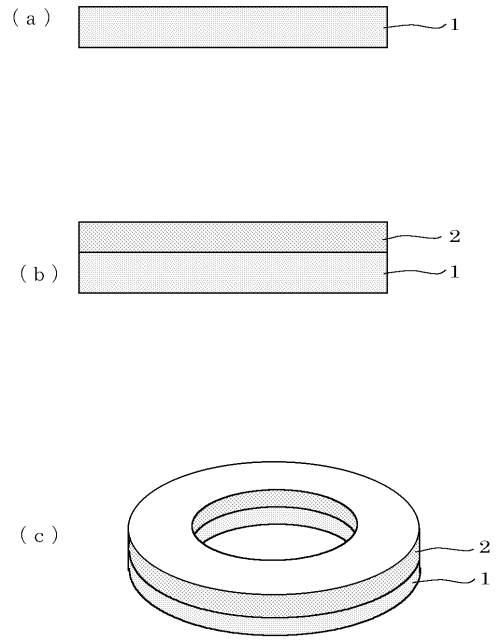
【図３】本発明の非水電解液電池パックの透視図である。

【図４】模擬電池パックでの電解液吸収試験の説明図である。

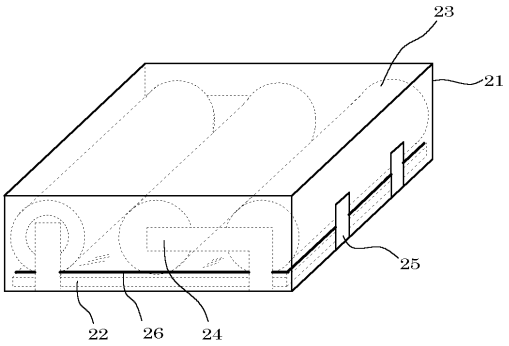
【符号の説明】

１…吸液性樹脂層、２…支持体、２１…電池ケース、２２…配線回路基板、２３…非水電解液電池セル、２４…金属リード、２５…外部端子、２６，２７…吸液性シート

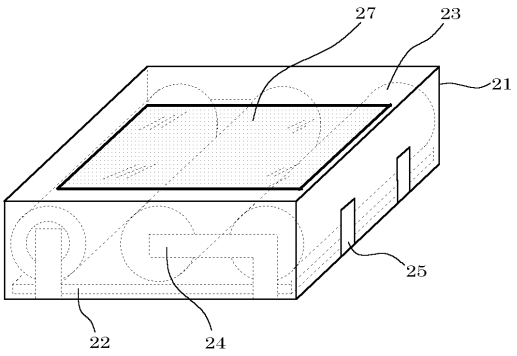
【図１】



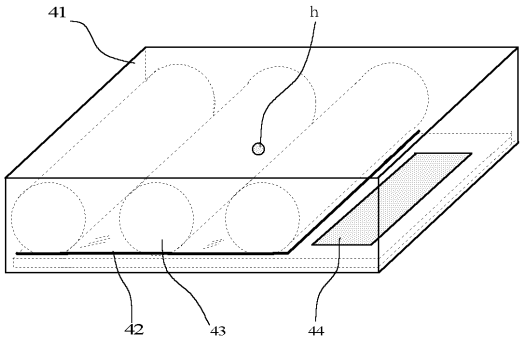
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　藤田　泰浩
栃木県鹿沼市さつき町１８　ソニーケミカル株式会社内
(72)発明者　森山　浩伸
栃木県鹿沼市さつき町１８　ソニーケミカル株式会社内
(72)発明者　野村　麻美子
栃木県鹿沼市さつき町１８　ソニーケミカル株式会社内

Ｆターム(参考) 4J027 AC03 AC06 AJ08 BA06 BA07 BA08 BA13 BA14 BA19 CC05
CD00
5H040 AA34 AT01 AY08 DD10 LL06