

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月7日(07.06.2018)



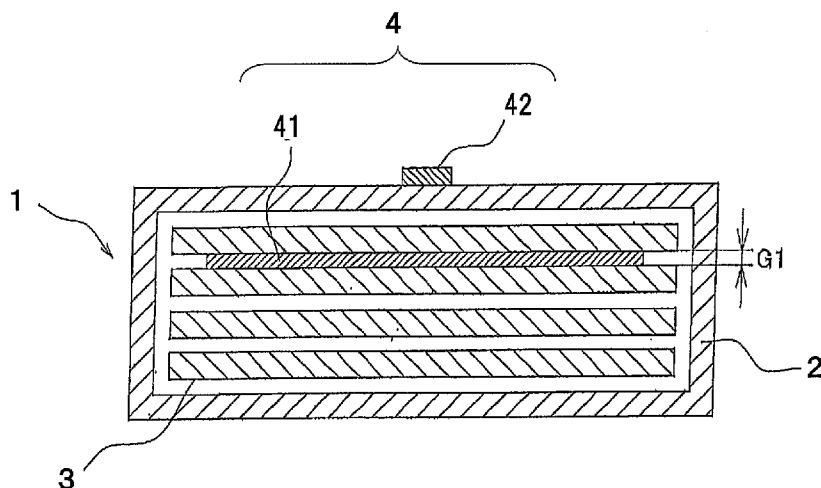
(10) 国際公開番号

WO 2018/100798 A1

- (51) 国際特許分類:
G01B 7/24 (2006.01) *H01M 2/10* (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) *H01M 10/48* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/027240
- (22) 国際出願日: 2017年7月27日(27.07.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-232208 2016年11月30日(30.11.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋ゴム工業株式会社(**TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 福田 武司 (**FUKUDA, Takeshi**); 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号 東洋ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所(**UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE**); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** SENSOR FOR DETECTING DEFORMATION OF SEALED SECONDARY CELL, SEALED SECONDARY CELL, AND METHOD FOR DETECTING DEFORMATION OF SEALED SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 密閉型二次電池の変形検出センサ、密閉型二次電池、及び密閉型二次電池の変形検出方法



(57) **Abstract:** This sensor for detecting deformation of a sealed secondary cell is provided with a polymer matrix layer and a detection part, the polymer matrix layer having a polymer, a magnetic filler, and a coupling agent, the polymer forming the matrix of the polymer matrix layer, the magnetic filler imparting a change to a magnetic field in response to deformation of the polymer matrix layer, and the detection part detecting the change in the magnetic field. Through this sensor for detecting deformation of a sealed secondary cell, it is possible to provide a sensor for detecting deformation of a sealed secondary cell that has higher sensitivity and excellent stability.



SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の密閉型二次電池の変形検出センサは、高分子マトリックス層と、検出部とを備え、前記高分子マトリックス層は、高分子と、磁性フィラーと、カップリング剤とを有し、前記高分子は、前記高分子マトリックス層のマトリックスを形成し、前記磁性フィラーは、前記高分子マトリックス層の変形に応じて磁場に変化を与え、前記検出部は前記磁場の変化を検出する。本発明の密閉型二次電池の変形検出センサによれば、より高感度で安定性に優れた密閉型二次電池の変形検出センサを提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

密閉型二次電池の変形検出センサ、密閉型二次電池、及び密閉型二次電池
の変形検出方法

技術分野

[0001] 本発明は、密閉型二次電池の変形を検出するセンサと、それが取り付けられた密閉型二次電池と、密閉型二次電池の変形を検出する方法とに関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池に代表される密閉型二次電池（以下、単に「二次電池」とも称する）は、携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器だけでなく、電気自動車やハイブリッド車といった電動車両用の電源としても利用されている。二次電池を構成する単電池（セル）は、正極と負極をそれらの間にセパレータを介して捲回または積層してなる電極群と、その電極群を収容する外装体とを備える。一般には、外装体としてラミネートフィルムや金属缶が用いられ、その内部の密閉空間に電極群が電解液とともに収容される。

[0003] 二次電池は、上述した電動車両用の電源のように高電圧が必要とされる用途において、複数の単電池を含む電池モジュールまたは電池パックの形態で用いられる。電池モジュールでは、直列に接続された複数の単電池が筐体内に収容され、例えば4つの単電池が2並列2直列に、又は4直列に接続される。また、電池パックでは、直列に接続された複数の電池モジュールに加えて、コントローラなどの諸般の機器が筐体内に収容される。電動車両用の電源に用いられる二次電池では、電池パックの筐体が車載に適した形状に形成されている。

[0004] かかる二次電池には、過充電などに起因して電解液が分解されると、その分解ガスによる内圧の上昇に伴って単電池が膨らみ、二次電池が変形するという問題がある。その場合、充電電流または放電電流が停止されないと発火

を起こし、最悪の結果として二次電池の破裂に至る。したがって、二次電池の破裂を未然に防止するうえでは、充電電流や放電電流を適時に停止できるように、単電池の膨れによる二次電池の変形を高感度に検出することが重要になる。

[0005] 上述の課題に対し、下記特許文献1には、高分子マトリックス層と、検出部とを備え、前記高分子マトリックス層が、その高分子マトリックス層の変形に応じて外場に変化を与えるフィラーを分散させて含有し、前記検出部が前記外場の変化を検出する密閉型二次電池の変形検出センサが開示されている。前記変形検出センサは、単電池の膨れによって二次電池に変形が生じると、それに応じて磁性フィラーを含有する高分子マトリックス層が変形し、その高分子マトリックス層の変形に伴う磁場の変化を検出部が検出することによって二次電池の変形を検出する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-011859号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来の密閉型二次電池の変形検出センサにはセンサの感度及びセンサの安定性について改良の余地があった。

[0008] 本発明は、より高感度で安定性に優れた密閉型二次電池の変形検出センサと、それが取り付けられた密閉型二次電池と、密閉型二次電池の変形検出方法とを提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の密閉型二次電池の変形検出センサは、高分子マトリックス層と、検出部とを備え、前記高分子マトリックス層は、高分子と、磁性フィラーと、カップリング剤とを有し、前記高分子は、前記高分子マトリックス層のマトリックスを形成し、前記磁性フィラーは、前記高分子マトリックス層の変

形に応じて磁場に変化を与え、前記検出部は前記磁場の変化を検出する。

[0010] 本発明の密閉型二次電池は、前記変形検出センサが取り付けられていることを特徴とする。

[0011] 本発明の密閉型二次電池の変形検出方法は、前記変形検出センサを用いることを特徴とする。

[0012] 本発明によれば、より高感度で安定性に優れた密閉型二次電池の変形検出センサと、密閉型二次電池と、密閉型二次電池の変形検出方法とを提供することができる。本発明の密閉型二次電池の変形検出センサ等がこの様な効果を奏する理由は定かではないが以下のように考えられる。

[0013] 従来の変形検出センサの感度及び安定性が比較的低いのは、高分子と磁性フィラーの接着性が十分ではなく、高分子マトリックス層が変形した際に高分子と磁性フィラーの界面で摩擦によるエネルギー損失が生じたり、磁性フィラーの追従性が低かったりすることが原因と考えられる。本発明の変形検出センサは、カップリング剤によってマトリックスである高分子と磁性フィラーの接着性を向上させることにより、当該界面での摩擦によるエネルギー損失が減少してセンサの安定性が向上すると考えられる。また、高分子と磁性フィラーの接着性を向上させることにより、磁性フィラーが高分子マトリックス層の変形に追従しやすくなるためセンサ感度が向上すると考えられる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]電池モジュールの一例を模式的に示す斜視図

[図2]図1のA-A矢視断面を模式的に示す断面図

[図3]高分子マトリックス層の貼り付け箇所の別例を示す断面図

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。

[0016] 図1は、密閉型二次電池の変形検出センサ（以下、単に「変形検出センサ」とも称する）を内部に有する電池モジュール1の斜視図であり、図2は図1の電池モジュール1のA-A矢視断面図である。

[0017] 前記電池モジュール 1 は、筐体 2、単電池 3、及び変形検出センサ 4 を備える。前記単電池 3 は前記筐体 2 の内部にあり、当該単電池 3 には前記変形検出センサ 4 が取り付けられている。当該変形検出センサ 4 は、高分子マトリックス層 4 1 と、検出部 4 2 とを備え、前記高分子マトリックス層 4 1 は、高分子と、磁性フィラーと、カップリング剤とを有し、前記高分子は、前記高分子マトリックス層 4 1 のマトリックスを形成し、前記磁性フィラーは、前記高分子マトリックス層 4 1 の変形に応じて磁場に変化を与え、前記検出部 4 2 は前記磁場の変化を検出する。

[0018] 前記電池モジュール 1 は、例えば、電動車両用の電源として使用され得るリチウムイオン二次電池であり、車両には電池パックの形態で搭載される。当該電池パックでは、直列に接続された複数の前記電池モジュール 1 が、コントローラなどの諸般の機器と共に筐体内に收容される。電池パックの筐体 2 は、車載に適した形状に、例えば車両の床下形状に合わせた形状に形成される。前記密閉型二次電池 3 は、リチウムイオン電池などの非水系電解液二次電池に限られず、ニッケル水素電池などの水系電解液二次電池であっても構わない。

[0019] 図 2 で示される前記電池モジュール 1 の内部では、4 つの単電池 3 が直列に（例えば 2 並列 2 直列に、または 4 直列に）接続され、二次電池を構成している。前記単電池 3 は、正極と負極をそれらの間にセパレータを介して捲回または積層してなる電極群と、その電極群を收容する外装体とを備え、外装体の内部の密閉空間には、電極群が電解液とともに收容されている（図示せず）。前記単電池 3 の外装体には、アルミラミネート箔などのラミネートフィルムが用いられるが、これに代えて円筒型または角型の金属缶を使用してもよい。

[0020] 前記高分子マトリックス層 4 1 は、前記単電池 3 の表面（外装体の外面）に貼り付けられ、その貼付には必要に応じて接着剤や接着テープが用いられる。前記高分子マトリックス層 4 1 はシート状に形成されていて、二次電池における間隙内、例えば互いに隣り合う単電池 3 の間隙内や、図 3 で示すよ

うに、単電池 3 とそれを収容する筐体 2 との間に配置される。前記高分子マトリックス層 4 1 を折り曲げるようにして、前記単電池 3 や前記筐体 2 の角部に貼り付けることも可能である。

[0021] 前記高分子マトリックス層 4 1 は、当該高分子マトリックス層 4 1 の変形に応じて磁場に変化を与える前記磁性フィラーを含有する。前記検出部 4 2 は、その磁場の変化を検出する。前記検出部 4 2 は、磁場の変化を検出可能な程度で前記高分子マトリックス層 4 1 から離して配置され、好ましくは前記単電池 3 の膨れによる影響を受けにくい比較的堅固な箇所に貼り付けられる。本実施形態では、前記筐体 2 の外面に前記検出部 4 2 を貼り付けているが、これに限られず、前記筐体 2 の内面や電池パックの筐体に前記検出部 4 2 を貼り付けても構わない。これらの筐体は、例えば金属またはプラスチックにより形成され、電池モジュールの筐体にはラミネートフィルムが用いられる場合もある。

[0022] 図 2 で示した前記電池モジュール 1 において、前記高分子マトリックス層 4 1 は、前記変形検出センサ 4 の間隙内に挟まれて圧縮状態で装着されていることが好ましい。前記高分子マトリックス層 4 1 の非圧縮状態での厚みは、それが配置される間隙 G 1 よりも大きく、前記高分子マトリックス層 4 1 は厚み方向に圧縮されている。図 3 に示した前記高分子マトリックス層 4 1 もまた、間隙内で挟まれて装着されており、この例では前記単電池 3 と前記筐体 2 との間隙内で挟まれて装着されている。その高分子マトリックス層 4 1 の非圧縮状態での厚みは、それが配置される間隙 G 2 よりも大きく、この高分子マトリックス層 4 1 も厚み方向に圧縮されていることが好ましい。

[0023] 前記高分子マトリックス層 4 1 の非圧縮状態での厚みは、好ましくは 50 ～ 4000 μm 、より好ましくは 100 ～ 3000 μm 、更に好ましくは 300 ～ 2500 μm である。上記の厚みが 50 μm よりも小さいと、所要量の前記磁性フィラーを添加しようとした際に脆くなってハンドリング性が悪化する傾向にある。一方、上記の厚みが 4000 μm よりも大きいと、上記の如き間隙内に配置する際に高分子マトリックス層 4 1 が過度に圧縮されて

変形しにくくなり、センサ感度が低下する場合がある。

[0024] 前記単電池 3 が膨れると、それに応じて前記高分子マトリックス層 4 1 が変形し、その高分子マトリックス層 4 1 の変形に伴う磁場の変化が前記検出部 4 2 によって検出される。前記検出部 4 2 から出力された検出信号は不図示の制御装置に送られ、設定値以上の磁場の変化が前記検出部 4 2 により検出された場合には、その制御装置に接続された不図示のスイッチング回路が通電を遮断し、充電電流または放電電流を停止する。このようにして、前記単電池 3 の変形が高感度に検出され、破裂が未然に防止される。この変形検出センサ 4 は、前記単電池 3 を圧迫せず、位置ずれが抑えられることでセンサ特性が安定する。

[0025] 図 2、3 の例では、それぞれ高分子マトリックス層 4 1 と検出部 4 2 を 1 つずつ示しているが、単電池 3 の形状や大きさなどの諸条件に応じて、それらを複数使用してもよい。その際、図 2 のように装着された高分子マトリックス層 4 1 と、図 3 のように装着された高分子マトリックス層 4 1 とが併存しても構わない。更に、複数の高分子マトリックス層 4 1 を同じ単電池 3 に貼り付けたり、複数の検出部 4 2 によって同じ高分子マトリックス層 4 1 の変形に伴う外場の変化を検出するように構成したりしてもよい。

[0026] 前記高分子としては、例えばエラストマー成分を使用することができ、エラストマー成分としては、任意に使用可能である。当該エラストマー成分としては、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマーまたはそれらの混合物を用いることができる。熱可塑性エラストマーとしては、例えばスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリイソプレン系熱可塑性エラストマー、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。また、熱硬化性エラストマーとしては、例えばポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ポリクロロプレンゴム、ニトリルゴム、エチレンープロピレンゴム等のジエ

ン系合成ゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エピクロルヒドリンゴム等の非ジエン系合成ゴム、および天然ゴム等を挙げることができる。このうち好ましいのは熱硬化性エラストマーであり、これは電池の発熱や過負荷に伴う磁性エラストマーのへたりを抑制できるためである。更に好ましくは、ポリウレタンゴム（ポリウレタンエラストマーともいう）またはシリコンゴム（シリコンエラストマーともいう）である。

[0027] 前記ポリウレタンエラストマーは、活性水素含有化合物とイソシアネート成分とを反応させることにより得られる。ポリウレタンエラストマーをエラストマー成分として用いる場合、活性水素含有化合物と磁性フィラーとを混合し、ここにイソシアネート成分を混合させて混合液を得る。また、イソシアネート成分に磁性フィラーを混合し、活性水素含有化合物を混合させることで混合液を得ることも出来る。その混合液を離型処理したモールド内に注型し、その後硬化温度まで加熱して硬化することにより、磁性エラストマーを製造することができる。また、シリコンエラストマーをエラストマー成分として用いる場合、シリコンエラストマーの前駆体に磁性フィラーを入れて混合し、型内に入れ、その後加熱して硬化させることにより磁性エラストマーを製造することができる。なお、必要に応じて溶剤を添加してもよい。

[0028] 前記ポリウレタンエラストマーに使用できるイソシアネート成分としては、ポリウレタンの分野において公知の化合物を使用できる。例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキ

サメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートを挙げることができる。これらは1種で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、イソシアネート成分は、ウレタン変性、アロファネート変性、ビウレット変性、及びイソシアヌレート変性等の変性化したものであってもよい。好ましいイソシアネート成分は、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、より好ましくは2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネートである。

[0029] 前記活性水素含有化合物としては、ポリウレタンの技術分野において、通常用いられるものを用いることができる。例えば、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドの共重合体等に代表されるポリエーテルポリオール、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート、3-メチルー1, 5-ペンタンアジペートに代表されるポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカプロラクトンのようなポリエステルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応物などで例示されるポリエステルポリカーボネートポリオール、エチレンカーボネートを多価アルコールと反応させ、次いで得られた反応混合物を有機ジカルボン酸と反応させたポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシル化合物とアリールカーボネートとのエステル交換反応により得られるポリカーボネートポリオール等の高分子量ポリオールを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0030] 前記活性水素含有化合物として上述した高分子量ポリオール成分の他に、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルー1

、5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、スクロース、2,2,6,6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、及びトリエタノールアミン等の低分子量ポリオール成分、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタレンジアミン、ジエレントリアミン等の低分子量ポリアミン成分を用いてもよい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。更に、4,4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)(MOCA)、2,6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンビス(2,3-ジクロロアニリン)、3,5-ビス(メチルチオ)-2,4-トルエンジアミン、3,5-ビス(メチルチオ)-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン、3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート、1,2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、N,N'-ジ-sec-ブチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジイソプロピル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトライソプロピルジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、及びp-キシリレンジアミン等に例示されるポリアミン類を混合することもできる。好ましい活性水素含有化合物は、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレンオキサ-

ドとエチレンオキシドの共重合体、3-メチル-1,5-ペンタンアジペート、より好ましくはポリプロピレングリコール、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの共重合体である。

[0031] また、第3級アミン触媒や、金属触媒等のポリウレタン反応を促進する公知の触媒を使用してもかまわない。前記第3級アミンとしては、トリエチレンジアミン（1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン）、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサンジアミン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル等が例示できる。前記金属触媒としては、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ビスマス等が例示できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 上記触媒の市販品として、東ソー社製の「TEDA-L33」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の「NIAXCATALYST A1」、花王社製の「カオーライザー NO.1」、「カオーライザー NO.30P」、エアプロダクツ社製の「DABCO T-9」、東栄化工社製の「BT T-24」、日本化学産業社製の「プキャット25」などが挙げられる。

[0033] 前記高分子にポリウレタンエラストマーを用いる場合、そのNCO indexは、好ましくは0.3~1.2、より好ましくは0.5~1.1、更に好ましくは0.7~1.05である。NCO indexが0.3より小さいと、ポリウレタンの硬化が不十分になる傾向にあり、NCO indexが1.2より大きいと、弾性率が高くなり、センサ感度が低下する傾向にある。

[0034] 前記高分子にシリコンエラストマーを用いる場合、用いられるシリコンエラストマーは特に限定されないが、前記磁性フィラーを分散させる観点から、2液加熱タイプの付加反応型シリコンエラストマーが好ましい。この様なシリコンエラストマーとしては、KE-1204、KE-1031、KE-106、KE-109、KE-1281（以上、信越シリコン社製）、EE1840、SH850、SE1815CV、SE1816CV、

SE9207、SE1740（以上、東レ・ダウコーニング社製）等が挙げられる。

[0035] 前記高分子マトリックス層41のマトリックスは、気泡を含む発泡体であってもよく、気泡を含まない無発泡体であってもよい。

[0036] 前記磁性フィラーとしては、希土類系、鉄系、コバルト系、ニッケル系、酸化物系などが挙げられるが、カップリング剤による高分子との接着性の観点から、希土類系磁性フィラーが好ましく、鉄原子を含有する希土類系磁性フィラーがより好ましい。鉄原子を含有する希土類系磁性フィラーとしては、NdFeB磁粉（モリコープ・マグネクエンチ社製、MQP-14-12）、SmFeN磁粉、SmCo磁粉等が例示できる。

[0037] 前記磁性フィラーの形状は、特に限定されるものではなく、球状、扁平状、針状、柱状および不定形のいずれであってよい。磁性フィラーの平均粒径は、好ましくは0.02～500 μ m、より好ましくは0.1～400 μ m、更に好ましくは0.5～300 μ mである。平均粒径が0.02 μ mより小さいと、磁性フィラーの磁気特性が低下する傾向にあり、平均粒径が500 μ mを超えると、磁性エラストマー層の機械的特性が低下して脆くなる傾向にある。

[0038] 前記高分子マトリックス層41中の前記磁性フィラーの含有量は、前記高分子100重量部に対して、好ましくは1～450重量部、より好ましくは2～400重量部である。これが1重量部より少ないと、磁場の変化を検出することが難しくなる傾向にあり、450重量部を超えると、前記高分子マトリックス層41が脆くなる場合がある。

[0039] 前記磁性フィラーは、着磁後のものマトリックスに導入してもよく、マトリックスに導入した状態で着磁してもよい。磁性フィラーの取り扱いの観点からは、高分子マトリックス層41に含まれた状態で着磁するのが好ましい。磁性フィラーの着磁方法は特に限定されず、通常用いられる着磁装置、例えば電子磁気工業株式会社製の「ES-10100-15SH」、株式会社玉川製作所製の「TM-YS4E」、東英工業株式会社製の「MPM-08

」などを用いて行うことができる。通常、磁束密度 1 ～ 4 T を有する磁場を印加する。

[0040] 前記磁性フィラーは、マトリックス中に分散された状態で含まれていてもよく、高分子マトリックス層 41 の厚み方向に偏在した状態で含まれていてもよい。フィラーを偏在させる方法としては、例えば、硬化前の高分子に磁性フィラーを導入した後、室温あるいは所定の温度で静置し、その磁性フィラーの重さにより自然沈降させる方法を使用でき、静置する温度や時間を変化させることでフィラー偏在率を調整できる。遠心力や磁力のような物理的な力を用いて、磁性フィラーを偏在させてもよい。

[0041] 前記カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、及びアルミニウムカップリング剤等が例示できるが、高分子と磁性フィラーの接着性向上の観点からシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランや、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリロキシシラン、例えば、ビニルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン、ウレイドシラン、メルカプトシラン、スルフィドシラン、アクリロキシシラン等が用いられる。好ましくは、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、メタクリロシランである。

[0042] 前記高分子マトリックス層 41 中の前記カップリング剤の含有量は、前記

高分子 100 重量部に対して、好ましくは 0.0007～0.245 重量部、より好ましくは 0.0021～0.224 重量部である。これが 0.0007 重量部より少ないと、前記カップリング剤の効果が得られにくい傾向にあり、0.245 重量部を超えると、高分子が硬化阻害を引き起こす傾向にある。

[0043] 前記カップリング剤は、高分子と磁性フィラーの接着性向上の観点から、マトリックスに分散された状態で前記高分子マトリックス層 41 に含まれていても良く、前記磁性フィラーを前記カップリング剤で表面処理し、当該表面処理された磁性フィラーを用いることによって前記高分子マトリックス層 41 に含まれていても良い。高分子と磁性フィラーの接着性向上の観点から、前記カップリング剤で表面処理された前記磁性フィラーを用いるのが好ましい。

[0044] 前記磁性フィラーを前記カップリング剤で表面処理する方法は特に限定されず、カップリング剤について通常用いられている表面処理方法を適用することができる。一例として、前記カップリング剤がシランカップリング剤である場合に当該シランカップリング剤について通常用いられている表面処理方法としては、シランカップリング剤を前記磁性フィラーにスプレーした後、混合する乾式法や、有機溶媒に前記磁性フィラー、前記シランカップリング剤が分散している有機溶媒に前記磁性フィラーを分散させて攪拌する湿式法が挙げられるが、前記磁性フィラーの表面に前記シランカップリング剤をより効率的に反応させる観点から、湿式法が好ましい。

[0045] 前記湿式法としては、例えば、前記磁性フィラーが分散された有機溶媒にシランカップリング剤を添加するシランカップリング剤添加工程（a1）、前記シランカップリング剤を加水分解する加水分解工程（a2）、及び加水分解工程後、熱処理を行う熱処理工程（a3）を有する磁性フィラーの表面処理方法が挙げられる。

[0046] 前記シランカップリング剤添加工程（a1）において、前記磁性フィラーを分散させる有機溶媒は特に限定されないが、例えば、トルエンが挙げられ

る。

[0047] 前記加水分解工程（a 2）で前記シランカップリング剤を加水分解反応させる。前記シランカップリング剤を加水分解反応させるための水の添加方法は特に限定されないが、例えば、前記シランカップリング剤添加工程（a 1）で前記シランカップリング剤を添加する際、水に分散させたシランカップリング剤を添加する方法や、前記シランカップリング剤添加工程（a 1）後に、前記磁性フィラーと前記シランカップリング剤が分散された有機溶媒に水を添加する方法が挙げられる。

[0048] 前記シランカップリング剤添加工程（a 1）における前記シランカップリング剤の添加量は、前記磁性フィラー 100 重量部に対して好ましくは 0.001～0.35 重量部、より好ましくは 0.003～0.32 重量部である。これが 0.001 重量部より少ないと、前記カップリング剤の効果が得られにくい傾向にあり、0.35 重量部を超えると硬化阻害を引き起こす傾向にある。

[0049] 前記熱処理工程（a 3）では、電気炉などのヒーターで加熱・乾燥させる。熱処理条件は、特に限定されず、例えば、100℃以上で、30分間～3時間程度である。

[0050] 前記シランカップリング剤で表面処理された磁性フィラーを用いる場合、当該磁性フィラーのX線光電子分光法（XPS）から算出されるケイ素の原子数と鉄の原子数の比（ケイ素原子数／鉄原子数）は、高分子と磁性フィラーの接着性向上の観点から、0.05～1.00が好ましく、0.01～0.80がより好ましい。ケイ素の原子数と鉄の原子数の比は、より具体的には実施例に記載の方法により測定する。

[0051] 前記磁性フィラーを前記シランカップリング剤で表面処理する場合、高分子と磁性フィラーの接着性向上の観点から、前記シランカップリング剤による表面処理の前処理として、金属アルコキシドで前記磁性フィラーの表面を処理するのが好ましい。当該金属アルコキシドとしては、高分子と磁性フィラーの接着性向上の観点から、チタンアルコキシド及びアルミニウムアルコ

キシドからなる群より選ばれる1種以上が好ましく、チタンアルコキシドがより好ましい。

[0052] 前記チタンアルコキシドとしては、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンテトラsec-ブトキシド、チタンテトラtert-ブトキシド等が例示できる。

[0053] 前記アルミニウムアルコキシドとしては、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムイソブトキシド等が例示できる。

[0054] 前記磁性フィラーを前記金属アルコキシドで表面処理する方法は特に限定されず、金属アルコキシドについて通常用いられている表面処理方法を適用することができる。金属アルコキシドについて通常用いられている表面処理方法としては、金属アルコキシドを前記磁性フィラーにスプレーした後、混合する乾式法や、有機溶媒に前記磁性フィラー、前記金属アルコキシドが分散している有機溶媒に前記磁性フィラーを分散させて攪拌する湿式法が挙げられるが、前記磁性フィラーの表面に前記金属アルコキシドをより効率的に反応させる観点から、湿式法が好ましい。

[0055] 前記湿式法としては、例えば、前記磁性フィラーが分散された有機溶媒に金属アルコキシドを添加する金属アルコキシド添加工程（b1）、前記金属アルコキシドを加水分解する加水分解工程（b2）、及び加水分解工程後、熱処理を行う熱処理工程（b3）を有する磁性フィラーの表面処理方法が挙げられる。

[0056] 前記金属アルコキシド添加工程（b1）において、前記磁性フィラーを分散させる有機溶媒は特に限定されないが、例えば、トルエンが挙げられる。

[0057] 前記加水分解工程（b2）で前記金属アルコキシドを加水分解反応させる。前記金属アルコキシドを加水分解反応させるための水の添加方法は特に限定されないが、例えば、前記金属アルコキシド添加工程（b1）で前記金属

アルコキシドを添加する際、水に分散させた金属アルコキシドを添加する方法や、前記金属アルコキシド添加工程（b 1）後に、前記磁性フィラーと前記金属アルコキシドが分散された有機溶媒に水を添加する方法が挙げられる。

[0058] 前記金属アルコキシド添加工程（b 1）における前記金属アルコキシドの添加量は、前記磁性フィラー 100 重量部に対して好ましくは 0.005～0.50 重量部である。これが 0.005 重量部より少ないと、前記金属アルコキシドの効果が得られにくい傾向にあり、0.50 重量部を超えると硬化阻害を引き起こす傾向にある。

[0059] 前記熱処理工程（b 3）では、電気炉などのヒーターで加熱・乾燥させる。熱処理条件は、特に限定されず、例えば、100℃以上で、30分間～3時間程度である。

[0060] 前記金属アルコキシドで表面処理された磁性フィラーを用いる場合、当該磁性フィラーの X 線光電子分光法（XPS）から算出されるチタンの原子数及びアルミニウムの原子数の合計と鉄の原子数の比（チタンの原子数及びアルミニウムの原子数の合計／鉄の原子数）は、高分子と磁性フィラーの接着性向上の観点から、0.05～1.00 が好ましく、0.10～0.80 がより好ましい。チタンの原子数及びアルミニウムの原子数の合計と鉄の原子数の比は、より具体的には実施例に記載の方法により測定する。

[0061] 磁場の変化を検出する前記検出部 42 は、例えば、磁気抵抗素子、ホール素子、インダクタ、MI 素子、フラックスゲートセンサなどを用いることができる。磁気抵抗素子としては、半導体化合物磁気抵抗素子、異方性磁気抵抗素子（AMR）、巨大磁気抵抗素子（GMR）、トンネル磁気抵抗素子（TMR）が挙げられる。このうち好ましいのはホール素子であり、これは広範囲にわたって高い感度を有する前記検出部 42 として有用なためである。

[0062] 本発明は上述した実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で種々の改良変更が可能である。

[0063] 前述の実施形態では、高分子マトリックス層 41 が、互いに隣り合う単電

池 3 の間隙内で挟まれる例（図 2 参照）と、単電池 3 と筐体 2 との間隙内で挟まれる例（図 3 参照）を示したが、これに限定されない。例えば、電池パックに含まれる電池モジュールの筐体とその隣の電池モジュールの筐体との間で、即ち互いに隣り合う電池モジュールの筐体の間隙内で、高分子マトリックス層が挟まれてもよく、特にラミネートフィルム型の電池モジュールにおいて有用である。電池モジュールの筐体と電池パックの筐体との間隙内で、高分子マトリックス層が挟まれるものでもよい。さらに高分子マトリックス層は、単電池内に配設されても良く、例えば正極とセパレータとの間、負極とセパレータとの間、或いは正極と外装体との間、負極と外装体との間、さらにはセパレータと外装体との間に挟まれるように配設されても良く、特に正極／セパレータ／負極を巻回して構成する円筒型または角型の単電池用の変形検出センサとして使用する場合において有用である。

実施例

[0064] <磁性フィラーの調製>

〔磁性フィラー A 1〕

反応容器にトルエン 130 重量部、NdFeB 磁粉（モリコープ・マグネクエンチ社製、MQP-14-12、平均粒径 $45\ \mu\text{m}$ ）100 重量部を入れ、磁性フィラー分散液 A を調製した。次に、ビニルメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、シランカップリング剤、KBM-1003）0.00354 重量部、テトラヒドロフラン 1 重量部を混合した後、蒸留水 0.00043 重量部を加え、十分に攪拌し、混合液 A を得た。この混合液 A を磁性フィラー分散液 A に添加し、室温で 16 時間加水分解反応させた。続いて、この分散液 A をデカンテーションにより反応溶液と磁性フィラーに分離した後、反応溶液を除去した。残った磁性フィラーを、トルエンを用いて 3 回洗浄し、100℃で 3 時間熱処理を行ってシランカップリング剤処理済みの磁性フィラー A 1 を得た。

[0065] 〔磁性フィラー A 2 ～ A 8〕

シランカップリング剤の種類、及び量等を表 1 に記載の内容に変更した以

外は前記磁性フィラーA 1と同様にして磁性フィラーA 2～A 8を得た。

[0066] [磁性フィラーB 1]

[金属アルコキシド処理]

反応容器にトルエン130重量部、NdFeB磁粉（モリコープ・マグネクエンチ社製、MQP-14-12、平均粒径45 μ m）100重量部を入れ、磁性フィラー分散液Bを調製した。次に、チタンテトラブトキシド（ナカライテスク株式会社製）0.00813重量部、テトラヒドロフラン1重量部を混合した後、蒸留水0.00043重量部を加え、十分に攪拌し、混合液Bを得た。この混合液Bを磁性フィラー分散液Bに添加し、室温で16時間加水分解反応させた。続いて、分散液Bをデカンテーションにより反応溶液と磁性フィラーに分離した後、反応溶液を除去した。残った磁性フィラーを、トルエンを用いて3回洗浄し、100℃で3時間熱処理を行って金属アルコキシド処理済みの磁性フィラーb 1を得た。

[0067] [シランカップリング剤処理]

反応容器にトルエン130重量部、金属アルコキシド処理済み磁性フィラーb 1 100重量部を入れ、磁性フィラー分散液Cを調製した。次に、ビニルメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、シランカップリング剤、KBM-1003）0.00354重量部、テトラヒドロフラン1重量部を混合した後、蒸留水0.00043重量部を加え、十分に攪拌し、混合液Cを得た。この混合液Cを磁性フィラー分散液Cに添加し、室温で16時間加水分解反応させた。続いて、この分散液Cをデカンテーションにより反応溶液と磁性フィラーに分離した後、反応溶液を除去した。残った磁性フィラーを、トルエンを用いて3回洗浄し、100℃で3時間熱処理を行ってシランカップリング剤処理済みの磁性フィラーB 1を得た。

[0068] [磁性フィラーB 2、B 3]

シランカップリング剤の種類、及び量等を表1に記載の内容に変更した以外は前記磁性フィラーB 1と同様にして磁性フィラーB 2、B 3を得た。

[0069] <評価方法>

〔S i 原子数／F e 原子数比〕

X線光電子分光分析装置（E S C A－5 7 0 0 C I：アルバック・ファイ社製）を用いて、X線源：A l K α 、出力：1 5 0 W、光電子脱出角度：4 5 ° の条件で前記磁性フィラーA 1～A 8、及びB 1～3のそれぞれについてS i 2 s 及びF e 2 p の結合エネルギーのピークを測定した。S i 2 s とF e 2 p の検出ピークの各ピーク強度から相対感度係数法を用いて比率を算出し、これをケイ素の原子数と鉄の原子数の比（S i 原子数／F e 原子数）とした。

[0070] 〔T i 原子数／F e 原子数比〕

X線光電子分光分析装置（E S C A－5 7 0 0 C I：アルバック・ファイ社製）を用いて、X線源：A l K α 、出力：1 5 0 W、光電子脱出角度：4 5 ° の条件で前記磁性フィラーB 1～3のそれぞれについてT i 2 p 及びF e 2 p の結合エネルギーのピークを測定した。T i 2 p とF e 2 p の検出ピークの各ピーク強度から相対感度係数法を用いて比率を算出し、これをチタンの原子数と鉄の原子数の比（T i 原子数／F e 原子数）とした。

[0071] 〔A l 原子数／F e 原子数比〕

前記T i 原子数／F e 原子数比の算出と同様の方法でA l 2 p 及びF e 2 p の結合エネルギーのピークを測定し、A l 2 p とF e 2 p の検出ピークの各ピーク強度から相対感度係数法を用いて比率を算出することによって、アルミニウムの原子数と鉄の原子数の比（A l 原子数／F e 原子数）を求めることができる。

[0072]

[表1]

処理済み磁性フィラーの種類													
磁性フィラー	材料	Nd-Fe-B粉末(リン酸コート無)											
		(重量部)											
金属アルコキシンド処理	材料	金属アルコキシンド剤	チタンテトラブトキシンド										
	条件	水	蒸留水										
	結果	熱処理温度(°C)											
		Ti原子数/Fe原子数											
シランカップリング処理	材料	シランカップリング剤	ビニルメトキシラン										
			3-アミノプロピルトリメトキシラン										
			3-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン										
			3-グリッドキシプロピルトリメトキシラン										
	条件	水	蒸留水										
	結果	熱処理温度(°C)											
		Si原子数/Fe原子数											

1)Nd-Fe-B粉末100重量部に対する量

[0073] <実施例 1>

反応容器に S E 1 7 4 0 A（東レ・ダウコーニング社製シリコンエラストマー）15.0重量部、シランカップリング剤処理済み磁性フィラー A 1 7 0.0重量部を添加した後、S E 1 7 4 0 B（東レ・ダウコーニング社製シリコンエラストマー）15.0重量部を添加し、自転・公転ミキサー（シンキー社製）にて混合、および脱泡を行った。この反応液を2.5mmのスペーサーを有する離型処理したPETフィルム上に滴下し、ニップロールにて厚み2.5mmに調整した。その後、90℃で18時間硬化を行って、磁性フィラー含有高分子マトリックスを得た。これを着磁装置（東英工業社製、MPM-08型）にて、4.0Tで着磁することにより、高分子マトリックス層を得た。

[0074] <実施例 2～11>

磁性フィラーを表2に記載のものに変更した以外は実施例1と同様にして高分子マトリックス層を得た。

[0075] <実施例 12>

反応容器に、EX-3030（グリセリンを開始剤にプロピレンオキシドを付加したポリオキシプロピレングリコール、OHV56、官能基数3、旭硝子社製）を85.2重量部入れ、攪拌しながら減圧脱水を1時間行った。その後、反応容器内を窒素置換した。次いで、反応容器にコスモネートT-100（トルエンジイソシアネート、2,4-体100%、三井化学社製）を14.8重量部添加して、反応容器内の温度を80℃に保持しながら5時間反応させて、イソシアネート末端プレポリマーA（NCO%=3.58%）を合成した。次に、EX-3030 8.8重量部、EX-2020（プロピレングリコールを開始剤にプロピレンオキシドを付加したポリオキシプロピレングリコール、OHV56、官能基数2、旭硝子社製）8.8重量部、及びプキャット25（日本化学産業社製オクチル酸ビスマス溶液、ビスマス含有量25%）0.04重量部の混合液に、シランカップリング剤処理済み磁性フィラーA4 70重量部を添加し、磁性フィラー分散液を調製し

た。これにプレポリマー A 1 2 重量部を添加し、自転・公転ミキサー（シンキー社製）にて混合、および脱泡を行った。この反応液を 2.5 mm のスパーサーを有する離型処理した PET フィルム上に滴下し、ニップロールにて厚み 2.5 mm に調整した。その後、90℃で18時間硬化を行って、磁性フィラー含有高分子マトリックスを得た。これを着磁装置（東英工業社製、MPM-08 型）にて、4.0 T で着磁することにより、高分子マトリックス層を得た。

[0076] <比較例 1>

磁性フィラーに表面処理をしていない NdFeB 磁粉（モリコープ・マグネクエンチ社製、MQP-14-12、平均粒径 45 μm）を用いた以外は実施例 1 と同様にして高分子マトリックス層を得た。

[0077] <評価方法>

〔偏在度〕

走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分析装置（SEM-EDS）（SEM：日立ハイテクノロジーズ社製 S-3500N、EDS：堀場製作所製 EMAX モデル 7021-H）を用いて、加速電圧 25 kV、真空度 50 Pa、WD 15 mm の条件にて各高分子マトリックス層の断面を 60 倍で観察した。その断面の厚み方向全体の領域と、その断面を厚み方向に二等分した 2 つの領域に対し、それぞれ元素分析によりフィラー固有の金属元素（本願では Fe 元素）の存在量を求めた。この存在量について、厚み方向全体の領域に対してフィラー量が多い側での比率を算出し、これを偏在度とした。

[0078] 〔センサ感度〕

作製した高分子マトリックス層を φ 12 の大きさに切り出し、厚み 1 mm のアルミ板に貼り付けた。その反対面にホール素子（旭化成エレクトロニクス株式会社製、EQ-431L）を取り付けた。次に、φ 30 mm の面圧子を用いて、磁性高分子マトリックスが全面圧縮されるようにオートグラフ AG-X（島津製作所社製）を用いて、10～14%の圧縮率で5サイクル圧縮変形させた。高分子マトリックス層の厚みに対して10%圧縮変形時に出

力されるホール素子の出力電圧と、12%圧縮変形時に出力されるホール素子の出力電圧との差により磁束密度の変化を計測し、センサ感度とした。測定は、5回実施し、その平均値を求めた。求めた平均値を表2に記す。なお、測定温度は20℃とした。値が大きいほど、センサとして高性能である。

[0079] [ヒステリシスロス]

上記センサ感度の測定の際の5サイクル目におけるヒステリシスロス(%)を表に記す。値が小さいほど、センサとしての安定性(再現性)に優れている。

[0080]

[表2]

		実施例												比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
磁性ファイラー	種類	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2	B3	A4	—
	重量部	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	SE1740	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		30
高分子	シリコーン												12	
	ポリウレタン												18	
	硬化剤(ポリオールA/Bブレンド) 触媒(オクチル酸ビスマス)												0.04	
評価	偏在度	0.71	0.70	0.71	0.70	0.70	0.71	0.71	0.70	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
	ヒステリシスロス(%)	19	16	16	20	17	18	25	24	16	17	17	15	28
	センサ感度(Gauss)	20	21	20	19	19	19	15	16	22	21	20	20	12

符号の説明

- [0081] 1 電池モジュール
- 2 筐体
- 3 単電池 3
- 4 変形検出センサ
- 4 1 高分子マトリックス層
- 4 2 検出部

請求の範囲

- [請求項1] 密閉型二次電池の変形検出センサにおいて、
高分子マトリックス層と、検出部とを備え、
前記高分子マトリックス層は、高分子と、磁性フィラーと、カップリング剤とを有し、
前記高分子は、前記高分子マトリックス層のマトリックスを形成し、
前記磁性フィラーは、前記高分子マトリックス層の変形に応じて磁場に変化を与え、
前記検出部は前記磁場の変化を検出する、密閉型二次電池の変形検出センサ。
- [請求項2] 前記カップリング剤が、シランカップリング剤である、請求項1に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。
- [請求項3] 前記磁性フィラーが、鉄原子を含有する希土類系磁性フィラーである、請求項1又は2に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。
- [請求項4] 前記磁性フィラーが、前記シランカップリング剤で表面処理されている、請求項3に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。
- [請求項5] 前記シランカップリング剤で表面処理された前記磁性フィラーの、X線光電子分光法から算出されるケイ素の原子数と鉄の原子数の比（ケイ素の原子数／鉄の原子数）が、0.05～1.00である、請求項4に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。
- [請求項6] 前記磁性フィラーが、金属アルコキシドで表面処理されている、請求項1～5いずれか1項に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。
- [請求項7] 前記金属アルコキシドがチタンアルコキシド及びアルミニウムアルコキシドからなる群より選ばれる1種以上であり、
前記金属アルコキシドで表面処理された前記磁性フィラーの、X線光電子分光法から算出されるチタンの原子数及びアルミニウムの原子数の合計と鉄の原子数の比（チタンの原子数及びアルミニウムの原子

数の合計／鉄の原子数)が、0.05～1.00である、請求項6に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。

[請求項8] 前記高分子が、ポリウレタンエラストマー又はシリコンエラストマーである、請求項1～7いずれか1項に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。

[請求項9] 請求項1～8いずれか1項に記載の変形検出センサが取り付けられた密閉型二次電池。

[請求項10] 請求項1～8いずれか1項に記載の変形検出センサを用いて密閉型二次電池の変形を検出する、密閉型二次電池の変形検出方法。

[請求項11] 請求項4又は5に記載の密閉型二次電池の変形検出センサの製造方法であって、

シランカップリング剤処理工程を含み、

当該シランカップリング剤処理工程が、前記磁性フィラーが分散された有機溶媒にシランカップリング剤を添加するシランカップリング剤添加工程、前記シランカップリング剤を加水分解する加水分解工程、及び加水分解工程後、熱処理を行う熱処理工程を有する、密閉型二次電池の変形検出センサの製造方法。

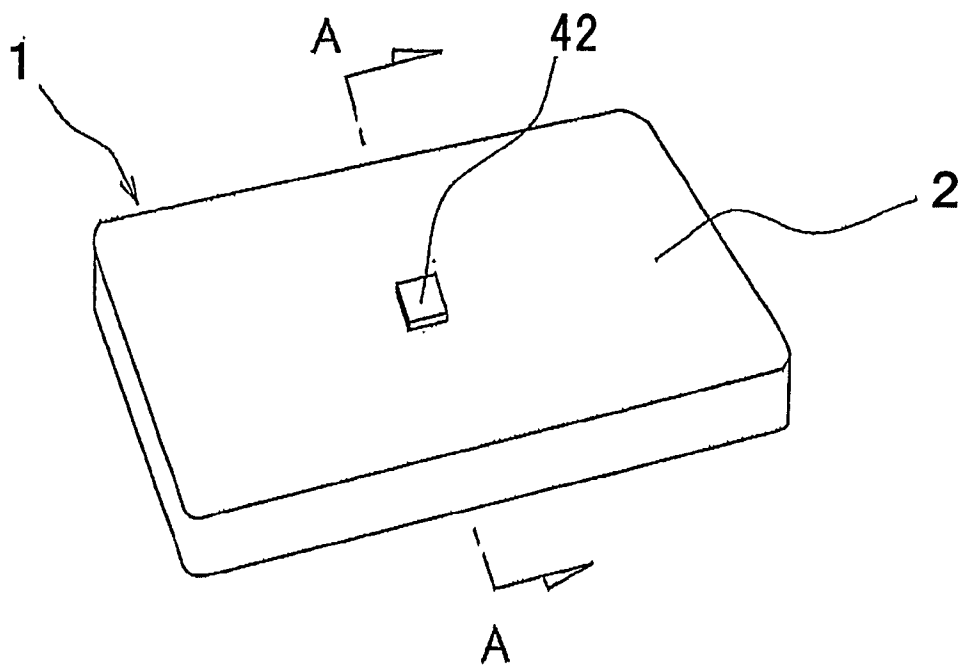
[請求項12] 前記シランカップリング剤添加工程における前記シランカップリング剤の添加量が、前記磁性フィラー100重量部に対して0.001～0.35重量部である請求項11に記載の密閉型二次電池の変形検出センサの製造方法。

[請求項13] 前記シランカップリング剤処理工程の前に、更に、金属アルコキシド処理工程を有し、

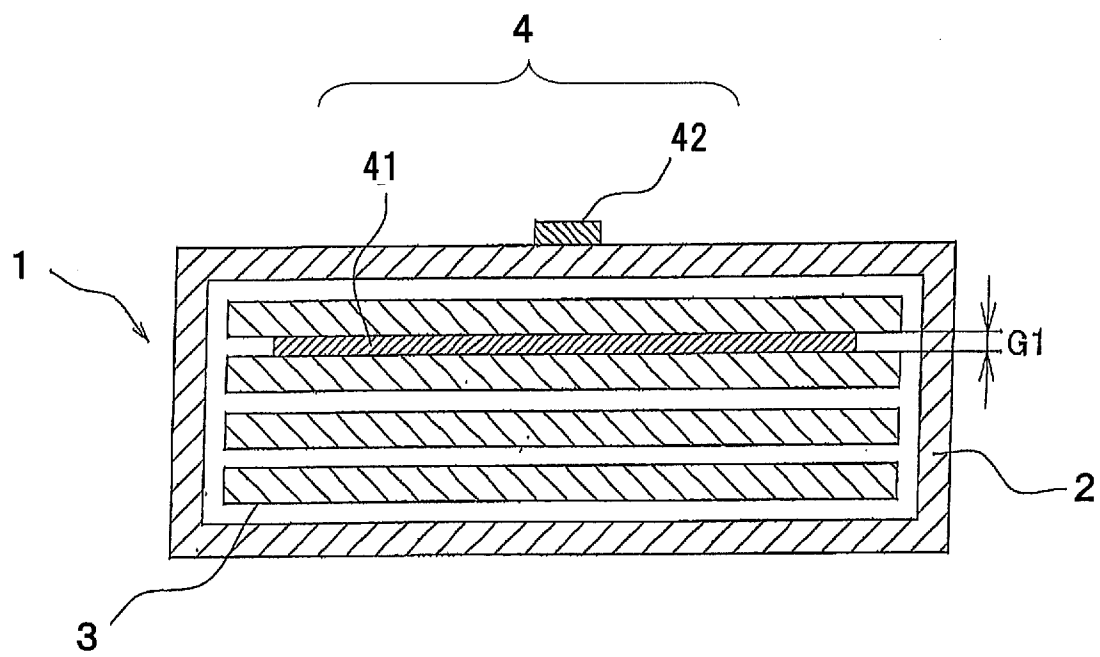
当該金属アルコキシド処理工程が、前記磁性フィラーが分散された有機溶媒に金属アルコキシドを添加する金属アルコキシド添加工程、前記金属アルコキシドを加水分解する加水分解工程、及び加水分解工程後、熱処理を行う熱処理工程を有する、請求項11又は12に記載の密閉型二次電池の変形検出センサの製造方法。

[請求項14] 前記金属アルコキシドの添加量が磁性フィラー100重量部に対して0.005～0.50重量部であることを特徴とする請求項11～13いずれか1項に記載の密閉型二次電池の変形検出センサの製造方法。

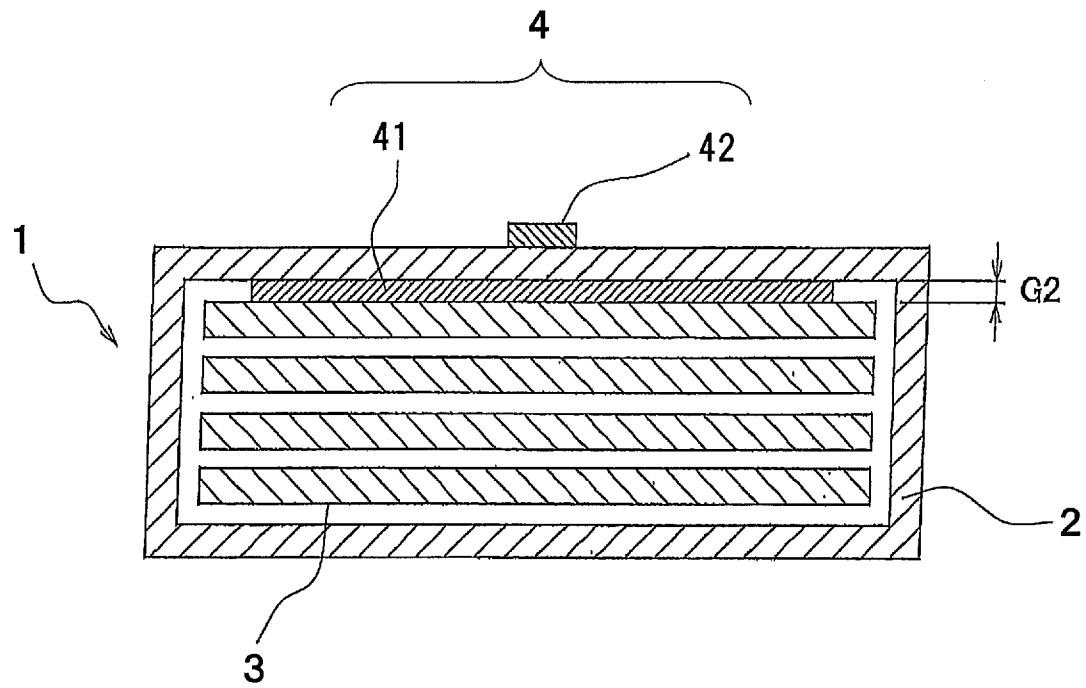
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01B7/24(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/10(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01B7/00-7/34, H01M2/00-2/10, H01M10/42-10/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/151331 A1 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 08 October 2015 (08.10.2015), paragraphs [0001] to [0003], [0008] to [0027], [0036] to [0040], [0042]; fig. 1 & US 2017/0018820 A1 paragraphs [0001] to [0003], [0011] to [0031], [0041] to [0045], [0047]; fig. 1A, 1B & EP 3128600 A1 & KR 10-2016-0127103 A & CN 106165187 A & TW 201537807 A	1, 3, 8-10 2, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October 2017 (17.10.17)

Date of mailing of the international search report
31 October 2017 (31.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027240

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-156423 A (Bridgestone Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), paragraphs [0030] to [0033] & US 2006/0219528 A1 paragraphs [0150] to [0153] & WO 2005/005292 A1 & DE 112004001238 T & CN 1835881 A & AU 2004255610 A	2, 4
A	JP 2016-99193 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 30 May 2016 (30.05.2016), entire text; all drawings & WO 2016/080027 A1 & TW 201620196 A & CN 106716052 A & KR 10-2017-0070112 A	1-14
A	WO 2011/029575 A1 (CARL FREUDENBERG KG), 17 March 2011 (17.03.2011), whole documents & DE 102009040486 B	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01B7/24(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/10(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01B7/00-7/34, H01M2/00-2/10, H01M10/42-10/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2015/151331 A1 (東洋ゴム工業株式会社) 2015.10.08, 段落 1-3, 8-27, 36-40, 42, 図1 & US 2017/0018820 A1 ([0001]-[0003], [0011]-[0031], [0041]-[0045], [0047], FIG. 1A, FIG. 1B) & EP 3128600 A1 & KR 10-2016-0127103 A & CN 106165187 A & TW 201537807 A	1, 3, 8-10 2, 4
Y	JP 2006-156423 A (株式会社ブリヂストン) 2006.06.15, 段落 30-33 & US 2006/0219528 A1 ([0150]-[0153]) & WO 2005/005292 A1 & DE 112004001238 T & CN 1835881 A & AU 2004255610 A	2, 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.10.2017

国際調査報告の発送日

31.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

櫻井 仁

電話番号 03-3581-1101 内線 3216

2S

9008

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-99193 A (東洋ゴム工業株式会社) 2016.05.30, 全文全図 & WO 2016/080027 A1 & TW 201620196 A & CN 106716052 A & KR 10-2017-0070112 A	1-14
A	WO 2011/029575 A1 (CARL FREUDENBERG KG) 2011.03.17, WHOLE DOCUMENTS & DE 102009040486 B	1-14