

(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2016-100260

(P2016-100260A)

(43) 公開日 平成28年5月30日(2016.5.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/48 (2006.01)	H 0 1 M 10/48 A	5 G 5 0 3
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M 10/058	5 H 0 2 9
H 0 2 J 7/00 (2006.01)	H 0 2 J 7/00 Y	5 H 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-237629 (P2014-237629)	(71) 出願人	000003148
(22) 出願日	平成26年11月25日 (2014.11.25)		東洋ゴム工業株式会社
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
		(74) 代理人	110000729
			特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
		(72) 発明者	福田 武司
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	河合 敏晃
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
		Fターム(参考)	5G503 BA01 BB01 EA08 FA03
			5H029 DJ01 EJ03 EJ12 HJ04
			5H030 AA10 AS08 FF51

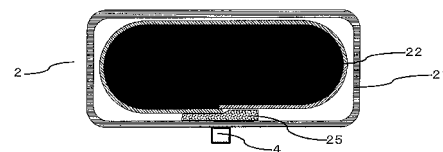
(54) 【発明の名称】 密閉型二次電池の変形検出センサ

(57) 【要約】

【課題】密閉型二次電池内の任意の位置に配設可能であって、薄型化しつつ確実に位置固定されることにより、特性安定性に優れた密閉型二次電池の変形検出センサ、該センサが取り付けられた密閉型二次電池、および該密閉型二次電池の変形検出方法を提供すること。

【解決手段】高分子マトリックス層と、検出部とを備える密閉型二次電池の変形検出センサであって、密閉型二次電池は、電極群と、電極群を収容する外装体とを備える単電池を少なくとも1つ有するものであり、高分子マトリックス層は外装体の内側に配設され、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、検出部は外装体の外側に配設され、外場の変化を検出するものであり、高分子マトリックス層は、少なくとも一方の面に粘着層が積層された粘着層付高分子マトリックス層である密閉型二次電池の変形検出センサ。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子マトリックス層と、検出部とを備える密閉型二次電池の変形検出センサであって

、

前記密閉型二次電池は、電極群と、前記電極群を収容する外装体とを備える単電池を少なくとも 1 つ有するものであり、

前記高分子マトリックス層は前記外装体の内側に配設され、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、前記検出部は前記外装体の外側に配設され、前記外場の変化を検出するものであり、

前記高分子マトリックス層は、少なくとも一方の面に粘着層が積層された粘着層付高分子マトリックス層であることを特徴とする、密閉型二次電池の変形検出センサ。

10

【請求項 2】

前記高分子マトリックス層は、前記フィラーとしての磁性フィラーを含有し、

前記検出部は、前記外場としての磁場の変化を検出する請求項 1 に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。

【請求項 3】

前記高分子マトリックス層の厚みに対する前記粘着層の厚み比率が、0.01～1.0である請求項 1 または 2 に記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。

【請求項 4】

前記高分子マトリックス層の厚みが 0.01～0.4mm であり、前記粘着層の厚みが 0.005～0.1mm であり、前記粘着層付高分子マトリックス層の厚みが 0.015～0.5mm である請求項 1～3 のいずれかに記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。

20

【請求項 5】

前記粘着層の弾性率が 0.01～5MPa である請求項 1～4 のいずれかに記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。

【請求項 6】

前記粘着層は、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て得られるポリウレタンで構成され、前記活性水素含有化合物がモノオール成分を含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。

【請求項 7】

前記粘着層付高分子マトリックス層は、前記粘着層を介して前記電極群の湾曲部上に固定される請求項 1～6 のいずれかに記載の密閉型二次電池の変形検出センサ。

30

【請求項 8】

請求項 1～7 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 9】

電極群と、前記電極群を収容する外装体とを備える単電池を少なくとも 1 つ有する密閉型二次電池の変形検出方法において、

前記外装体の内側にて、粘着層付高分子マトリックス層を固定し、

前記粘着層付高分子マトリックス層を構成する高分子マトリックス層は、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するものであり、

40

前記高分子マトリックス層の変形に伴う前記外場の変化を検出し、それに基づいて前記密閉型二次電池の変形を検出することを特徴とする密閉型二次電池の変形検出方法。

【請求項 10】

前記高分子マトリックス層は、前記フィラーとしての磁性フィラーを含有するものである請求項 9 に記載の密閉型二次電池の変形検出方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、密閉型二次電池の変形を検出するセンサと、該センサが取り付けられた密閉型二次電池と、該密閉型二次電池の変形検出方法とに関する。

【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」と呼ぶことがある）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。

10

【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、或いは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】

20

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】

特許文献1には、安全弁の内側空間に圧力センサを配置し、電池内の圧力をモニタリングする二次電池の監視装置が記載されている。かかる特許文献において、圧力をモニタリングする圧力センサの詳細は不明であるが、一般的には電気式の圧力センサが用いられ、この場合電池内部から電気配線が必要となり、密閉度が低下する懸念がある。

30

【0006】

また、特許文献2には、抵抗値が連続的に変化する感圧性導電性ゴムを電池ケースの内側に配置した内部圧力検知システムが記載されている。しかし、かかる特許文献に記載のシステムでは、抵抗変化を検出するために配線を密閉型電池の外側に出さなければならず、密閉性低下する懸念がある。

【0007】

さらに、特許文献3には、pH応答性高分子を用いた密閉不良を検知可能な巻止めテープが記載されている。しかし、密閉不良の検出にはある程度の効果はあるが、その他の電池内の情報、例えば内部圧力や電極の劣化情報は検出できない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2002-289265号公報

【特許文献2】特開2001-345123号公報

【特許文献3】特開2009-016199号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、二次電池の変形検出センサに関しては、二次電池の容積を圧迫しないように

50

小型化することが要求されることに加えて、二次電池内の空き容積部分などの任意の位置に確実に装着する必要がある。

【0010】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、密閉型二次電池内の任意の位置に配設可能であって、薄型化しつつ確実に位置固定されることにより、特性安定性に優れた密閉型二次電池の変形検出センサ、該センサが取り付けられた密閉型二次電池、および該密閉型二次電池の変形検出方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的は、下記の如き本発明により達成することができる。即ち本発明は、高分子マトリックス層と、検出部とを備える密閉型二次電池の変形検出センサであって、前記密閉型二次電池は、電極群と、前記電極群を収容する外装体とを備える単電池を少なくとも1つ有するものであり、前記高分子マトリックス層は前記外装体の内側に配設され、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、前記検出部は前記外装体の外側に配設され、前記外場の変化を検出するものであり、前記高分子マトリックス層は、少なくとも一方の面に粘着層が積層された粘着層付高分子マトリックス層であることを特徴とする、密閉型二次電池の変形検出センサに関する。

【0012】

高分子マトリックス層は、電極群と、電極群を収容する外装体とを備える単電池内の外装体内側にて、粘着層を介して電極群上で固定される。その際、必要に応じて外装体と電極群とに挟まれた状態で固定される。

【0013】

電極群の劣化、変形、あるいは電解液の劣化等により単電池が変形を生じると、それに伴って高分子マトリックス層が外装体の内部で変形し、その高分子マトリックス層の変形に伴う外場の変化が、外装体の外部に配置された検出部によって検出される。このように外場の変化を検出する構成であるため、高分子マトリックス層から検出部への電気配線が必要とせず、したがって密閉構造を妨げない。しかも変形が作用する外装体の内部に高分子マトリックス層が配置されていることにより、単電池の変形を高感度で検出することができる。さらに、上記のように粘着層を介して固定された高分子マトリックス層は、単電池の容積を圧迫しないうえ、振動などによる位置ずれが抑えられることでセンサ特性が安定したものになる。

【0014】

本発明に係る密閉型二次電池の変形検出センサでは、前記高分子マトリックス層は、前記フィラーとしての磁性フィラーを含有し、前記検出部は、前記外場としての磁場の変化を検出するものであることが好ましい。かかる構成によれば、高分子マトリックス層の変形に伴う磁場の変化を配線レスで検出することができる。また、感度領域が広いホール素子を検出部として利用することから、より広範囲にわたって高感度な検出が可能となる。

【0015】

前記密閉型二次電池の変形検出センサにおいて、前記高分子マトリックス層の厚みに対する前記粘着層の厚み比率が、0.01～1.0であることが好ましい。厚み比率が1.0よりも大きいと、電極群などの変形が粘着層を介して高分子マトリックス層に十分に伝わり難くなり、磁束密度変化が不十分となる場合がある。一方、厚み比率が0.01未満であると、高分子マトリックス層の位置ずれなどが発生し、センサ感度が不安定になる場合がある。

【0016】

前記密閉型二次電池の変形検出センサにおいて、前記高分子マトリックス層の厚みが0.01～0.4mmであり、前記粘着層の厚みが0.005～0.1mmであり、前記粘着層付高分子マトリックス層の厚みが0.015～0.5mmであることが好ましい。高分子マトリックス層の厚みが0.01mm未満では磁束密度変化が不十分となる場合があ

り、0.4 mmを超えると二次電池内でセンサの占める容積が増大することで、電池のエネルギー密度が低下する傾向がある。粘着層の厚みが0.005 mm未満では高分子マトリックス層の位置ずれなどが発生し、センサ感度が不安定になる場合があり、0.1 mmを超えると電極群などの変形が粘着層を介して高分子マトリックス層に十分に伝わり難くなり、磁束密度変化が不十分となる場合がある。同様に、前記高分子マトリックス層と前記粘着層との厚み合計が0.015 mm未満では、これらの取扱い性が悪化する傾向があり、0.5 mmを超えると二次電池内でセンサの占める容積が増大することで、電池のエネルギー密度が低下する傾向がある。磁束密度変化量および電池のエネルギー密度を十分なものとするためには、高分子マトリックス層の厚みは0.1～0.3 mmであることがより好ましい。

10

【0017】

前記密閉型二次電池の変形検出センサにおいて、前記粘着層の弾性率が0.01～5 MPaであることが好ましい。かかる範囲内に粘着層の弾性率を設定することにより、粘着層の取扱い性を確保しつつ、高分子マトリックス層の位置ずれをより確実に防止することができる。粘着層の弾性率を前記範囲に設定するためには、前記粘着層は、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て得られるポリウレタンで構成され、前記活性水素含有化合物がモノオール成分を含有することがより好ましい。

【0018】

前記密閉型二次電池の変形検出センサにおいて、前記粘着層付高分子マトリックス層は、前記粘着層を介して前記電極群の湾曲部上に固定されることが好ましい。かかる構成によれば、電池内の空き容積を有効活用できるため、電池のエネルギー密度の低下を抑制しつつ、電極群の巻き止めまたは積層ずれ防止を効果的に図ることができる。

20

【0019】

本発明に係る密閉型二次電池は、上述した変形検出センサが取り付けられたものであり、その形態は単一の電池モジュールでもよいが、複数の電池モジュールを含む電池パックであってもよい。かかる密閉型二次電池では、単電池内部の部材による変形が変形検出センサにより高感度に検出される。それでいて、二次電池の容積は変形検出センサによって圧迫されず、そのエネルギー密度は高いものになる。

【0020】

本発明に係る密閉型二次電池の変形検出方法は、電極群と、前記電極群を収容する外装体とを備える単電池を少なくとも1つ有する密閉型二次電池の変形検出方法において、前記外装体の内側にて、粘着層付高分子マトリックス層を固定し、前記粘着層付高分子マトリックス層を構成する高分子マトリックス層は、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するものであり、前記高分子マトリックス層の変形に伴う前記外場の変化を検出し、それに基づいて前記密閉型二次電池の変形を検出することを特徴とする。特に高分子マトリックス層に関しては、前記フィラーとしての磁性フィラーを含有することが好ましい。

30

【0021】

高分子マトリックス層は、粘着層を介して電極群上に固定される。電極群の劣化、変形、あるいは電解液の劣化等により単電池および二次電池が変形を生じると、それに応じて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外場の変化を検出することにより、単電池の変形を高感度に検出できる。かかる機能をさらに高めるためには、前記高分子マトリックス層は、前記フィラーとしての磁性フィラーを含有することが好ましい。

40

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】粘着層を介した高分子マトリックス層の貼り付け箇所の一例を示す断面図

【図2】粘着層を介した高分子マトリックス層の貼り付け箇所の他の例を示す断面図

【図3】本発明に係る粘着層付高分子マトリックス層の一例を示す断面図

【発明を実施するための形態】

50

【0023】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0024】

図1, 2に示した単電池2は、正極と負極をそれらの間にセパレータを介して巻回してなる電極群22と、その電極群22を収容する外装体21とを備える。電極群22は電解液とともに収容されている。単電池2の外装体21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。

【0025】

この単電池2を含む密閉型二次電池は、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。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が、コントローラなどの諸般の機器と共に筐体内に収容される。電池パックの筐体は、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。なお、本発明において、密閉型二次電池は、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。

【0026】

図1に示すように、密閉型二次電池を構成する単電池2には変形検出センサが取り付けられ、その変形検出センサは粘着層付高分子マトリックス層25と検出部4とを備えている。検出部4は、単電池2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。粘着層付高分子マトリックス層25は、例えばシート状に形成されていて、図1に示す例では巻回された電極群22の端部を巻き止めするように貼付されている。一方、図2に示す例では巻回された電極群22の端部が湾曲部に存在し、その湾曲部上で電極群22を巻き止めするように粘着層付高分子マトリックス層25が貼付されている。なお、電極群は巻回構造だけでなく積層構造であってもよい。

【0027】

図3に示す粘着層付高分子マトリックス層25は、高分子マトリックス層3および粘着層24で構成され、高分子マトリックス層3は、粘着層24を介して電極群上に固定され、その高分子マトリックス層3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する。検出部4は、その外場の変化を検出する。検出部4は、外場の変化を検出可能な程度で高分子マトリックス層3から離して配置され、好ましくは単電池2の変形による影響を受けにくい比較的堅固な箇所貼り付けられる。

【0028】

単電池内部の部材、例えば電極群22が変形すると、それに応じて高分子マトリックス層3が変形し、その高分子マトリックス層3の変形に伴う外場の変化が検出部4によって検出される。検出部4から出力された検出信号は不図示の制御装置に送られ、設定値以上の外場の変化が検出部4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、単電池2の膨れによる二次電池の変形が高感度に検出され、二次電池の破裂が未然に防止される。この変形検出センサは、二次電池の容積を圧迫せず、位置ずれが抑えられることでセンサ特性が安定する。

【0029】

図1および2の例では、それぞれ高分子マトリックス層3と検出部4を1つずつ示しているが、二次電池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1のように装着された高分子マトリックス層3と、図2のように装着された高分子マトリックス層3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3を同じ単電池2に貼り付けたり、複数の検出部4によって同じ高分子マトリックス層3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。

【0030】

本実施形態では、高分子マトリックス層3が上記フィラーとしての磁性フィラーを含有

10

20

30

40

50

し、検出部4が上記外場としての磁場の変化、つまり磁束密度変化量を検出する。この場合、高分子マトリックス層3は、エラストマー成分からなるマトリックスに磁性フィラーが分散してなる磁性エラストマー層であることが好ましい。

【0031】

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、より高い磁力が得られる希土類系が好ましい。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 μm 、より好ましくは0.1~400 μm 、更に好ましくは0.5~300 μm である。平均粒径が0.02 μm 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 μm 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。

【0032】

本発明に係る密閉型二次電池の変形検出センサは、粘着層付高分子マトリックス層と検出部とを備える。粘着層付高分子マトリックス層を構成する高分子マトリックスとしては、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、任意のものを使用可能である。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-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-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。

【0033】

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。いずれの方法であっても、磁性フィラーを活性水素含有化合物およびイソシアネート成分を含む高分子マトリックス前駆体と混合して混合液を調整する。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て混合液を調整できる。なお、必要に応じて溶剤を添加してもよい。

【0034】

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-シクロヘキサレ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シソシアネート、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。

【0035】

本発明においては活性水素含有化合物として、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、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-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ア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。

【0036】

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-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、ジフェニルメタンジアミン、ジエチ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(o-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', 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、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドの共重合体、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、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドの共重合体である。

10

20

30

40

50

【0037】

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0.35~1.1、更に好ましくは0.4~1.05である。NCO indexが0.3より小さいと、磁性エラストマー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。

【0038】

磁性エラストマー中の磁性フィラーの量は、エラストマー成分100重量部に対して、好ましくは1~2000重量部、より好ましくは5~1500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

10

【0039】

磁場の変化を検出する検出部4には、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検出部4として有用なためである。

【0040】

磁性フィラーは、着磁後にエラストマー中に導入しても構わないが、エラストマーに導入した後に着磁することが好ましい。エラストマーに導入した後に着磁することで、磁石の極性の制御が容易となり、磁場の検出が容易になる。

20

【0041】

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-YSE」などを用いて行うことができる。通常、1~8T程度の磁場を印加する。

【0042】

高分子マトリックス層3の厚みは、好ましくは0.01~0.4mm、より好ましくは0.05~0.35mm、更に好ましくは0.1~0.3mmである。高分子マトリックス層の厚みが0.01mm未満では磁束密度変化が不十分となる場合があり、0.4mmを超えると単電池内でセンサの占める容積が増大することで、電池のエネルギー密度が低下する傾向がある。

30

【0043】

なお、高分子マトリックス層中の磁性フィラーは均一に分散させても良いし、偏在させても良い。フィラーの偏在には、エラストマー成分に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、フィラーを偏在させてもよい。偏在させる場合、1枚の高分子マトリックス層中、フィラー濃度の高い領域でのフィラー偏在率は、好ましくは50を超え、より好ましくは60以上であり、更に好ましくは70以上である。この場合、フィラー濃度の低い領域でのフィラー偏在率は50未満となる。フィラー濃度の高い領域でのフィラー偏在率は最大で100であり、フィラー濃度の低い領域でのフィラー偏在率は最小で0である。また、高分子マトリックス層を、例えば2枚の積層構造からなる高分子マトリックス層で構成しても良く、この場合、フィラー濃度の高い高分子マトリックス層とフィラー濃度の低い高分子マトリックス層とを積層しても良く、フィラーを含まない高分子マトリックス層とフィラーを含む高分子マトリックス層とを積層しても良い。一方、2枚の高分子マトリックス層を積層した場合は、積層体全体のフィラー偏在率を100とした時、フィラー濃度の高い領域でのフィラー偏在率の好ましい範囲は60~100である。1枚の高分子マトリックス層中でフィラーを偏在させる場合であっても、フィラーが偏在した積層高分子マトリックス層であっても、フィラー濃度の高い領域が電極群と接するように配設することが、検知感度を高めることができるため好ましい。図3に示す例では、高分

40

50

子マトリックス層 3 の 3 a 側にフィラー濃度が高い領域を配設することが好ましい。

【0044】

フィラー偏在率は、以下の方法により測定される。即ち、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) を用いて、高分子マトリックス層の断面を 100 倍で観察する。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四等分した 4 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 (本実施形態の磁性フィラーであれば例えば Fe 元素) の存在量を求める。この存在量について、厚み方向全体の領域に対する一方側の領域の比率を算出し、それを一方側の領域でのフィラー偏在率とする。他方側の領域でのフィラー偏在率も、これと同様である。

【0045】

高分子マトリックス層 3 は、気泡を含まない無発泡体であっても構わないが、安定性やセンサ感度を高める観点から、更には軽量化の観点から、気泡を含有する発泡体であってもよい。その発泡体には、一般の樹脂フォームを用いることができるが、圧縮永久歪などの特性を考慮すると熱硬化性樹脂フォームを用いることが好ましい。熱硬化性樹脂フォームとしては、ポリウレタン樹脂フォーム、シリコン樹脂フォームなどが挙げられ、このうちポリウレタン樹脂フォームが好適である。ポリウレタン樹脂フォームには、上掲したイソシアネート成分や活性水素含有化合物を使用できる。

【0046】

ポリウレタン樹脂フォームに用いられる触媒としては、公知の触媒を限定なく使用することができるが、トリエチレンジアミン (1, 4-ジアザビスクロ [2, 2, 2] オクタン)、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテル等の第 3 級アミン触媒、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の金属触媒を用いることができる。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。

【0047】

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「NIA X CATALYST 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「BTT-24」、日本化学産業社製の「プキヤット 25」などが挙げられる。

【0048】

ポリウレタン樹脂フォームに用いられる整泡剤としては、例えば、シリコン系整泡剤、フッ素系整泡剤など、通常のポリウレタン樹脂フォームの製造に用いられるものを使用することができる。上記シリコン系整泡剤やフッ素系整泡剤として用いられるシリコン系界面活性剤やフッ素系界面活性剤は、分子内に、ポリウレタン系に可溶な部分と、不溶な部分とが存在し、上記不溶な部分がポリウレタン系材料を均一に分散し、ポリウレタン系の表面張力を下げることによって、気泡を発生させやすく、割れにくくするものであり、もちろん、上記表面張力を下げ過ぎると気泡が発生しにくくなる。本発明の樹脂フォームにおいては、例えば、上記シリコン系界面活性剤を用いる場合、上記不溶な部分としてのジメチルポリシロキサン構造によって、気泡径を小さくしたり、気泡数を多くしたりすることが可能となる。

【0049】

上記シリコン系整泡剤の市販品としては、例えば、東レ・ダウコーニング社製の「SF-2962」、「SRX 274DL」、「SF-2965」、「SF-2904」、「SF-2908」、「SF-2904」、「L5340」、エボニック・デグサ社製の「テゴスターブ (Tegostab^R) B8017、B-8465、B-8443」などが挙げられる。また、上記フッ素系整泡剤の市販品としては、例えば、3M 社製の「FC430」、「FC4430」、大日本インキ化学工業社製の「FC142D」、「F552」、「F554」、「F558」、「F561」、「R41」などが挙げられる。

【0050】

上記整泡剤の配合量は、樹脂成分 100 質量部に対して、好ましくは 1～15 質量部、より好ましくは 2～12 質量部である。整泡剤の配合量が 1 質量部未満であると発泡が十分ではなく、15 質量部を超えるとブリードアウトする可能性がある。

【0051】

高分子マトリックス層 3 を形成する発泡体の気泡含有率は、20～80 体積%であることが好ましい。気泡含有率が 20 体積%以上であると、高分子マトリックス層 3 が柔軟で変形しやすくなり、センサ感度を良好に高められる。また、気泡含有率が 80 体積%以下であると、高分子マトリックス層 3 の脆化が抑えられ、ハンドリング性や安定性が高められる。気泡含有率は、JIS Z-8807-1976 に準拠して比重測定を行い、この値と無発泡体の比重の値から算出される。

10

【0052】

高分子マトリックス層 3 を形成する発泡体の平均気泡径は、好ましくは 50～300 μm である。また、その発泡体の平均開口径は、好ましくは 15～100 μm である。平均気泡径が 50 μm 未満または平均開口径が 15 μm 未満であると、整泡剤量の増大に起因してセンサ特性の安定性が悪化する傾向にある。また、平均気泡径が 300 μm を超え、または平均開口径が 100 μm を超えると、検出対象である単電池などとの接触面積が減少し、安定性が低下する傾向にある。平均気泡径及び平均開口径は、高分子マトリックス層の断面を SEM により 100 倍の倍率で観察し、得られた画像について画像解析ソフトを用いて上記断面の任意範囲内に存在する全ての気泡の気泡径、及び全ての連続気泡の開口径を測定し、その平均値から算出される。

20

【0053】

高分子マトリックス層 3 を形成する発泡体の独立気泡率は、5～70%であることが好ましい。これにより、高分子マトリックス層 3 の圧縮されやすさを確保しつつ、優れた安定性を発揮できる。また、高分子マトリックス層 3 を形成する発泡体に対するフィラーの体積分率は、1～30 体積%であることが好ましい。

【0054】

上述したポリウレタン樹脂フォームは、磁性フィラーを含有すること以外は、通常のポリウレタン樹脂フォームの製造方法により製造できる。その磁性フィラーを含有するポリウレタン樹脂フォームの製造方法は、例えば以下の工程 (i)～(v) を含む。

(i) ポリイソシアネート成分および活性水素成分からイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを形成する工程

30

(ii) 該イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、整泡剤、触媒および磁性フィラーを混合、予備攪拌して、非反応性気体雰囲気下で、気泡を取り込むように激しく攪拌する一次攪拌工程

(iii) 更に活性水素成分を加えて、二次攪拌して、磁性フィラーを含む気泡分散ウレタン組成物を調製する工程

(iv) 該気泡分散ウレタン組成物を所望の形状に成形し、硬化して、磁性フィラーを含むウレタン樹脂フォームを作製する工程

(v) 該ウレタン樹脂フォームを着磁して磁性ウレタン樹脂フォームを形成する工程

【0055】

40

ポリウレタン樹脂フォームの製造方法としては、水などの反応型発泡剤を用いる化学的発泡法が知られているが、上記工程 (ii)、(iii) のような、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、整泡剤、触媒および磁性フィラーを含有する混合物と、活性水素成分とを、非反応性気体雰囲気下で機械的攪拌する機械的発泡法を用いることが好ましい。機械的発泡法によれば、化学的発泡法に比べて成形操作が簡便であり、発泡剤として水を用いないので、微細な気泡を有する強靱で反発弾性（復元性）などに優れた成形体得られる。

【0056】

まず、上記工程 (i) のように、ポリイソシアネート成分および活性水素成分からイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを形成し、上記一次攪拌工程 (ii) のように、

50

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、整泡剤、触媒および磁性フィラーを混合、予備攪拌して、非反応性気体雰囲気下で、気泡を取り込むように激しく攪拌し、上記二次攪拌工程（i i i）のように、更に該活性水素成分を加えて激しく攪拌して、磁性フィラーを含む気泡分散ウレタン組成物を調製する。上記工程（i）～（i v）のように、ポリイソシアネート成分、活性水素成分および触媒を含有するポリウレタン樹脂フォームにおいて、予めイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを形成してからポリウレタン樹脂フォームを形成する方法は当業者に公知であり、製造条件は配合材料によって適宜選択することができる。

【0057】

上記工程（i）の形成条件としては、まず、ポリイソシアネート成分および活性水素成分の配合比率は、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基と活性水素成分中の活性水素基との比（イソシアネート基／活性水素基）が、1.5～5、好ましくは1.7～2.3となるように選択する。また、反応温度は60～120℃が好ましく、反応時間は3～8時間が好ましい。更に、従来公知のウレタン化触媒、有機触媒、例えば東栄化工株式会社から商品名「BTT-24」で市販されているオクチル酸鉛、東ソー株式会社製の「TEDA-L33」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の「NIA XCATALYST A1」、花王株式会社製の「カオーライザー NO. 1」、「エアプロダクツ社製の「DABCO T-9」、などを用いてもよい。上記工程（i）に用いられる装置としては、上記のような条件で上記材料を攪拌混合して反応させることができるものであれば使用でき、通常のポリウレタン製造に用いられるものを使用することができる。

【0058】

上記工程（i i）の一次攪拌を行う方法としては、液状樹脂とフィラーを混合することができる一般的な混合機を用いる方法が挙げられ、例えばホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリーミキサなどが挙げられる。

【0059】

上記工程（i i）において、整泡剤をイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー側に加えて攪拌（一次攪拌）し、上記工程（i i i）において、更に上記活性水素成分を加えて二次攪拌することによって、反応系内に取り込んだ気泡が抜けにくくなり、効率的な発泡を行うことができるため好ましい。

【0060】

上記工程（i i）における非反応性気体としては可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴンなどの希ガス、これらの混合気体が例示され、乾燥して水分を除去した空気の使用が最も好ましい。また、上記一次攪拌および二次攪拌、特に一次攪拌の条件についても、通常の機械的発泡法によるウレタンフォーム製造時の条件を用いることができ、特に限定されないが、攪拌翼または攪拌翼を備えた混合機を用いて、回転数1000～10000rpmで1～30分間激しく攪拌する。そのような装置として、例えばホモジナイザー、ディゾルバー、メカニカルフロス発泡機などが挙げられる。

【0061】

上記工程（i v）において、上記気泡分散ウレタン組成物をシート状など所望の形状に成形する方法も特に限定されず、例えば、上記混合液を離型処理したモールド内に注入し、硬化させるバッチ式成形方法、離型処理した面材上に上記気泡分散ウレタン組成物を連続的に供給し硬化させる連続成形方法を用いることができる。また、上記硬化条件も、特に限定されず、60～200℃で10分間～24時間が好ましく、硬化温度が高すぎると上記樹脂フォームが熱劣化してしまい機械的強度が悪化し、硬化温度が低すぎると上記樹脂フォームの硬化不良が生じてしまう。また、硬化時間が長すぎると上記樹脂フォームが熱劣化してしまい機械的強度が悪化し、硬化時間が短すぎると上記樹脂フォームの硬化不良が生じてしまう。

【0062】

上記工程（v）において、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-YSE」などを用いて行うことができる。通常、1～8 T程度の磁場を印加する。磁性フィラーは、着磁後に磁性フィラー分散液を形成する上記工程（ii）において添加してもよいが、途中の工程での磁性フィラーの取り扱い作業性などの観点から、上記工程（v）において着磁することが好ましい。

【0063】

本発明においては、高分子マトリックス層の柔軟性を損ねない程度に封止材を設けても良い。封止材としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂またはそれらの混合物を用いることができる。熱可塑性樹脂としては、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、フッ素系熱可塑性エラストマー、エチレン・アクリル酸エチルコポリマー、エチレン・酢酸ビニルコポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリブタジエン等を挙げることができる。また、熱硬化性樹脂としては、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・ブタジエンゴム、ポリクロロプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム等のジエン系合成ゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、エピクロルヒドリンゴム等の非ジエン系ゴム、天然ゴム、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。封止材として前記熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂またはそれらの混合物を使用する場合、例えばフィルム状のものを好適に使用することができる。これらのフィルムは積層されていても良く、また、アルミ箔などの金属箔や上記フィルム上に金属が蒸着された金属蒸着膜を含むフィルムであっても良い。

【0064】

粘着層は、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て得られるポリウレタンで構成され、かかる活性水素含有化合物およびイソシアネート成分は、前記高分子マトリックス層を形成する際に使用可能な化合物を同様に使用可能である。ただし、本発明においては、粘着層を構成する活性水素含有化合物がモノオール成分を含有することが好ましい。

【0065】

官能基数が1であるモノオール成分としては、ポリウレタンの技術分野において公知のものを使用可能であるが、本発明においては特に、ニトリル基やニトロ基などの極性基を有するモノオールが好適に使用可能である。これらのモノオールの具体例として、エチレンシアノヒドリン（2-シアノエチルアルコール）、2-ヒドロキシブチロニトリル、2-ヒドロキシイソブチロニトリル、3-ヒドロキシブチロニトリル、3-ヒドロキシグルタロニトリル、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオニトリル、o-シアノベンジルアルコール、m-シアノベンジルアルコール、p-シアノベンジルアルコール、4-（2-ヒドロキシエチル）ベンゾニトリル、2-ニトロエタノール、2-メチル-2-ニトロ-1-プロパノール、3-ニトロ-2-ブタノール、3-ニトロ-2-ペンタノール、o-ニトロベンジルアルコール、m-ニトロベンジルアルコール、p-ニトロベンジルアルコール、2-メチル-3-ニトロベンジルアルコール、3-メチル-2-ニトロベンジルアルコール、3-メチル-4-ニトロベンジルアルコール、4-メチル-3-ニトロベンジルアルコール、5-メチル-2-ニトロベンジルアルコール、3-メトキシ-4-ニトロベンジルアルコール、4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルアルコール、4-メトキシ-3-ニトロベンジルアルコール、5-ヒドロキシ-2-ニトロベンジルアルコール、4-ヒドロキシ-3-ニトロベンジルアルコール、2-（4-ニトロフェニル）エタノールなどが挙げられる。その他の使用可能なモノオール成分としては、当業者に公知のモノ

アルコール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどや下記一般式(1)：



(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、*n*は1～5の整数である)で表されるモノオール化合物、具体的に例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-メトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-*p*-イソオクチルフェニルエーテル；酢酸、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボン酸類のアルキレンオキサイド付加物など、が挙げられる。

【0066】

粘着層の厚みは0.005～0.1mmであることが好ましい。粘着層の厚みが0.005mm未満では高分子マトリックス層の位置ずれなどが発生し、センサ感度が不安定になる場合があり、0.1mmを超えると電極群などの変形が粘着層を介して高分子マトリックス層に十分に伝わり難くなり、磁束密度変化が不十分となる場合がある。

【0067】

粘着層付高分子マトリックス層の厚みは0.015～0.5mmであることが好ましい。高分子マトリックス層と前記粘着層との厚み合計が0.015mm未満では、これらの取扱い性が悪化する傾向があり、0.5mmを超えると二次電池内でセンサの占める容積が増大することで、電池のエネルギー密度が低下する傾向がある。

【0068】

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。

【0069】

前述の実施形態では、高分子マトリックス層3が、粘着層24を介して巻回された電極群22の端部を巻き止めするように貼付された例(図1)、および巻回された電極群22の端部が湾曲部に存在し、その湾曲部上で電極群22を巻き止めするように貼付された例を示したが、これに限定されない。例えば粘着層付高分子マトリックス層が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。

【0070】

前述の実施形態では、磁場の変化を利用した例を示したが、電場などの他の外場の変化を利用する構成でもよい。例えば、高分子マトリックス層がフィラーとして金属粒子、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの導電性フィラーを含有し、検出部が外場としての電場の変化(抵抗あるいは誘電率の変化)を検出する構成が考えられる。

【実施例】

【0071】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0072】

高分子マトリックス層となる磁性ポリウレタンエラストマーおよび粘着層の製造には、以下の原料を用いた。

TDI-80：トルエンジイソシアネート(三井化学社製、2,4-体=80%、コストモネートT-80)

活性水素含有化合物A：3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよびトリメチロールプロパンとアジピン酸を出発原料としたポリエステルポリオール(OH価56、官能基数

10

20

30

40

50

3、クラレ社製、F-3010)

活性水素含有化合物B：3-メチル-1, 5-ペンタンアジペート（OH価56、官能基数2、クラレ製、P-2010）

活性水素含有化合物C：エチレンシアノヒドリン（OH価789、官能基数1、東京化成社製）

活性水素含有化合物D：n-プロピルアルコール（OH価933、官能基数1、ナカライテスク社製）

ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫（ナカライテスク社製）

ネオジム系フィラー：MQP-14-12（平均粒径：50 μm, モリコープ・マグネクエンチ社製）

10

【0073】

実施例1

（粘着層の製造）

反応容器に、反応容器に、活性水素含有化合物A 42.6重量部および活性水素含有化合物B 42.6重量部を入れ、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、反応容器にトルエンジイソシアネート14.8重量部を添加して、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。

【0074】

活性水素含有化合物A 15.0重量部、活性水素含有化合物C 5.0重量部およびジラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.12重量部の混合液を60.0gの酢酸エチルに溶解させたプレポリマーA 100.0重量部に添加し、自転・公転ミキサー（シンキー社製）にて混合、脱泡し、ポリウレタン組成物を調製した。この組成物を所望の厚み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、ドクターブレードにて所望の厚みに調整した。その後、80℃で3時間硬化を行って、粘着性を有するポリウレタン樹脂（粘着層）を得た。

20

【0075】

（粘着層付き高分子マトリックス層の製造）

活性水素含有化合物A 189.4重量部およびジラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.29重量部の混合液にネオジム系フィラー（モリコープ・マグネクエンチ社製、MQP-14-12、平均粒径50 μm）537.5重量部を添加し、フィラー分散液を調製した。このフィラー分散液を減圧脱泡し、同様に減圧脱泡した上記プレポリマーA 100.0重量部を添加して、自転・公転ミキサー（シンキー社製）にて混合、脱泡し、磁性フィラーを含有するポリウレタン組成物を調製した。次に、上記にて製造した粘着性を有するポリウレタン上に厚み0.25mmのスパーサーを貼り付け、そこへ前記ポリウレタン組成物を注入し、ニップロールにて厚みを調整した。その後、80℃で1時間硬化を行って、磁性フィラーを含有するポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂を着磁装置（電子磁気工業社製）にて2.0Tで着磁することにより、粘着層付磁性ポリウレタン樹脂を得た。

30

【0076】

実施例2

粘着層組成、高分子マトリックス層厚みおよび／または粘着層厚みを表1に記載のものに変更したこと以外は実施例1と同様にして粘着層付磁性ポリウレタン樹脂を得た。

40

【0077】

比較例1

粘着層を有しないこと以外は実施例1と同様にして磁性ポリウレタン樹脂を得た。

【0078】

実施例1～6および比較例1で得られた磁性ポリウレタン樹脂を用いて、磁束密度変化および特性安定性評価を以下の方法で行った。

【0079】

50

（粘着層の圧縮弾性率）

上記と同様の方法にて作製した厚み25.0mmの粘着層をJIS K-7312に準拠し、オートグラフAG-X（島津製作所社製）を用いて、室温下で、圧縮速度1mm/minにて圧縮試験を行った。試験片には厚さ12.5mm、直径29.0mmの直円柱形のサンプルを用いた。なお、2.4%～2.6%歪みにおける応力値から圧縮弾性率を求めた。

【0080】

（粘着力）

粘着層付きポリウレタン樹脂を被着体であるアルミ箔と接着させ、JIS Z-0237に準拠し、オートグラフAG-X（島津製作所社製）を用いて、室温下で、引張速度50mm/minにて180°引きはがし粘着力を測定した。試験片の接着部は幅25mm、長さ50mmとした。

10

【0081】

（磁束密度変化）

ステンレス板に検出部であるホール素子（旭化成エレクトロニクス社製、EQ-430L）を両面テープで貼り付けた。この上面から作製した粘着層付磁性ポリウレタン樹脂を貼り付け、50mm×50mmの面圧子を用いて圧力を印加し、10%歪み時における圧力無印加時（0%歪み時）に対する磁束密度の変化を測定した。

【0082】

（センサ特性の評価）

作製した粘着層付き磁性ポリウレタン樹脂を振動試験機に設置し、振動数200Hz、振幅0.8mm（全振幅1.6mm）の正弦波を与え、振動試験を行った。なお、正弦波は互いに垂直な3方向からそれぞれ3時間ずつ印加した。この振動試験前後の10%歪み時の磁束密度変化から特性安定性を求めた。測定回数は10回とした。

20

【0083】

【表 1】

粘着層組成	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		比較例1	
	ポリマー		100.0		100.0		100.0		100.0		100.0		—	
粘着層組成	活性水素基含有化合物	A	15.0	150	150	68	41.4	150	41.4	150	150	—	—	—
		C	5.0	50	50	5.6	3.1	5.0	3.1	5.0	3.1	—	—	—
		D									4.2	—	—	—
		酢酸エチル	60.0	60.0	60.0	56.2	72.3	60.0	72.3	60.0	59.6	—	—	—
粘着層組成	触媒		0.12	0.12	0.12	0.11	0.14	0.12	0.14	0.12	0.12	—	—	—
		NCI index	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	—	—	—
		モオール基含有量 (meq/g)	0.58	0.58	0.58	0.70	0.30	0.58	0.30	0.58	0.58	—	—	—
		粘着層付高分子マトリックス厚み (mm)	0.289	0.107	0.404	0.294	0.288	0.404	0.288	0.288	0.101	0.274	0.274	0.274
粘着層組成	高分子マトリックス厚み (mm)		0.248	0.015	0.392	0.216	0.253	0.392	0.253	0.253	0.017	0.274	0.274	0.274
		粘着層厚み (mm)	0.041	0.092	0.012	0.038	0.035	0.012	0.035	0.035	0.087	—	—	—
		(粘着層厚み)/(高分子マトリックス層厚み)	0.17	6.13	0.031	0.18	0.14	0.031	0.14	0.14	5.12	—	—	—
		粘着層の圧縮弾性率 (MPa)	0.16	0.16	0.16	0.08	4.61	0.16	4.61	0.16	0.23	—	—	—
粘着層組成	粘着層の圧縮弾性率 (MPa)		1.12	1.18	0.86	1.16	0.77	0.86	0.77	0.77	0.92	0.27	0.27	0.27
		粘性安定性 (%)	8.4	7.8	10.6	10.1	11.3	10.6	11.3	11.3	9.6	18.2	18.2	18.2
		磁束密度変化 (Gauss) @10%歪み	0.98	0.34	1.17	0.87	0.56	1.17	0.56	0.56	0.30	0.27	0.27	0.27

【0084】

比較例 1 に係る磁性ポリウレタン樹脂は粘着層を有しないため、振動により位置ずれが生じ、特性安定性が非常に悪いものであった。一方、実施例 1 ～ 6 に係る磁性ポリウレタ

10

20

30

40

50

ン樹脂は位置固定性が良く、その結果、特性安定性に優れることがわかる。特に、実施例において、粘着層の厚みが厚いほど、振動試験時の追従性が向上するため、特性安定性が向上することがわかる。また、高分子マトリックス層の厚みが厚くなるほど、含有される磁性フィラーの量が多くなるため、磁束密度変化が大きくなることがわかる。

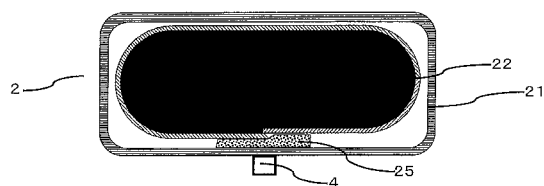
【符号の説明】

【0085】

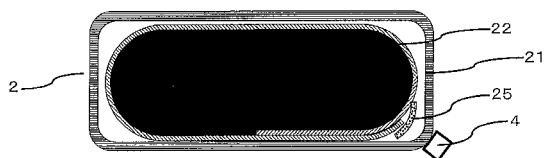
- 2 単電池
- 3 高分子マトリックス層
- 4 検出部
- 21 外装体
- 22 電極群
- 24 粘着層
- 25 粘着層付高分子マトリックス層

10

【図1】



【図2】



【図3】

