

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B1)

(11)特許番号
特許第7121325号
(P7121325)

(45)発行日 令和4年8月18日(2022.8.18)

(24)登録日 令和4年8月9日(2022.8.9)

(51)Int.Cl.	F I	
H O 1 M 50/198 (2021.01)	H O 1 M 50/198	
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	
H O 1 M 50/193 (2021.01)	H O 1 M 50/193	
H O 1 M 50/184 (2021.01)	H O 1 M 50/184	A
H O 1 M 10/0566 (2010.01)	H O 1 M 10/0566	
請求項の数 10 (全 28 頁)		

(21)出願番号 特願2022-8400(P2022-8400)	(73)特許権者 000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22)出願日 令和4年1月24日(2022.1.24)	
審査請求日 令和4年1月24日(2022.1.24)	
(31)優先権主張番号 特願2021-17472(P2021-17472)	(74)代理人 110001531 特許業務法人タス・マイスター
(32)優先日 令和3年2月5日(2021.2.5)	(72)発明者 牛嶋 尊 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会 社内
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 柳口 富彦 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会 社内
最終頁に続く	

(54)【発明の名称】封止部材及び電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水系電解液を使用する電池用の封止部材であって、
前記封止部材は、角形断面を有する円環形状であり、
前記角形断面（円環形状の封止部材を円の中心から外部方向に切断した場合の断面形状）
は、正方形又は長方形であり、
前記封止部材を構成する素材は、弾性を有する素材からなるものであり、
装着時の圧縮率Rが50%以上、65%以下であり、
封止部材を構成する素材のJ I S K 6 2 5 1 準拠による破断伸びをE b、断面縦横比を
 β とした場合、
 $E b \geq a \times \beta^b$

（ $\beta = T / W$ （Wは、円環形状の封止部材断面において、円環の軸方向の距離、Tは、周
方向の距離である。））

$a = 6.919 \times R - 2.066$

$b = 2.278 \times R - 1.767$

を満たすことを特徴とする封止部材。

【請求項2】

Tは、

$0.4 \text{ mm} \leq T \leq 3.5 \text{ mm}$

を満たすものである請求項1記載の封止部材。

【請求項3】

Wは、

$$0.4\text{ mm} \leq W \leq 3.5\text{ mm}$$

を満たすものである請求項1記載の封止部材。

【請求項4】

圧縮率は、52%以上である請求項1、2又は3記載の封止部材。

【請求項5】

弾性を有する素材は、含フッ素エラストマーである請求項1～3のいずれかに記載の封止部材。

【請求項6】

弾性を有する素材は、ビニリデンフルオライド単位を含有するエラストマーである請求項1～4のいずれかに記載の封止部材。

【請求項7】

$$3.0 \geq a \times \beta^b$$

$$(a = 6.919 \times R - 2.066$$

$$b = 2.278 \times R - 1.767)$$

を満たす請求項5記載の封止部材。

【請求項8】

非水系電解液を使用する電池は、リチウムイオン電池である請求項1～6のいずれかに記載の封止部材。

【請求項9】

電池は、角型電池である請求項1～7のいずれかに記載の封止部材。

【請求項10】

請求項1～8のいずれかの封止部材を有することを特徴とする非水系電解液を使用する電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、封止部材及び電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水系電解液を使用する電池において、電極部において封止を行うことが必要であり、このような封止に際しては封止部材が使用される。封止部材は、電池内の非水系電解液の漏れや透過を抑制するという機能を有するものである（特許文献1）。

特許文献2は、円筒型電池において、このような封止部材を圧縮して装着することを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2001-126684号

【特許文献2】特開2000-30675号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示は、電解液の透過・漏洩を抑制する効果と、封止部材の破損の発生率を低下させるという効果の両方の効果を両立させた封止部材を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、

非水系電解液を使用する電池用の封止部材であって、

10

20

30

40

50

前記封止部材は、角形断面を有する円環形状であり、
 前記角形断面（円環形状の封止部材を円の中心から外部方向に切断した場合の断面形状）
 は、正方形又は長方形であり、

前記封止部材を構成する素材は、弾性を有する素材からなるものであり、
 装着時の圧縮率 R が 50 % 以上、65 % 以下であり、
 封止部材を構成する素材の JIS K 6251 準拠による破断伸びを E_b 、断面縦横比を β とした場合、

$$E_b \geq a \times \beta^b$$

（ $\beta = T/W$ （ W は、円環形状の封止部材断面において、円環の軸方向の距離、 T は、周方向の距離である。））

$$a = 6.919 \times R - 2.066$$

$$b = 2.278 \times R - 1.767$$

を満たすことを特徴とする封止部材である。

【0006】

T は、

$$0.4 \text{ mm} \leq T \leq 3.5 \text{ mm}$$

を満たすものであることが好ましい。

W は、

$$0.4 \text{ mm} \leq W \leq 3.5 \text{ mm}$$

を満たすものであることが好ましい。

圧縮率は、52 % 以上であることが好ましい。

【0007】

弾性を有する素材は、含フッ素エラストマーであることが好ましい。

弾性を有する素材は、ビニリデンフルオライド単位を含有するエラストマーであることが好ましい。

本開示の封止部材は、

$$3.0 \geq a \times \beta^b$$

$$(a = 6.919 \times R - 2.066$$

$$b = 2.278 \times R - 1.767)$$

を満たすことが好ましい。

【0008】

非水系電解液を使用する電池は、リチウムイオン電池であることが好ましい。

電池は、角型電池であることが好ましい。

本開示は、上述したいずれかの封止部材を有することを特徴とする非水系電解液を使用する電池でもある。

【発明の効果】

【0009】

本開示の封止部材は、電解液の透過・漏洩を抑制することができるとともに、封止部材の破損の発生率を低下させるという点でも優れるものであり、これらの性能を両立させることで、非水系電解液を使用する電池において好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】角型の電池の一例を示す模式図である。

【図2】電極の一例を示す模式図である。

【図3】本開示の封止部材の一例を示す模式図である。

【図4】本開示の封止部材の一例の断面図を示す模式図である。

【図5】本開示の封止状態の一例を示す断面図である。

【図6】封止部材における圧縮率と透過量との関係を示す図である。

【図7】シミュレーションによって封止部材の最大歪みを算出する一例の断面図を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図8】シミュレーションによる封止部材表面における最大歪みと圧縮率との関係を示す図である。

【図9】シミュレーションによる封止部材表面における最大歪みと断面縦横比との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本開示を詳細に説明する。

上述したように、非水系電解液を使用する電池における封止部材は、電解液の透過を抑制することが重要な役割である。

更に、封止部材は、部材を高度に密着させることが必要であるため、一般にはエラストマー等の弾性を有する素材からなるものが使用される。電解液の成分は、一部がこのような封止部材を透過し、長期使用した場合には電解液が減少する。電解液が減少すると、電池性能の劣化の原因となるため、このような電解液中の成分の透過を抑制することが必要となる。特に二次電池は、長期間使用されるものであることから、このような透過の抑制は重要な課題となる。

【0012】

上記封止部材を圧縮して装着することで電解液成分の透過を抑制することができることは、公知である。しかし、その詳細は検討されていない。また、圧縮して装着すると、封止部材中の内部歪みが高くなり、封止部材に割れ等の破損を生じやすくなるという問題がある。したがって、封止部材の透過性を抑制するとともに、割れを生じさせないことが重要な課題となる。使用する素材や圧縮率が同一であっても、封止部材の形状によって、割れや破損の生じやすさは異なる。したがって、上述したような圧縮率に耐えられるような封止部材の形状について、コンピューターシミュレーションによって検討を行った。さらに、得られた結果に従って、割れが生じにくい封止部材の形状の条件を得た。さらに、このような条件が妥当なものであるか否かを、実際に封止部材を製造して、物性を測定することによって確認した。

【0013】

以上のように、封止部材の圧縮率を特定の範囲のものとしても破損の発生率を低下させることができ、電解液透過量の低減と物理的強度の両立を図ることができるような形状を有する封止部材によって、本開示を完成した。

【0014】

すなわち、本開示は、非水系電解液を使用する電池用の封止部材であって、弾性を有する素材からなるものであり、装着時の圧縮率 R が50%以上であり、封止部材を構成する素材の破断伸びを E_b 、断面寸法の縦横比を β とした場合、

$$E_b \geq a \times \beta^b$$

$$(a = 6.919 \times R - 2.066$$

$$b = 2.278 \times R - 1.767)$$

を満たすことを特徴とする封止部材である。

以下、これを順次詳述する。

【0015】

(本開示の封止部材が使用される電池)

本開示の封止部材は、非水系電解液を使用する電池に使用される封止部材である。上述したように、電解液の透過を抑制できるという特徴を有するものであることから、非水系電解液を有する任意の電池において使用することができる。

【0016】

電池として具体的には、リチウムイオン電池、リチウム電池、リチウム硫黄電池、ナトリウムイオン電池、ニッケル水素電池等を挙げることができる。これらのなかでも、リチウムイオン電池において特に好適に使用することができる。

【0017】

本開示の電池は、非水系電解液を使用するものである。すなわち、電解液成分の透過を抑

制するという効果を有するものであることから、このような非水系電解液を有する電池において本開示の封止部材を使用した場合に優れた効果を奏する。

【0018】

電池ケース内に収容される電解質の構成について説明する。本実施形態の電解質は例えばLiPF₆等のリチウム塩である。例えば、適当量のLiPF₆等のリチウム塩をジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒のような非水電解液に溶解して電解液として使用することができる。上記電解液を注入して封止することによって本実施形態の電池は構築される。

【0019】

リチウムイオン電池は、角型のものや円筒型のもの等が公知であるが、これらのいずれにおいても使用することができる。

10

角型リチウムイオン電池の一例を図1に示した。角型リチウムイオン電池は、直方体型の筐体中に電池部材を装着し、図1の上部面に設けられた2個の貫通孔に対して、電極を設置する。その際に、電極とともに、本開示の封止部材を装着し、筐体内の非水系電解液の透過・漏洩を防ぐものである。したがって、この場合は、1つの電池につき、2個の封止部材が使用されることとなる。

【0020】

一方、円筒型リチウムイオン電池は、円筒型容器に設けられた貫通孔に陽極を装着する際、封止部材を使用する。この場合は、1つの電池につき、1個の封止部材が使用されることとなる。しかしながら、円筒型リチウムイオン電池は、一般に電池中に存在する非水系電解液の量が少ない。したがって、絶対的な透過量が少なかった場合であっても、電池性能の低下の割合は大きい。よって、上記角型リチウムイオンと同等以上の透過度を有することが求められると推測される。以上の観点から、上述した本開示の封止部材を円筒型リチウムイオン電池に適用した場合においても、優れた効果を奏する。

20

【0021】

(圧縮率R)

本開示においては、封止部材を圧縮率50%以上で装着する。圧縮率が高い状態で封止部材を装着することで、透過率が低下する。この点について、実験による検討を行った。なお、本開示において、圧縮率Rは、封止部材の圧縮方向における、圧縮前から圧縮後への厚みの寸法変化量を、圧縮前の厚みの寸法値で除した比率で表したものである。百分率(%)で表記する場合は、その数値に100を掛けた数値とする。

30

【0022】

上記圧縮率は、50%以上であることがより好ましく、52%以上であることが更に好ましく、54%以上であることが更に好ましい。上記圧縮率は、80%以下であることがより好ましく、70%以下であることが更に好ましく、65%以下であることが更に好ましい。上記圧縮率の上限は特に限定されるものではないが、組付け工程においてある一定上の圧縮率を付与することは、電池の蓋など電池を構成する周辺部材の変形により不具合を生じさせる恐れがあるため、現実的に実施可能な範囲として上記範囲が好ましい値となる。このような数値範囲が導かれた根拠を示す。

【0023】

40

電池(特に二次電池)は、10000時間の耐久性を有することが望まれている。これを実現するためには、10000時間経過後の電解液の透過量が10%未満であることが望まれる。一方、一般的な角型リチウムイオン電池においては、電解液は、約100g封入されている。よって、1000時間での電解液の透過量を0.05g未満とすることが必要となる。

【0024】

このような透過量を得るための圧縮率について検討するため、60℃×1000時間における電解液の透過量と圧縮率の関係を実験によって明らかにした。実験は以下に従って行った。

【0025】

50

装置においては、電池における電極部の部品構成と同様に、電解液を封入した容器、および、封止部材と共に容器出口を密封するための電極を模した蓋体から構成され、封止部材を容器と蓋体によって厚み方向に所定の圧縮率で圧縮し、その後一定時間その状態を保持する。容器と蓋体は、実施時に変形しないように封止部材に対して十分な剛性を持ち、さらに非水電解液が不透過性のもので、実際の電池に使用されるアルミ合金を用いた。透過量の測定は、時間経過に伴う装置の全重量の変化量を測定し求めた。

【0026】

上記実験においては、弾性を有する素材として、VdF系含フッ素エラストマー（ポリマー組成VdF/TFE/HFP=50/20/30mol%、ヨウ素含有量0.5質量%）を用いた。なお、ここで使用したエラストマーは、以下の組成を有するものを以下の成型方法によって成型して得られたものである。

10

【0027】

（配合）

上記VdF系含フッ素エラストマー100質量部、MTカーボン20質量部、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）4質量部、有機過酸化物（2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン）1.5質量部をオープンロールにて混練し、組成物を作製した。

（成型方法）

上記組成物を金型内に入れ、圧縮成形機により圧力をかけ、170℃×10分で二次加硫処理して成型し、封止部材を得た。

20

【0028】

製造した封止部材は、角型断面を有する円環形状のものであり、円環外径は17.7mmであり、Tが1.6mmであり、Wが1.75mmのものである。

【0029】

この結果を図6に示す。

図6に示したように、圧縮率を50%以上とすることで、1000時間で電解液の透過量を0.05g以下とすることができると実験によって明らかとなった。

一方、圧縮率が高くなれば歪みもまた高くなるため、割れや破損を生じやすくなる。このため、圧縮率50%以上で装着しても割れや破損の発生率を低減できるような形状とすることが必要とされる。このような形状及び封止部材を構成する素材について、以下に詳述する。

30

【0030】

（封止部材を構成する素材）

本開示の封止部材は、弾性を有する素材からなるものである。すなわち、弾性を有する素材を使用することで、封止部材としての性能を得るものである。弾性を有する素材としては特に限定されるものではなく、一般にエラストマーと呼ばれる重合体又はその架橋物を使用することができる。一般的には、エラストマーの架橋物がより好ましい。上記弾性を有する素材は、電解液成分の透過性が低いことから、含フッ素エラストマー、その架橋物が最も好適である。上記架橋物は、エラストマーが架橋基を有する内部架橋によるものであってもよいし、架橋剤と併用するものであってもよい。

40

【0031】

含フッ素エラストマーとしては、部分フッ素エラストマー、パーフルオロエラストマーを例示することができる。以下にこれらを詳述する。

【0032】

（部分フッ素エラストマー）

部分フッ素エラストマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、フッ化ビニリデン（VdF）および一般式： $CF_2=CF-Rf^a$ （式中、 Rf^a は $-CF_3$ または $-ORf^b$ （ Rf^b は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基））で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物（たとえばヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）など）からなる群より選ばれる少なくとも

50

も1種の単量体に由来する構造単位を含むことが好ましい。含フッ素エラストマーとしては、なかでも、VdF単位またはTFE単位を含有するエラストマーが好ましい。

【0033】

部分フッ素エラストマーとしてより具体的には、VdF系含フッ素エラストマー、TFE／プロピレン（Pr）系含フッ素エラストマー、TFE／Pr／VdF系含フッ素エラストマー、エチレン（Et）／HFP系含フッ素エラストマー、Et／HFP／VdF系含フッ素エラストマー、Et／HFP／TFE系含フッ素エラストマーなどが挙げられる。これらの中でも、VdF系含フッ素エラストマー、TFE／Pr系含フッ素エラストマー又はTFE／Pr／VdF系含フッ素エラストマーが、耐熱老化性、耐油性が良好な点からより好適である。

10

【0034】

VdF系含フッ素エラストマーは、VdF単位を有する部分フッ素エラストマーである。VdF系含フッ素エラストマーは、VdF単位が、VdF単位とその他の単量体に由来する単量体単位との合計モル数の20モル%以上、90モル%以下が好ましく、40モル%以上、85モル%以下がより好ましく、45モル%以上、80モル%以下が更に好ましく、50モル%以上、80モル%以下が特に好ましい。

【0035】

VdF系含フッ素エラストマーにおけるその他の単量体としては、VdFと共重合可能な単量体であれば特に限定されず、たとえば、含フッ素単量体を使用することができる。

【0036】

VdF系含フッ素エラストマーとしては、VdF／HFP共重合体、VdF／TFE／HFP共重合体、VdF／CTFE共重合体、VdF／CTFE／TFE共重合体、VdF／PAVE共重合体、VdF／TFE／PAVE共重合体、VdF／HFP／PAVE共重合体、VdF／HFP／TFE／PAVE共重合体、VdF／TFE／Pr共重合体、VdF／Et／HFP共重合体及びVdF／CH₂=CFCF₃の共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましい。また、VdF以外の他の単量体として、TFE、HFP及びPAVEからなる群より選択される少なくとも1種の単量体を有するものであることがより好ましい。

20

【0037】

VdF系含フッ素エラストマーとしては、これらのなかでも、VdF／HFP共重合体、VdF／TFE／HFP共重合体、VdF／CH₂=CFCF₃の共重合体、VdF／PAVE共重合体、VdF／TFE／PAVE共重合体、VdF／HFP／PAVE共重合体及びVdF／HFP／TFE／PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましく、VdF／HFP共重合体、VdF／HFP／TFE共重合体、VdF／CH₂=CFCF₃の共重合体及びVdF／PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体がより好ましい。

30

【0038】

VdF／PAVE共重合体としては、VdF／PAVEの組成が（65～90）／（35～10）（モル%）のものが好ましい。また、VdF／PAVEの組成は、（50～78）／（50～22）（モル%）であることも好ましい形態の一つである。

40

【0039】

VdF／TFE／PAVE共重合体としては、VdF／TFE／PAVEの組成が（40～80）／（3～40）／（15～35）（モル%）のものが好ましい。

【0040】

VdF／HFP／PAVE共重合体としては、VdF／HFP／PAVEの組成が（65～90）／（3～25）／（3～25）（モル%）のものが好ましい。

【0041】

VdF／HFP／TFE／PAVE共重合体としては、VdF／HFP／TFE／PAVEの組成が（40～90）／（0～25）／（0～40）／（3～35）（モル%）のも

50

のが好ましく、 $(40 \sim 80) / (3 \sim 25) / (3 \sim 40) / (3 \sim 25)$ (モル%)
のものがより好ましい。

【0042】

VdF/CH₂=CFCF₃の共重合体としては、VdF/CH₂=CFCF₃単位が $(85 \sim 20) / (15 \sim 80)$ (モル%)であり、VdFおよびCH₂=CFCF₃以外の他の単量体単位が全単量体単位の0~50モル%のものが好ましく、VdF/CH₂=CFCF₃単位のモル%比が $(80 \sim 20) / (20 \sim 80)$ であることがより好ましい。また、VdF/CH₂=CFCF₃単位の組成は、 $(78 \sim 50) / (22 \sim 50)$ (モル%)であることも好ましい形態の一つである。

【0043】

また、VdF/CH₂=CFCF₃の共重合体としては、VdF/CH₂=CFCF₃単位が $(85 \sim 50) / (15 \sim 50)$ (モル%)であり、VdFおよびCH₂=CFCF₃以外他の単量体単位が全単量体単位の1~50モル%であるものも好ましい。VdFおよびCH₂=CFCF₃以外の他の単量体としては、TFE、HFPE、PMVE、パーフルオロエチルビニルエーテル(PEVE)、PPVE、CTFE、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、Et、Pr、アルキルビニルエーテル、架橋性基を与える単量体などのVdF系含フッ素エラストマーにおけるその他の単量体として例示した単量体が好ましく、なかでもPMVE、CTFE、HFPE、TFEであることがより好ましい。

【0044】

TFE/Pr系部分フッ素エラストマーは、TFE45~70モル%、Pr55~30モル%からなる含フッ素共重合体をいう。これら2成分に加えて、特定の第3成分を含んでもよい。

【0045】

特定の第3成分としては、例えばTFE以外の含フッ素オレフィン(例えば、VdF、HFPE、CTFE、パーフルオロ(ブチルエチレン)等)、含フッ素ビニルエーテル(パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)等)等の含フッ素単量体； α -オレフィン(エチレン、1-ブテン等)、ビニルエーテル類(エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニル、メタクリル酸ビニル等)の炭化水素系単量体；等を含んでもよい。上記特定の第3成分は、1種でもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0046】

TFE/Pr系部分フッ素エラストマーは、VdFを含むことが好ましく、TFE/Pr系部分フッ素エラストマーの中で、TFEとPrとVdFとからなるエラストマーを、TFE/Pr/VdF系フッ素エラストマーという。

【0047】

TFE/Pr/VdF系フッ素エラストマーは、更に、VdF以外の上記特定の第3成分を含んでもよい。上記特定の第3成分は、1種でもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。TFE/Pr系部分フッ素エラストマーにおける、第3成分の合計の含有量は、35モル%以下が好ましく、33モル%以下がより好ましく、31モル%以下が更に好ましい。

【0048】

Et/HFPE共重合体としては、Et/HFPEの組成が、 $(35 \sim 80) / (65 \sim 20)$ (モル%)であるものが好ましく、 $(40 \sim 75) / (60 \sim 25)$ (モル%)であるものがより好ましい。

【0049】

Et/HFPE/TFE共重合体は、Et/HFPE/TFEの組成が、 $(35 \sim 75) / (25 \sim 50) / (0 \sim 15)$ (モル%)であるものが好ましく、 $(45 \sim 75) / (25 \sim 45) / (0 \sim 10)$ (モル%)であるものがより好ましい。

【0050】

部分フッ素エラストマーとしては、VdF単位を含む部分フッ素エラストマーが好ましく、VdF/HFP共重合体またはVdF/HFP/TFE共重合体がより好ましく、VdF/HFP/TFEの組成が(32~85)/(10~34)/(0~34) (モル%)であるものが特に好ましい。VdF/HFP/TFEの組成としては、(32~85)/(15~34)/(0~34) (モル%)がより好ましく、(47~81)/(17~29)/(0~26) (モル%)が更に好ましい。

【0051】

例えば、上記VdF/HFP共重合体において、VdF/HFPの組成としては、好ましくは(45~85)/(15~55) (モル%)であり、より好ましくは(50~83)/(17~50) (モル%)であり、さらに好ましくは(55~81)/(19~45) (モル%)であり、特に好ましくは(60~80)/(20~40) (モル%)である。

10

【0052】

VdF/HFP/TFE共重合体において、VdF/HFP/TFEの組成としては、好ましくは(32~80)/(10~34)/(4~34) (モル%)である。

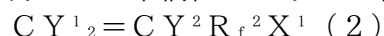
【0053】

上述した構成は、部分フッ素エラストマーの主単量体の構成であり、主単量体に加えて、架橋性基を与える単量体を共重合してもよい。架橋性基を与える単量体としては、製造法や架橋系に応じて適切な架橋性基を部分フッ素エラストマー中に導入できるものであればよく、たとえばヨウ素原子、臭素原子、炭素-炭素二重結合、シアノ基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、エステル基などの架橋性基を含む公知の重合性化合物が挙げられる。

20

【0054】

好ましい架橋性基を与える単量体としては、一般式(2)：



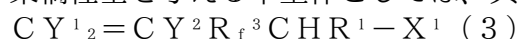
(式中、Y¹、Y²はフッ素原子、水素原子または-CH₃；R_f²は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく、芳香環を有していてもよい、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基；X¹はヨウ素原子または臭素原子)

で示される化合物が挙げられる。

30

【0055】

架橋性基を与える単量体としては、具体的には、たとえば、一般式(3)：



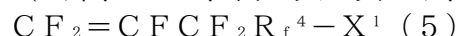
(式中、Y¹、Y²、X¹は前記同様であり、R_f³は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基、すなわち水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素オキシアリレン基、または水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素ポリオキシアリレン基；R¹は水素原子またはメチル基)

40

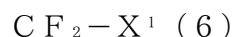
で示されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式(4)~(21)：



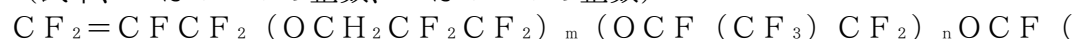
(式中、Y⁴は、同一又は異なり、水素原子またはフッ素原子、nは1~8の整数)



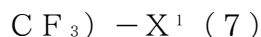
(式中、R⁴は、-(OCF₂)_n-または-(OCF(CF₃))_n-であり、nは0~5の整数)



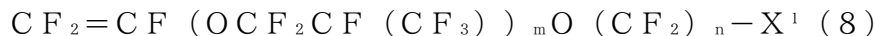
(式中、mは0~5の整数、nは0~5の整数)



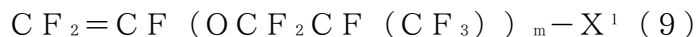
50



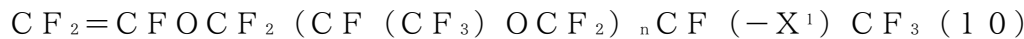
(式中、mは0～5の整数、nは0～5の整数)



(式中、mは0～5の整数、nは1～8の整数)



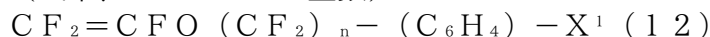
(式中、mは1～5の整数)



(式中、nは1～4の整数)



(式中、nは2～5の整数)



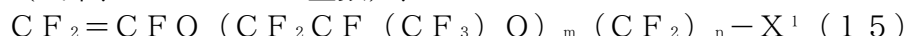
(式中、nは1～6の整数)



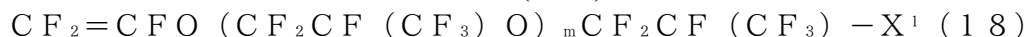
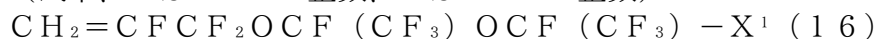
(式中、nは1～2の整数)



(式中、nは0～5の整数)、



(式中、mは0～5の整数、nは1～3の整数)



(式中、mは0以上の整数)



(式中、nは1以上の整数)



(式中、nは2～8の整数)

(一般式(4)～(21)中、X¹は前記と同様)

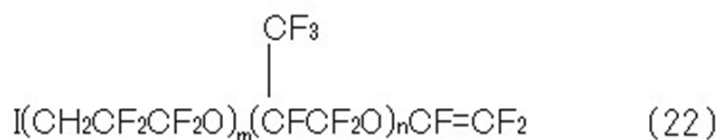
で表されるヨウ素または臭素含有単量体などが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

【0056】

一般式(3)で示されるヨウ素または臭素含有単量体としては、一般式(22)：

【0057】

【化1】



(式中、mは1～5の整数であり、nは0～3の整数)

で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルが好ましく挙げられ、より具体的には、

【0058】

10

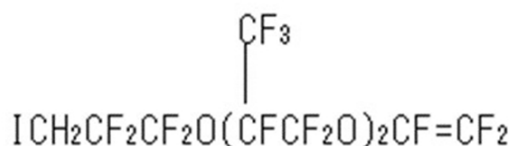
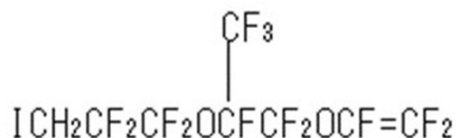
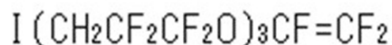
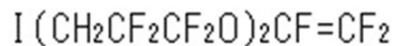
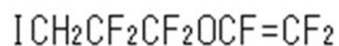
20

30

40

50

【化2】



10

20

などが挙げられるが、これらの中でも、 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましい。

【0059】

一般式(4)で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

【0060】

一般式(8)で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましく挙げられる。

30

【0061】

一般式(21)で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

【0062】

また、式： $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4-\text{Z}-\text{CR}^5=\text{CR}^6\text{R}^7$

(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は同じかまたは異なり、いずれもH、または炭素数1～5のアルキル基；Zは、直鎖もしくは分岐鎖状の、酸素原子を含んでもよい、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化された炭素数1～18のアルキレンもしくはシクロアルキレン基、または(パー)フルオロポリオキシアルキレン基)で示されるビスオレフィン化合物も架橋性基を与える単量体として好ましい。なお、本開示において、「(パー)フルオロポリオキシアルキレン基」とは、「フルオロポリオキシアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基」を意味する。

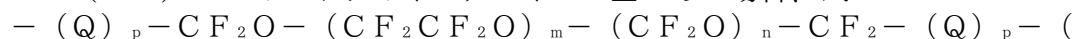
40

【0063】

Zは好ましくは炭素数4～12の(パー)フルオロアルキレン基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は好ましくは水素原子である。

【0064】

Zが(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である場合、式：



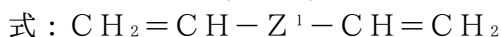
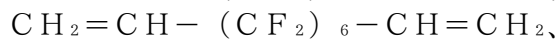
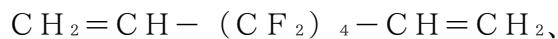
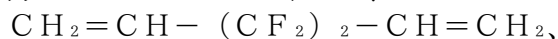
式中、Qは炭素数1～10のアルキレン基または炭素数2～10のオキシアルキレン基であり、pは0または1であり、m及びnはm/n比が0.2～5となり且つ該(パー)フ

50

ルオロポリオキシアルキレン基の分子量が500～10000、好ましくは1000～4000の範囲となるような整数である。)で表される(パー)フルオロポリオキシアルキレン基であることが好ましい。この式において、Qは好ましくは、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ ($s=1\sim3$)の中から選ばれる。

【0065】

好ましいビスオレフィンは、



(式中、 Z^1 は $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (m/n は0.5)、分子量が好ましくは2000である)などが挙げられる。

【0066】

なかでも、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ で示される3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロ-1, 9-デカジエンが好ましい。

【0067】

部分フッ素エラストマーの数平均分子量 M_n は、1000～1000000が好ましく、10000～500000が更に好ましく、特に20000～300000が好ましい。

【0068】

部分フッ素エラストマーは、フッ素含有率が50質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが更に好ましい。フッ素含有率の上限は、75質量%以下であることが好ましく、73質量%以下であることがより好ましい。フッ素含有率は、 ^{19}F -NMRと ^1H -NMR、元素分析などでの測定値を元に算出する。

【0069】

部分フッ素エラストマーは、100℃におけるムーニー粘度(ML1+10(100℃))が130以下であることが好ましい。上記ムーニー粘度は110以下がより好ましく、90以下が更に好ましい。また、上記ムーニー粘度は、10以上がより好ましく、20以上が更に好ましい。ここで、ムーニー粘度は、JIS K 6300-1, 2013に準拠して測定した値である。

【0070】

部分フッ素エラストマーは、ガラス転移温度が $-50\sim0^\circ\text{C}$ であることが好ましい。上記ガラス転移温度は -2°C 以下がより好ましく、 -3°C 以下が更に好ましい。また、上記ガラス転移温度は、 -45°C 以上がより好ましく、 -40°C 以上が更に好ましい。上記ガラス転移温度は、 -10°C 以上であってよく、 -9°C 以上であってもよい。ここで、ガラス転移温度は、示差走査熱量計(例えば、日立ハイテクサイエンス社製X-DSC7000)を用い、試料10mgを $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温することによりDSC曲線を得て、JIS K 6240:2011に従い、DSC微分曲線からガラス転移温度を求めることができる。

【0071】

部分フッ素エラストマーは、ヨウ素含有量が0.05～1.0質量%であることが好ましい。上記ヨウ素含有量は、0.08質量%以上がより好ましく、0.10質量%以上が更に好ましく、また、0.80質量%以下がより好ましく、0.60質量%以下が更に好ましい。

【0072】

ヨウ素含有量は、元素分析により求めることができる。具体的には、部分フッ素エラストマー12mgに Na_2SO_3 を5mg混ぜ、純水20mlに Na_2CO_3 と K_2CO_3 とを1対1(質量比)で混合したものを30mg溶解した吸収液を用い、石英製のフラスコ中、酸素中で燃焼させ、30分放置後、島津20Aイオンクロマトグラフを用い測定する

10

20

30

40

50

ことができる。検量線としては、KI標準溶液、ヨウ素イオン0.5質量ppmを含むもの及び1.0質量ppmを含むものを用いることができる。

【0073】

(パーフルオロエラストマー)

パーフルオロエラストマーは、含フッ素単量体として、パーフルオロ単量体を重合することによって、製造することができる。

【0074】

パーフルオロ単量体としては、テトラフルオロエチレン〔TFE〕、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}^{\text{f}13}$ (23)

(式中、 $\text{R}^{\text{f}13}$ は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロ単量体、

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}^{\text{f}14}$ (24)

(式中、 $\text{R}^{\text{f}14}$ は炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状パーフルオロアルキル基、炭素数5～6の環状パーフルオロアルキル基、1～3個の酸素原子を含む炭素数2～6の直鎖状または分岐鎖状パーフルオロオキシアルキル基である)で表されるパーフルオロ単量体、および、

$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{\text{f}15})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$ (25)

(式中、 $\text{Y}^{\text{f}15}$ はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。 m は1～4の整数である。 n は1～4の整数である。)で表されるパーフルオロ単量体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0075】

また、パーフルオロ単量体の重合においては、パーフルオロ単量体とともに、架橋性基を与える単量体を重合させてもよい。

【0076】

架橋性基を与える単量体としては、

$\text{CX}^4_2=\text{CX}^5\text{R}^{\text{f}15}\text{X}^6$ (26)

(式中、 X^4 、 X^5 は、それぞれ独立に、H、Fまたは炭素数1～5のアルキル基であり、 $\text{R}^{\text{f}15}$ は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく、芳香環を有していてもよい、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基またはオキシアルキレン基であり、 X^6 はヨウ素原子、臭素原子、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、ビニル基、アジド基、スルホニルアジド基、カルボニルアジド基またはアルキン基である)で表される単量体が挙げられる。アルキン基は、エチニル基であってよい。

【0077】

架橋性基を与える単量体としては、なかでも、

$\text{CX}^{\text{f}16}_2=\text{CX}^{\text{f}16}-\text{R}^{\text{f}16}\text{CHR}^{\text{f}16}\text{X}^{\text{f}17}$ (27)

(式中、 $\text{X}^{\text{f}16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または CH_3 、 $\text{R}^{\text{f}16}$ は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロ(ポリ)オキシアルキレン基またはパーフルオロ(ポリ)オキシアルキレン基、 $\text{R}^{\text{f}16}$ は、水素原子または CH_3 、 $\text{X}^{\text{f}17}$ は、ヨウ素原子または臭素原子である)で表される単量体、

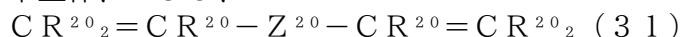
$\text{CX}^{\text{f}16}_2=\text{CX}^{\text{f}16}-\text{R}^{\text{f}17}\text{X}^{\text{f}17}$ (28)

(式中、 $\text{X}^{\text{f}16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または CH_3 、 $\text{R}^{\text{f}17}$ は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロ(ポリ)オキシアルキレン基またはパーフルオロ(ポリ)オキシアルキレン基、 $\text{X}^{\text{f}17}$ は、ヨウ素原子または臭素原子である)で表される単量体、

$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m(\text{CF}_2)_n-\text{X}^{\text{f}18}$ (29)

(式中、 m は0～5の整数、 n は1～3の整数、 $\text{X}^{\text{f}18}$ は、シアノ基、アジド基、スルホニルアジド基、カルボニルアジド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキン基、ヨウ素原子、臭素原子、または、 CH_2I である)で表される単量体、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}(\text{CF}_3))_n-\text{X}^{\text{f}19}$ (30)

(式中、 m は0～5の整数、 n は1～3の整数、 X^{19} は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、または CH_2OH である)で表される単量体、および、



(式中、 R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。 Z^{20} は、直鎖状または分岐鎖状で酸素原子を有していてもよい、炭素数1～18のアルキレン基、炭素数3～18のシクロアルキレン基、少なくとも部分的にフッ素化している炭素数1～10のアルキレン基もしくはオキシアルキレン基、または、 $-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

(式中、 Q はアルキレン基またはオキシアルキレン基である。 p は0または1である。 m/n が0.2～5である。)で表され、分子量が500～10000である(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である。)で表される単量体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0078】

X^{16} は、フッ素原子であることが好ましい。 Rf^{16} および Rf^{17} は炭素数が1～5のパーフルオロアルキレン基であることが好ましい。 R^{16} は、水素原子であることが好ましい。 X^{18} は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、または、 $-CH_2I$ であることが好ましい。 X^{19} は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、または CH_2OH であることが好ましい。

【0079】

架橋性基を与える単量体としては、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$ 、および、 $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ および $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

【0080】

パーフルオロエラストマーとしては、TFE単位を含むパーフルオロエラストマー、たとえばTFE/一般式(23)、(24)または(25)で表される単量体共重合体、および、TFE/一般式(23)、(24)または(25)で表される単量体/架橋性基を与える単量体共重合体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

【0081】

その組成は、TFE/パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)共重合体の場合、好ましくは、45～90/10～55(モル%)であり、より好ましくは55～80/20～45であり、さらに好ましくは55～70/30～45である。

【0082】

TFE/PMVE/架橋性基を与える単量体共重合体の場合、好ましくは45～89.9/10～54.9/0.01～4(モル%)であり、より好ましくは55～77.9/20～49.9/0.1～3.5であり、さらに好ましくは55～69.8/30～44.8/0.2～3である。

【0083】

TFE/炭素数が4～12の一般式(23)、(24)または(25)で表される単量体共重合体の場合、好ましくは50～90/10～50(モル%)であり、より好ましくは60～88/12～40であり、さらに好ましくは65～85/15～35である。

【0084】

TFE/炭素数が4～12の一般式(23)、(24)または(25)で表される単量体

／架橋性基を与える単量体共重合体の場合、好ましくは50～89.9／10～49.9／0.01～4（モル％）であり、より好ましくは60～87.9／12～39.9／0.1～3.5であり、さらに好ましくは65～84.8／15～34.8／0.2～3である。

これらの組成の範囲を外れると、ゴム弾性体としての性質が失われ、樹脂に近い性質となる傾向がある。

【0085】

パーフルオロエラストマーとしては、TFE／一般式（25）で表される単量体／架橋性基を与える単量体共重合体、TFE／一般式（25）で表される単量体共重合体、TFE／一般式（23）で表される単量体共重合体、および、TFE／一般式（23）で表される単量体／架橋性基を与える単量体共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

10

【0086】

パーフルオロエラストマーとしては、国際公開第97／24381号、特公昭61-57324号公報、特公平4-81608号公報、特公平5-13961号公報等に記載されているパーフルオロエラストマーも挙げることができる。

【0087】

パーフルオロエラストマーは、高温における耐圧縮永久歪みに優れる点から、ガラス転移温度が-70℃以上であることが好ましく、-60℃以上であることがより好ましく、-50℃以上であることがさらに好ましい。また、耐寒性が良好である点から、5℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-3℃以下であることがさらに好ましい。

20

【0088】

上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計（メトラー・トレド社製、DSC822e）を用い、試料10mgを10℃／minで昇温することによりDSC曲線を得て、DSC曲線の二次転移前後のベースラインの延長線と、DSC曲線の変曲点における接線との2つの交点の midpoint を示す温度として求めることができる。

【0089】

パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、170℃におけるムーニー粘度ML（1+20）が30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましく、50以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、150以下であることが好ましく、120以下であることがより好ましく、110以下であることがさらに好ましい。

30

【0090】

パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、140℃におけるムーニー粘度ML（1+20）が30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましく、50以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、180以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましく、110以下であることがさらに好ましい。

【0091】

パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、100℃におけるムーニー粘度ML（1+10）が10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、30以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、120以下であることが好ましく、100以下であることがより好ましく、80以下であることがさらに好ましい。

40

【0092】

上記ムーニー粘度は、ALPHA TECHNOLOGIES社製 ムーニー粘度計MV2000E型を用いて、170℃または140℃、100℃において、JIS K6300に従い測定することができる。

【0093】

50

本開示の製造方法で得られる含フッ素エラストマーは、架橋剤を加えることによって、架橋物とすることができる。架橋剤の種類及び量は特に限定されず、公知の範囲で 사용할ことができる。

【0094】

上記含フッ素エラストマー組成物を得る方法は、含フッ素エラストマーと架橋剤とを均一に混合できる方法を用いれば特に制限はない。例えば、含フッ素エラストマーを単独で凝析した粉末と必要に応じて他の添加剤や配合剤とをオープンロール等の混練機で混練する方法が挙げられる。

【0095】

上記含フッ素エラストマーが未架橋エラストマーであって、架橋剤と併用することによって架橋を行う場合、その架橋系は、例えば、パーオキサイド架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系等があげられ、パーオキサイド架橋系、及び、ポリオール架橋系からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。耐薬品性の観点からはパーオキサイド架橋系が好ましく、耐熱性の観点からはポリオール架橋系が好ましい。

【0096】

従って、上記架橋剤としては、ポリオール架橋剤、及び、パーオキサイド架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種の架橋剤が好ましく、パーオキサイド架橋剤がより好ましい。

【0097】

架橋剤の配合量は、架橋剤の種類等によって適宜選択すればよいが、含フッ素エラストマー組成物100質量部に対して0.2～5.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.3～3.0質量部である。

【0098】

パーオキサイド架橋は、含フッ素エラストマーとしてパーオキサイド架橋可能な未架橋エラストマー及び架橋剤として有機過酸化物を使用することにより行うことができる。

【0099】

パーオキサイド架橋可能な未架橋エラストマーとしては特に限定されず、パーオキサイド架橋可能な部位を有する未架橋エラストマーであればよい。上記パーオキサイド架橋可能な部位としては特に限定されず、例えば、ヨウ素原子を有する部位、臭素原子を有する部位等を挙げることができる。

【0100】

有機過酸化物としては、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る有機過酸化物であればよく、例えば2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-ヘキシ-3などをあげることができる。

【0101】

有機過酸化物の配合量は、含フッ素エラストマー100質量部に対して0.1～15質量部が好ましく、より好ましくは0.3～5質量部である。

【0102】

架橋剤が有機過酸化物である場合、上記含フッ素エラストマー組成物は更に架橋助剤を含むことが好ましい。架橋助剤としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)などが挙げられる。

【0103】

架橋助剤の配合量は、含フッ素エラストマー100質量部に対して0.01～10質量部であることが好ましく、0.01～7.0質量部であることがより好ましく、更に好ましくは0.1～5.0質量部である。

【0104】

ポリオール架橋は、含フッ素エラストマーとしてポリオール架橋可能な未架橋エラストマー及び架橋剤としてポリヒドロキシ化合物を使用することにより行うことができる。

【0105】

10

20

30

40

50

上記ポリオール架橋可能な未架橋エラストマーとしては特に限定されず、ポリオール架橋可能な部位を有する未架橋エラストマーであればよい。上記ポリオール架橋可能な部位としては特に限定されず、例えば、フッ化ビニリデン（VdF）単位を有する部位等を挙げることができる。上記架橋部位を導入する方法としては、未架橋エラストマーの重合時に架橋部位を与える単量体を共重合する方法等が挙げられる。

【0106】

ポリヒドロキシ化合物としては、耐熱性に優れる点からポリヒドロキシ芳香族化合物が好適に用いられる。

【0107】

上記弾性を有する素材は、必要に応じてエラストマー中に配合される通常の添加剤、例えば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤、安定剤、接着助剤、離型剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、表面非粘着剤、柔軟性付与剤、耐熱性改善剤、難燃剤などの各種添加剤を配合することができ、これらの添加剤は、本開示の効果を損なわない範囲で使用すればよい。

10

【0108】

上記弾性を有する素材から封止部材を得ることができる。

上記封止部材は、上記弾性を有する素材を成形し、架橋することにより得ることができる。上記含フッ素エラストマー組成物は、従来公知の方法で成形することができる。成形及び架橋の方法及び条件としては、採用する成形及び架橋において公知の方法及び条件の範囲内でよい。成形及び架橋の順序は限定されず、成形した後架橋してもよいし、架橋した後成形してもよいし、成形と架橋とを同時に行ってもよい。

20

【0109】

成形方法としては、例えば金型などによる加圧成形法、インジェクション成形法などが例示できるが、これらに限定されるものではない。架橋方法としては、スチーム架橋法、加熱により架橋反応が開始される通常の方法、放射線架橋法等が採用でき、なかでも、加熱による架橋反応が好ましい。限定されない具体的な架橋条件としては、通常、140～250℃の温度範囲、1分間～24時間の架橋時間内で、使用する架橋剤などの種類により適宜決めればよい。

【0110】

（破断伸び）

本開示の封止部材においては、封止部材を構成する素材の破断伸びをE_bとする。当該破断伸びは、JIS K6251に従い測定することができ、厚み2mmのダンベル状5号形試験片を用いて、引張りにより試験片が切断したときの切断時伸びを、試験前の試験長さに対する比率で表したものである。

30

【0111】

封止部材を圧縮して装着した場合の歪みはその封止部材の形状に大きく依存する。一方、封止部材の破損の生じやすさは、封止部材を構成する素材の破断伸びと関連づけられる。すなわち、上記破断伸びを超える歪みが封止部材にかかった場合、割れの原因となる。封止部材の破断を防ぐという本開示の目的を達成する上では、素材の破断伸びを超える歪みがかからないような形状にすることが重要である。

40

このような観点から、本開示においては、特定形状の封止部材を圧縮した際の最大歪みを算出し、この最大歪みが上記E_bよりも小さい範囲となるように、封止部材の形状を算出するものである。

【0112】

なお、破断伸びの測定結果は一定のばらつきを有するものであることから、10個のサンプルについての破断伸びを測定し、その最大値と最小値を除いた平均値を破断伸びとするものである。その方法により測定した結果、含フッ素エラストマーの破断伸びは200%から300%で、標準偏差σは20以下であることが好ましい。

【0113】

（封止部材）

50

本開示の封止部材は、図3に示したような角型断面を有する円環形状のものであることが好ましい。そして、このような円環形状のものを図5に示した蓋と電池容器との間に挟んで使用するものであることが好ましい。このような封止部材は、蓋と電池容器との間で圧縮され、高い圧縮率を有するものとなる。なお、ここで、「角型断面」とは、円環形状の封止部材を円の中心から外部方向に切断した場合の断面形状が正方形又は長方形であることを意味する。

【0114】

上記円環形状の封止部材の断面形状を図4に示した。この断面において円環の軸方向の距離をW、周方向の距離をTとした場合、

$$\beta = T/W$$

として、断面縦横比を定義することができる。

当該縦横比は、圧縮していない状態で測定した値であり、通常の方法で測定して得られた値である。

【0115】

上記円環形状の封止部材の外径は、10mm～50mmであることが好ましい。このような範囲は、現在電池の一般的な形状に合わせたサイズである。

上記Wは、0.5～2.5mmであることが好ましい。封止部材としての機能を発揮するには、このような範囲の幅を有することが望まれる。

上記Wの下限は、0.4mmであることが好ましく、0.45mmであることがより好ましく、0.5mmであることが更に好ましい。上記Wの上限は、3.5mmであることが好ましく、3.0mmであることがより好ましく、2.5mmであることが更に好ましい。

上記Tは、0.5～2.5mmであることが好ましい。封止部材としての機能を発揮するには、このような範囲の厚みを有することが望まれる。

上記Tの下限は、0.4mmであることが好ましく、0.45mmであることがより好ましく、0.5mmであることが更に好ましい。上記Tの上限は、3.5mmであることが好ましく、3.0mmであることがより好ましく、2.5mmであることが更に好ましい。

【0116】

(シミュレーション解析による最大歪みの算出)

上述したような形状を有する封止部材を一定の圧縮率を付与した場合の歪みを、種々の β を有する封止部材に対して算出した。シミュレーションは、電池における電極部の部品構成と同様に、封止部材の軸方向下側に配置され、封止部材の径方向に広がった面を有する電極を模した部材Aと、封止部材の軸方向上側に配置され、封止部材の径方向に広がった面を有する蓋を模した部材Bがあり、部材Aを固定し、部材Bを水平に維持したまま下方へ移動させることで、両者間に配置された封止部材が押圧されることを条件として、ANSYS V19.0を用いて解析を行った。

【0117】

ここでシミュレーションに用いた封止部材の素材は、VdF系含フッ素エラストマーとし、具体的な物性値は、JIS K6251準拠による伸び100%時の引張応力が5.0MPaであり、破断伸びが210%のものである。また、JIS K6251準拠による引張試験を行い、それによって得られた引張応力と伸びの試験データを、ANSYSに用意された超弾性モデルに対して、精密なカーブフィッティングにより材料パラメータを算出した。更に算出した材料パラメータを適用した超弾性モデルを封止部材の材料特性として設定した。部材Aと部材Bは、エラストマー材である封止部材に対して十分に剛性が高いものとして剛体の平面とした。なお、後述する封止部材を圧縮することにより発生する歪み値は、エラストマーの剛性、即ち、この場合においては、応力歪み線図の形や大きさに依らないことがわかっている。つまり、この意味においては、封止部材の素材としての物性値は、上記以外の含フッ素エラストマーであってもよく、更にエラストマー材であれば含フッ素エラストマー以外ののものであってもよい。

10

20

30

40

50

上述のシミュレーション条件によって、種々の β を有する封止部材に対して所定の圧縮率で圧縮し、圧縮率ごとに最大歪みを求めた。ここで最大歪みとは、所定の圧縮状態において、封止部材の表面に発生する主歪みの最大値を計測し、その主歪みを単軸引張相当の公称歪みへと変換したものである。

【0118】

図8は、封止部材表面における最大歪みと圧縮率との関係を種々の β に対して示したものである。図9は、封止部材表面における最大歪みと断面縦横比 β との関係を種々の圧縮率 R に対して示したものである。

このようなシミュレーション結果から、最大歪み ε は、 $\varepsilon = a \times \beta^b$

$$(a = 6.919 \times R - 2.066)$$

10

$$b = 2.278 \times R - 1.767)$$

の関係を有することが明らかとなった。

【0119】

上述したとおり、封止部材は、素材の破断伸びよりも高い最大歪みが発生したときに、破断するものである。したがって、

$$Eb \geq \varepsilon$$

の関係を有するように封止部材の形状を設計することで、破断が生じにくくなる。

以上より、

$$Eb \geq a \times \beta^b$$

$$(a = 6.919 \times R - 2.066)$$

20

$$b = 2.278 \times R - 1.767)$$

の関係式を満たすものとするすることで、封止部材の破断や割れを生じにくくなることが明らかとなった。

【0120】

また、より破断を生じにくいものとするために、

$$Eb - \sigma \geq a \times \beta^b$$

(σ は、 Eb の標準偏差)

の関係式を満たすものとしてもよい。上述したように、破断伸びは一定のばらつきを有するものであることから、破断伸びの値を得るためには複数のサンプルについての測定を行うことは上述したとおりである。このような平均値を得る際に複数のデータを得ることから、ここから標準偏差 σ を算出することができる。そして、算出された歪みが $Eb - \sigma$ より小さいものとするれば、割れを生じる封止部材の割合はより低くすることができる。 $Eb - 2\sigma$ 小さいものとするれば、より割れを生じる割合を低くすることができる。

30

【0121】

また、より破断を生じにくいものとするために、

$$0.9 \times Eb \geq a \times \beta^b$$

の関係式を満たすものとしてもよい。

【0122】

例えば、上記部分フッ素エラストマーであるVdF系含フッ素エラストマーからなる素材を使用した場合には、 $Eb = 200\%$ であることから、

40

$$3.0 \geq a \times \beta^b$$

$$(a = 6.919 \times R - 2.066)$$

$$b = 2.278 \times R - 1.767)$$

との関係式を満たすものとするが必要となる。さらに、

$$2.5 \geq a \times \beta^b$$

(a と b は上式と同じ)

との関係式を満たすことがより好ましく、

$$2.0 \geq a \times \beta^b$$

(a と b は上式と同じ)

との関係式を満たすことが更に好ましい。

50

【0123】

なお、本開示における

$$\varepsilon = a \times \beta^b$$

$$(a = 6.919 \times R - 2.066$$

$$b = 2.278 \times R - 1.767)$$

との関係式は、封止部材の圧縮率と封止部材の形状に基づいて、最大歪み ε を算出する一般式である。このことは、上述したシミュレーション条件からみて明らかである。したがって、使用する素材の種類にかかわらず成立する一般式である。

ε 値や圧縮率は、使用する素材や使用方法によって変化するが、上記一般式は、広く一般化された数式である。したがって、本開示は、エラストマーの種類にかかわらず、圧縮率 R、素材の最大歪み ε を適宜使用することによって、適用することができる。

10

【実施例】

【0124】

以下に、本開示を実施例に基づいて説明する。なお、本開示は以下の実施例に記載したもの限定されるものではない。

以下の実施例は、上述したシミュレーション結果を反映した封止部材を製造し、その物性を評価することによって行った。

【0125】

上述した計算式について、VdF系含フッ素エラストマー（ポリマー組成VdF／TFE／HFP＝50／20／30mol％、ヨウ素含有量0.5質量％）を用いて、その封止部材の形状を種々に変えて製造し、その妥当性を確認した。なお、ここで使用したエラストマーは、以下の組成を有するものを以下の成型方法によって成型して得られたものである。JIS K6251準拠による破断伸びが210％となるものである。さらに、破断伸びの標準偏差は20％である。

20

【0126】

（配合）

上記VdF系含フッ素エラストマー100質量部、MTカーボン20質量部、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）4質量部、有機過酸化物（2，5－ジメチル－2，5－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン）1.5質量部をオープンロールにて混練し、組成物を作製した。

30

（成型方法）

上記組成物を金型内に入れ、圧縮成形機により圧力をかけ、170℃×10分で二次加硫処理して成型し、封止部材を得た。

【0127】

製造した封止部材は、下記表に示したT，Wの値を有するものであり、これを本開示の式に適用し、R＝62.5％の場合として算出した最大歪み ε を表1に示す。

【0128】

【表1】

	封止部材1	封止部材2	封止部材3
T	2.50	1.60	0.88
W	1.25	1.75	1.75
T/W (β)	200%	91%	50%
最大歪み(ε)	178%	233%	287%

40

【0129】

これらの封止部材について、以下の評価方法に基づいて、圧縮率が62.5％でのリチウムイオン電池への装着を行った。装着を行った後取り出して、封止部材表面に割れ・亀裂が観察されないものを○、観察されるものを×となる基準において割れの有無の判定を行

50

った。試験は10個のサンプルについて行い、結果を表2に示す。

【0130】

【表2】

番号	封止部材1	封止部材2	封止部材3
1	○	○	×
2	○	○	×
3	○	○	×
4	○	○	×
5	○	○	×
6	○	○	×
7	○	×	×
8	○	×	×
9	○	×	×
10	○	×	×

10

【0131】

更に、製造した封止部材に対して、圧縮率Rが52.5%の場合として本開示の式に適用して算出した最大歪み ε を表3に示す。

20

【0132】

【表3】

	封止部材1	封止部材2	封止部材3
T	2.50	1.60	0.88
W	1.25	1.75	1.75
T/W (β)	200%	91%	50%
最大歪み(ε)	105%	165%	232%

30

【0133】

これらの封止部材について、以下の評価方法に基づいて、圧縮率が52.5%でのリチウムイオン電池への装着を行った。装着を行った後取り出して、封止部材表面に割れ・亀裂が観察されないものを○、観察されるものを×となる基準において割れの有無の判定を行った。試験は10個のサンプルについて行い、結果を表4に示す。

【0134】

40

50

【表 4】

番号	封止部材 1	封止部材 2	封止部材 3
1	○	○	○
2	○	○	○
3	○	○	○
4	○	○	○
5	○	○	○
6	○	○	○
7	○	○	○
8	○	○	○
9	○	○	×
10	○	○	×

10

【0135】

なお、上記実施例の結果の内容からみて、実施例で使用したエラストマー以外のものを使用した場合であっても、同様の方法に基づく理論によって、本開示の計算式に基づく好適な形状を有する封止部材を得ることもできる。

20

【産業上の利用可能性】

【0136】

本開示の封止部材は、非水系電解液を使用する電池において使用することができる。

【符号の説明】

【0137】

- 1 電池容器・蓋体
- 2 電極端子
- 3 封止部材
- 4 非水系電解液
- 5 部材A
- 6 部材B（圧縮前）
- 6' 部材B（圧縮後）
- 7 封止部材（圧縮前）
- 7' 封止部材（圧縮後）

30

【要約】

【課題】電解液の透過・漏洩を抑制する効果と、封止部材の破損の発生率を低下させるという効果の両方の効果を両立させた封止部材を提供する。

【解決手段】非水系電解液を使用する電池用の封止部材であって、弾性を有する素材からなるものであり、装着時の圧縮率Rが50%以上であり、封止部材を構成する素材の破断伸びをE_b、断面縦横比をβとした場合、

40

$$E_b \geq a \times \beta^b$$

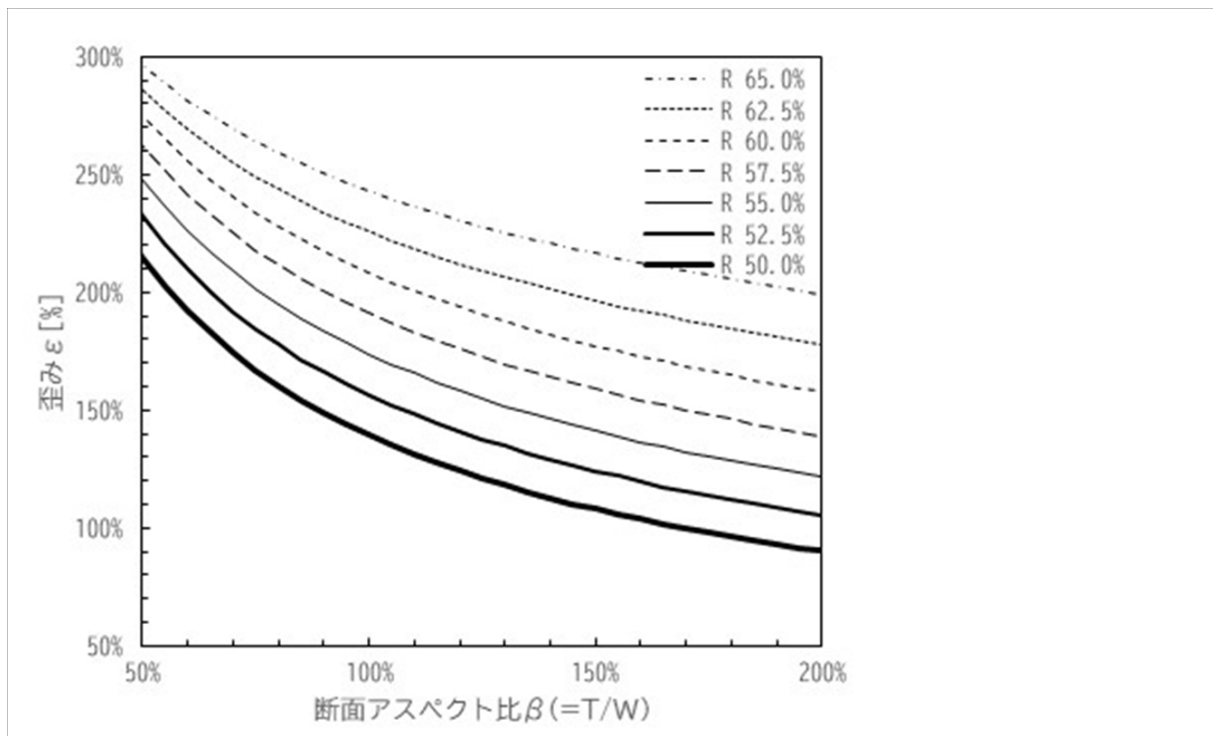
$$(a = 6.919 \times R - 2.066$$

$$b = 2.278 \times R - 1.767)$$

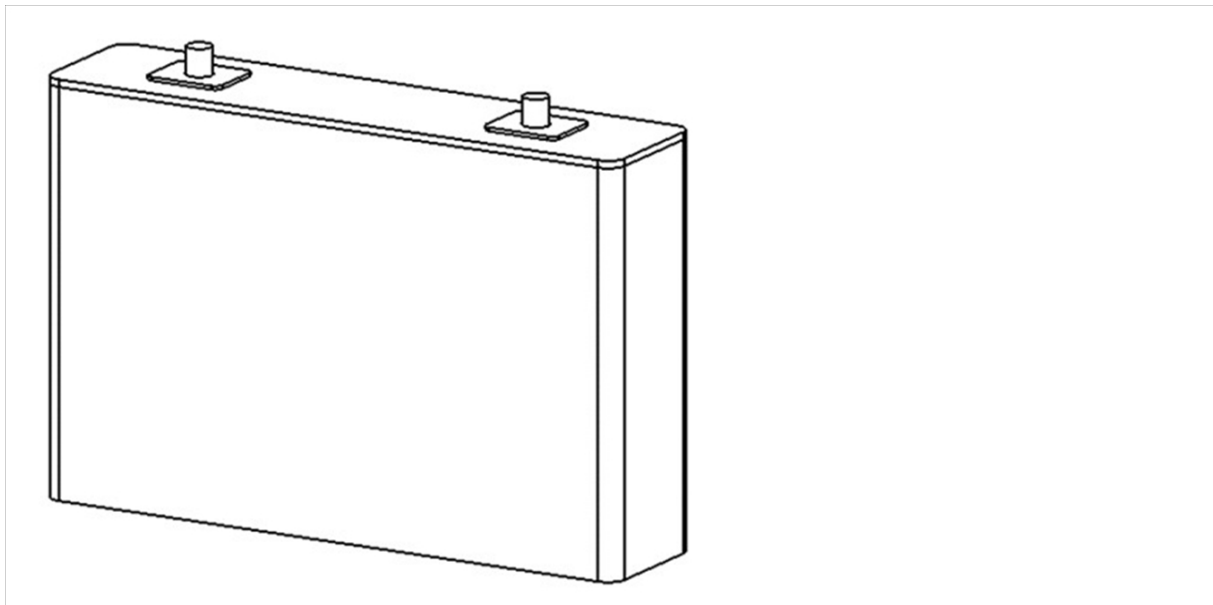
を満たすことを特徴とする封止部材。

【選択図】 図9

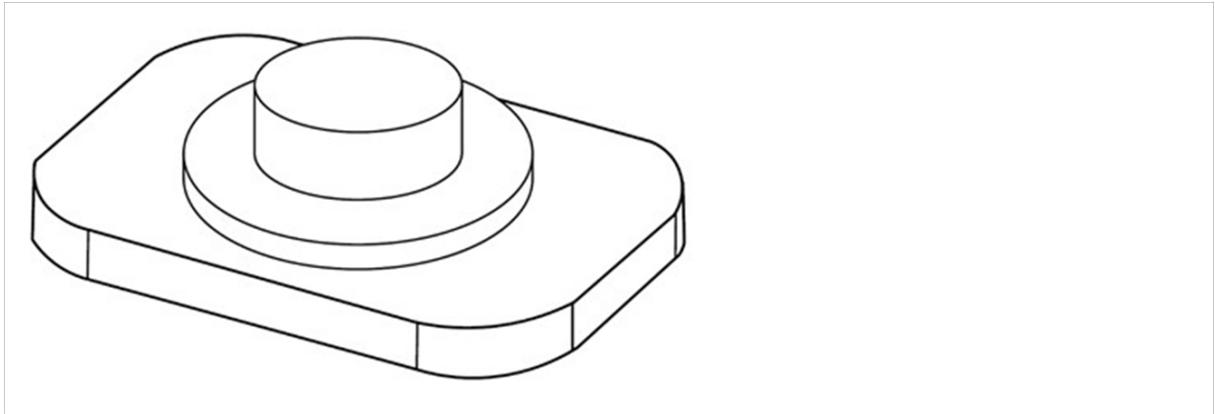
50



【図 1】

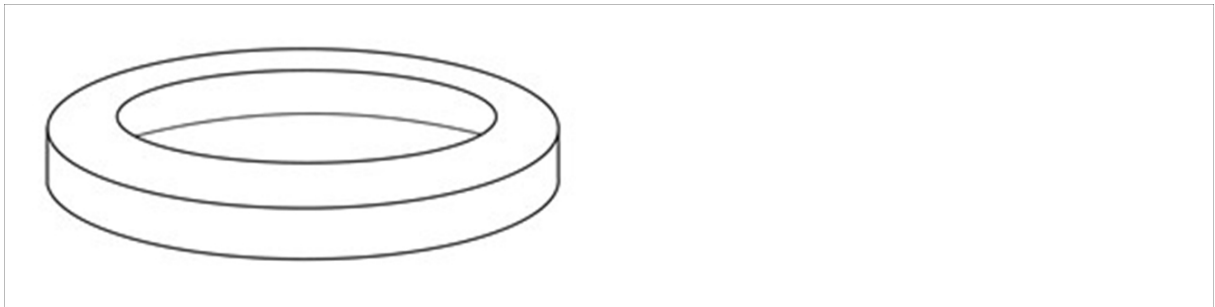


【図2】



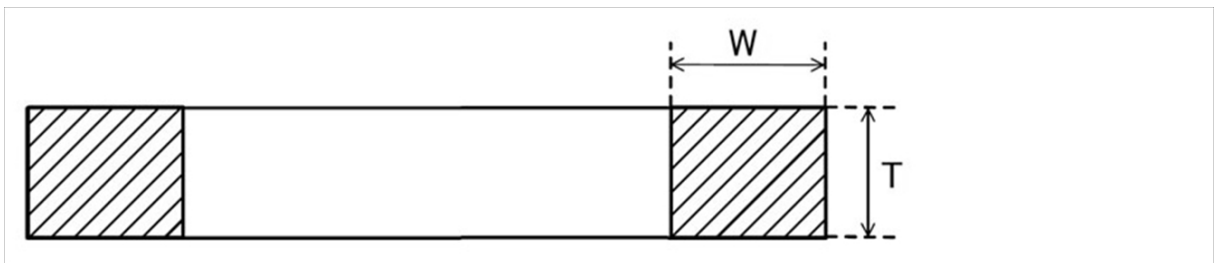
10

【図3】



20

【図4】

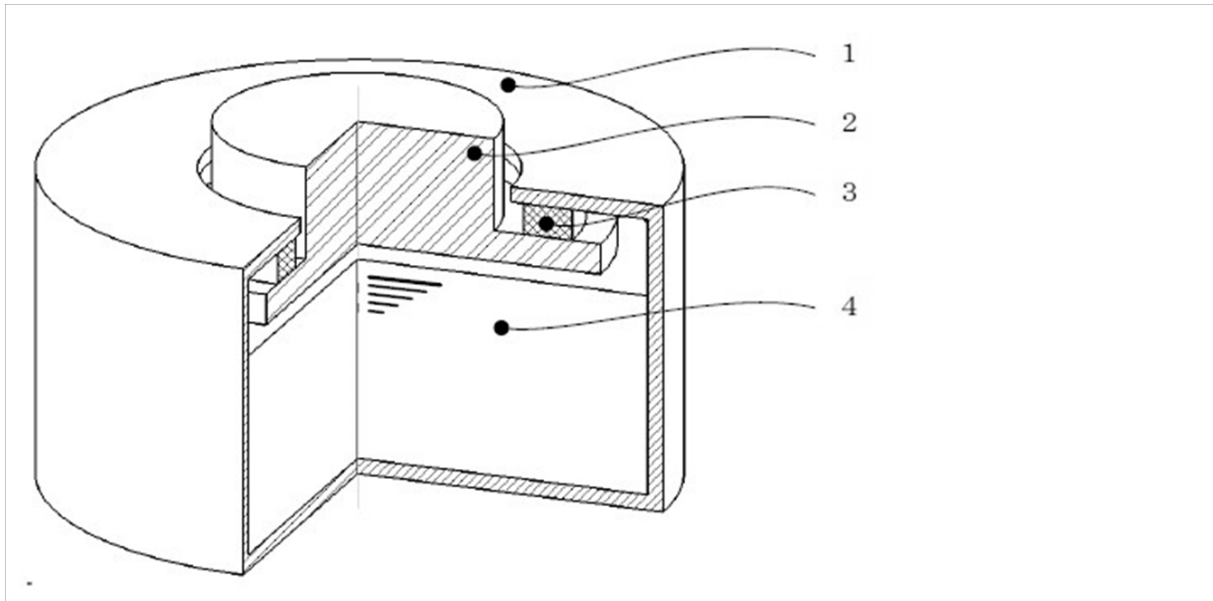


30

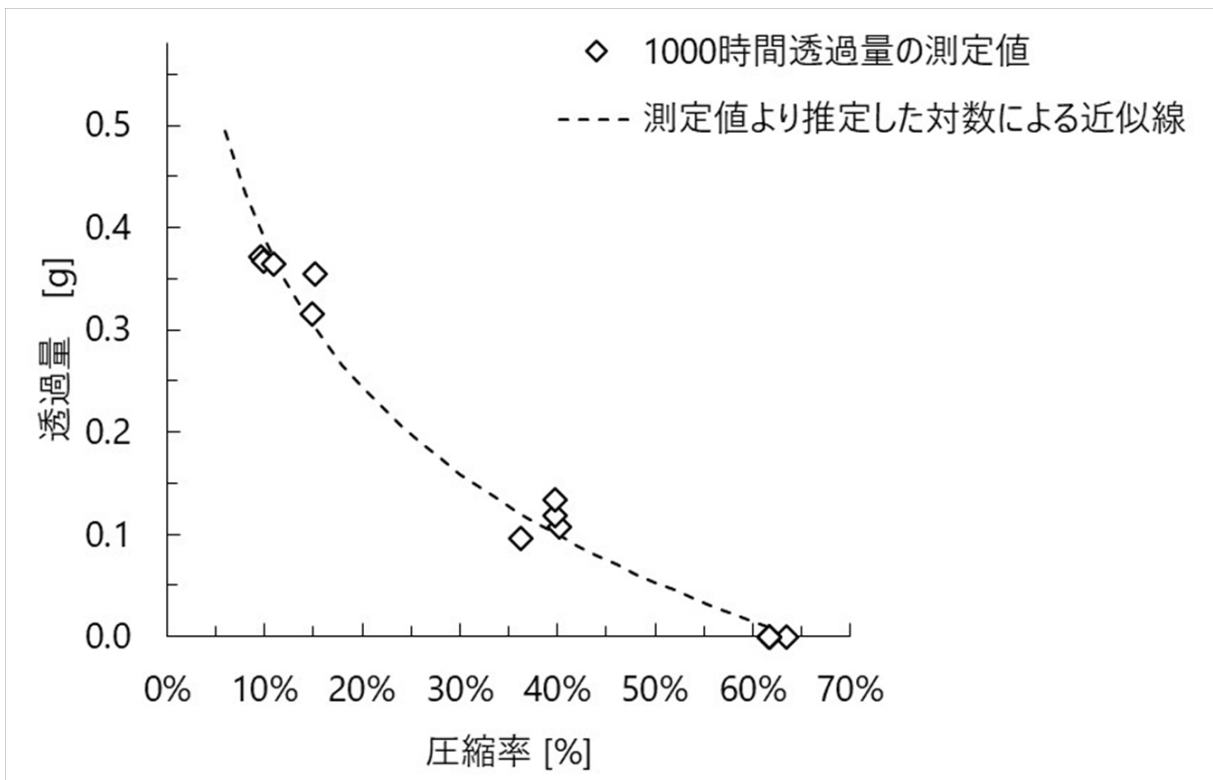
40

50

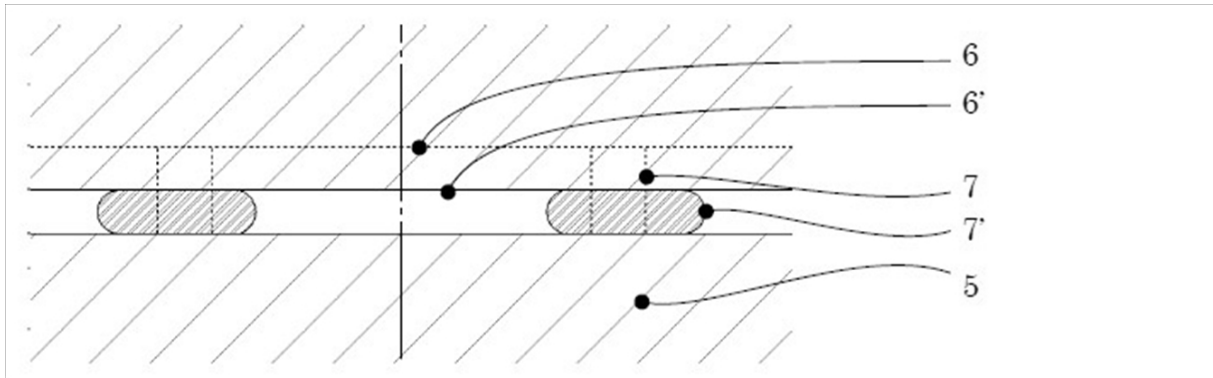
【図5】



【図6】

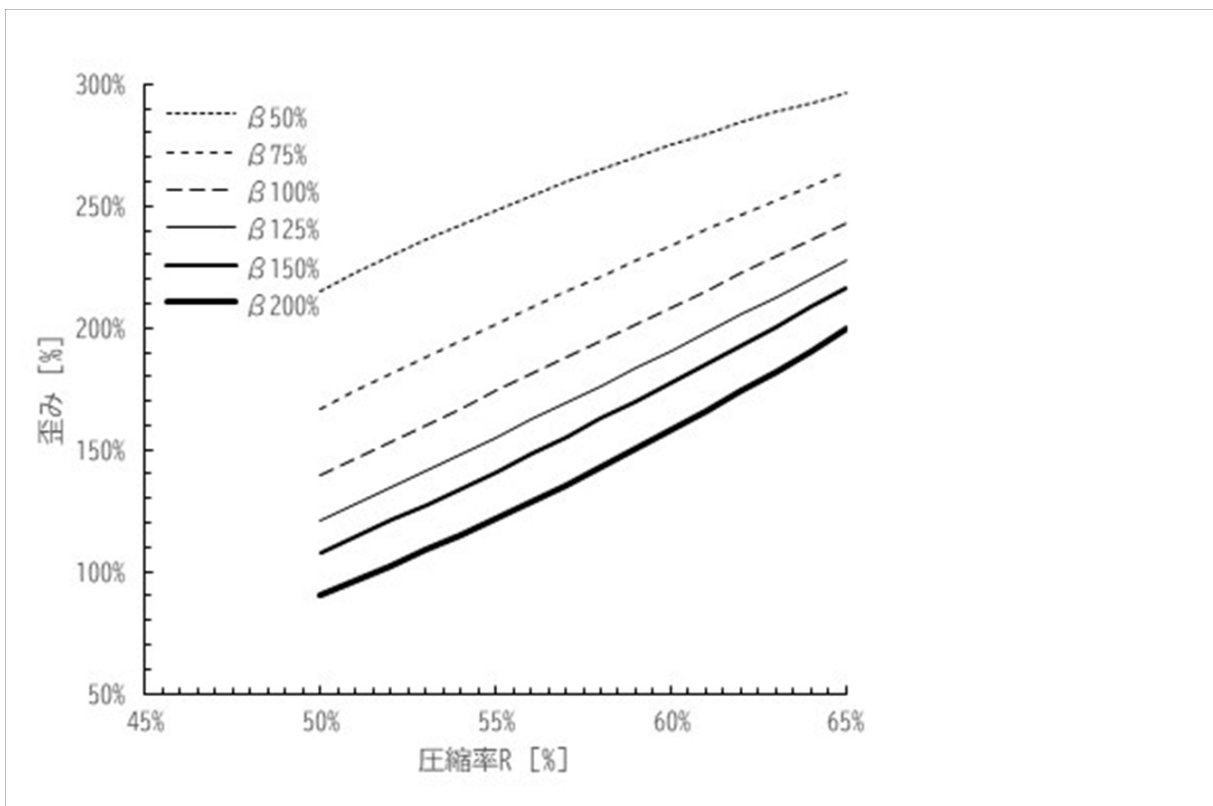


【図7】



10

【図8】



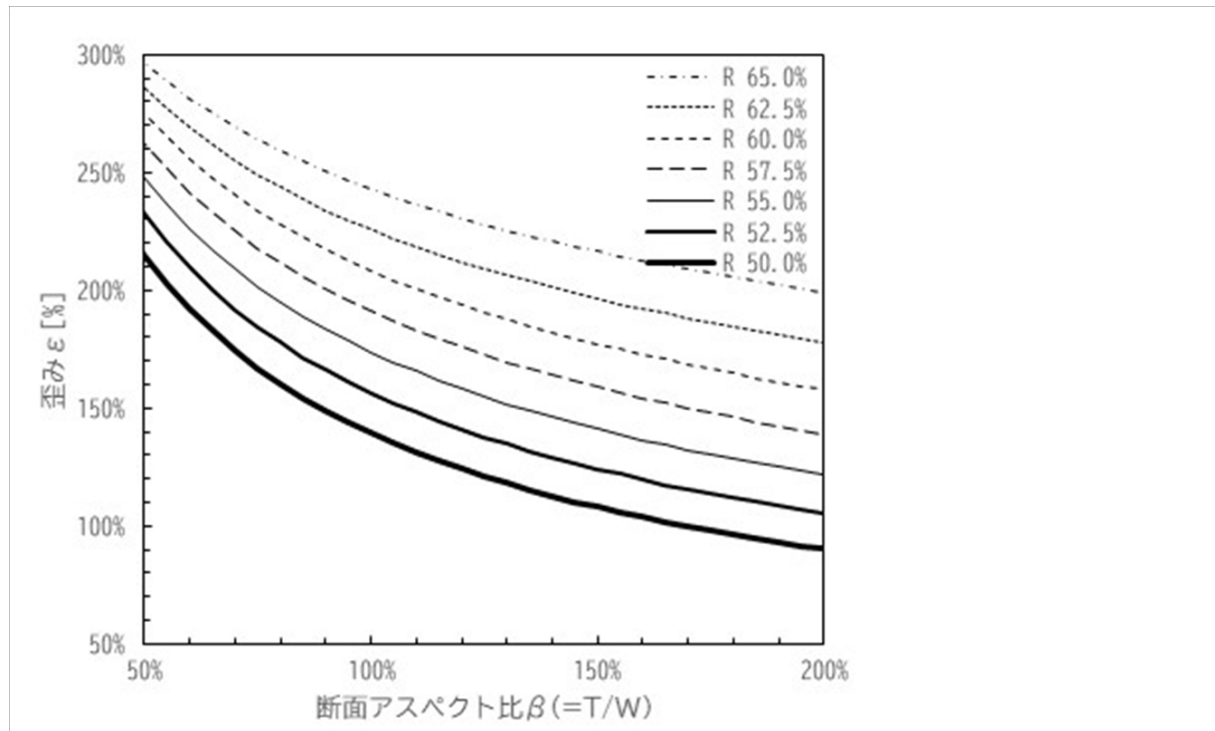
20

30

40

50

【図9】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 津田 早登

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第2020/251055 (WO, A1)

国際公開第2015/129866 (WO, A1)

国際公開第2020/137372 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 50/10

H01M 10/052

H01M 10/0566