(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0131455
(43) 공개일자 2024년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 65/00 (2006.01) *C08K 5/156* (2006.01)
C08K 5/357 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) *C08L 79/00* (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01) *H01G 9/028* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 65/00 (2013.01)
C08K 5/156 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027629
(22) 출원일자(국제) 2023년12월18일
심사청구일자 2024년08월19일
(85) 번역문제출일자 2024년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/045175
(87) 국제공개번호 WO 2024/135580
국제공개일자 2024년06월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-204703 2022년12월21일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(72) 발명자
스기모토 신고
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
야마다 히로키
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **도전성 중합체 함유 분산액, 고체 전해 콘덴서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

정전 용량을 유지하면서, 고체 전해 콘덴서의 등가직렬저항(ESR)이 낮은 고체 전해 콘덴서를 얻기 위한 도전성 중합체 함유 분산액 및 그 제조방법, 그리고, 정전 용량을 유지하면서, ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 제공한다. 공역계 도전성 중합체(A)와, 폴리아니온(B)과, 첨가제(C)와, 분산매(D)를 포함하고, 첨가제(C)는 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항 δH_1이 5.0~20.0$MPa^{0.5}$인, 도전성 중합체 함유 분산액.

(52) CPC특허분류
C08K 5/357 (2013.01)
C08L 101/12 (2013.01)
C08L 25/18 (2013.01)
C08L 79/00 (2013.01)
H01G 9/00 (2013.01)
H01G 9/028 (2013.01)
(72) 발명자
오쿠보 타카시
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
아소마 유이치로
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

공역계 도전성 중합체(A)와, 폴리아니온(B)과, 첨가제(C)와, 분산매(D)를 포함하고,

첨가제(C)는 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항 δH_1이 5.0～20.0$MPa^{0.5}$인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

첨가제(C)의 함유량이 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B)의 합계량 1질량부당 1～50질량부인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B) 중 어느 것에도 해당하지 않고, 또한 분산매(D)에 용해되지 않는 중합체(E)를 더 포함하는, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

첨가제(C)의 함유량이 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B) 및 중합체(E)의 합계량 1질량부당 1～50질량부인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

첨가제(C)의 δH_1이 7.0～18.0$MPa^{0.5}$인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

첨가제(C)는 수산기를 갖고, 수산기 1개당의 분자량이 80～200인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

첨가제(C)는 탄소원자, 수소원자 및 산소원자로 구성되는 화합물인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

폴리아니온(B)의 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항을 δH_2라고 했을 때, $|\delta H_1 - \delta H_2| \leq 6.5[MPa^{0.5}]$인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

첨가제(C)의 한센 용해도 파라미터의 분산항을 δD_1, 극성항을 δP_1 및 수소 결합항을 δH_1라고 하고, 폴리아니

온(B)의 한센 용해도 파라미터의 분산항을 δD_2, 극성항 δP_2 및 수소 결합항을 δH_2라고 했을 때, $Ra=\{4\times(\delta D_1-\delta D_2)^2+(\delta P_1-\delta P_2)^2+(\delta H_1-\delta H_2)^2\}^{0.5}$로 나타내어지는 한센 용해도 파라미터의 삼차원 공간에 있어서의 (δD_1, δP_1, δH_1)과 (δD_2, δP_2, δH_2)의 좌표 간의 거리 Ra가 20.0$MPa^{0.5}$ 이하인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

폴리아니온(B)이 술폰산 또는 그 염으로 이루어지는 기를 2개 이상 갖는 중합체인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

분산매(D)는, 물의 함유량이 1~99질량%인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 12

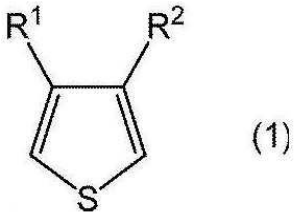
제 1 항에 있어서,

공역계 도전성 중합체(A)가 피롤류, 아닐린류 및 티오펜류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 단량체의 중합체인, 도전성 중합체 함유 분산액.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 티오펜류의 화합물이 하기 식(1)으로 나타내어지는, 도전성 중합체 함유 분산액.



(1)

(식(1) 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소원자, 수산기, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알콕시기 또는 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알킬티오기; 또는 R^1과 R^2가 서로 결합해서 형성된 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 3~10의 지환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 6~10의 방향환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 산소원자 함유 복소환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 황원자 함유 복소환 또는 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 황원자 및 산소원자 함유 복소환이다.)

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 도전성 중합체 함유 분산액을, 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속으로 이루어지는 다공성 양극체에 부착시킨 후, 분산매(D)를 제거하고, 고체 전해질층을 형성하는 공정을 갖는, 고체 전해 콘덴서의 제조방법.

청구항 15

표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속으로 이루어지는 다공성 양극체에 고체 전해질층을 갖고,

상기 고체 전해질층이 공역계 도전성 중합체(A)와, 폴리아니온(B)과, 첨가제(C)를 포함하고,

첨가제(C)는 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항 δH_1이 5.0~20.0$MPa^{0.5}$인, 고체 전해 콘덴서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 공역계 도전성 중합체를 포함하는 분산액, 그리고 이것을 사용한 고체 전해 콘덴서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고체 전해 콘덴서는 알루미늄, 탄탈, 니오브 등의 밸브 금속을, 양극 박 및 음극 박으로서 구비하고, 양극 박과 음극 박 사이에, 고체 전해질이 개재된 구조가 일반적이다. 양극 박의 밸브 금속은 정전 용량을 크게 하기 위해서, 에칭 처리 등에 의해 표면적이 증대되고, 그 표면에 유전체 산화 피막이 형성되어 있다. 또한, 고체 전해질에는 예를 들면, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 공역계 도전성 고분자가 사용되고 있다.

[0003] 고체 전해 콘덴서는 고주파 영역에서의 등가 직렬 저항(ESR)을 낮게 할 수 있는 점으로부터 전자 기기 등에 사용되고 있다. 또한, 최근의 차의 전장화에 따라, 차재용 고체 전해 콘덴서의 개발이 진행되고 있다. 특히, 차량용 전자 제어 장치용의 콘덴서에 있어서는 전자 제어에 의한 고출력화를 위하여, 더욱 ESR의 저하가 요구되고 있다.

[0004] 도전성 고분자를 사용한 고체 전해질의 형성 방법으로서는, 예를 들면 전해 콘덴서 소자에 도전성 고분자를 얻기 위한 단량체 용액과 산화제 용액을 함침하고, 전해 콘덴서 소자 내에서 산화 중합이나 전해 중합을 행함으로써 형성하는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

[0005] 또한, 도전성 고분자의 수분산액을, 양극체의 유전체 산화 피막에 침투시켜서 건조시키는, 고체 전해질의 형성 방법도 알려져 있다. 이러한 방법으로 고체 전해질을 형성하는 경우, 도전성 고분자의 수분산액에, 도전성을 향상시키는 첨가제를 첨가함으로써, 고체 전해 콘덴서의 ESR을 저하시킬 수 있다. 예를 들면, 특허문헌 2에, 에틸렌글리콜 등의 수용성 화합물을 첨가제로서 사용하는 것이 제안되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 3에, 콘덴서 소자와 액상 성분을 포함하고, 콘덴서 소자에 포함되는 자기 도프형 도전성 고분자 성분의 액상 성분의 한센 용해도 파라미터와의 차가 소정 수치 범위 내인, 전해 콘덴서가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 소 63-173313호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 2008-109068호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제2023/162914호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같은 전해 콘덴서 소자 내에서의 중합 반응에 있어서는, 도전성 고분자가 응집된 해면 상태에서 형성되기 때문에 고체 전해질의 균일성이 열악하고, 도전성이 저하하기 쉽다.

[0009] 또한, 도전성 고분자의 수분산액을 사용하는 방법에 있어서, 특허문헌 2에 기재되어 있는 바와 같은 수용성 화합물을 포함하는 고체 전해질을 형성한 경우이어도, 고체 전해 콘덴서의 ESR은 반드시 충분하게 낮다고는 말할 수 없었다. 또한, 특허문헌 3에 기재되어 있는 바와 같은 자기 도프형 도전성 고분자 성분을 함유하는 전해 콘덴서에 대해서, 한센 용해도 파라미터에 관한 특정한 수치를 만족시키는 경우이어도, ESR 저하의 여지가 있었다.

[0010] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것이고, ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 얻기 위한 도전성 중합체

함유 분산액 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 도전성 중합체 함유 분산액이, 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항의 값이 특정한 범위에 있는 첨가제를 포함하고 있음으로써 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조한 고체 전해 콘덴서의 ESR이 저하하는 것을 발견한 것에 근거한다.

[0012] 본 발명은 이하의 수단을 제공한다.

[0013] [1] 공역계 도전성 중합체(A)와, 폴리아니온(B)과, 첨가제(C)와, 분산매(D)를 포함하고, 첨가제(C)는 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항 δH_1이 5.0~20.0$MPa^{0.5}$인, 도전성 중합체 함유 분산액.

[0014] [2] 첨가제(C)의 함유량이 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B)의 합계량 1질량부당 1~50질량부인, [1]의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0015] [3] 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B) 이외의 중합체이고, 또한 분산매(D)에 용해되지 않는 중합체(E)를 더 포함하는, [1]의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0016] [4] 첨가제(C)의 함유량이 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B) 및 중합체(E)의 합계량 1질량부당 1~50질량부인, [3]의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0017] [5] 첨가제(C)의 δH_1이 7.0~18.0$MPa^{0.5}$인, [1]~[4] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0018] [6] 첨가제(C)는 수산기를 갖고, 수산기 1개당의 분자량이 80~200인, [1]~[5] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0019] [7] 첨가제(C)는 탄소원자, 수소원자 및 산소원자로 구성되는 화합물인, [1]~[6] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0020] [8] 폴리아니온(B)의 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항을 δH_2라고 했을 때, $|\delta H_1-\delta H_2| \leq 6.5[MPa^{0.5}]$인, [1]~[7] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액.

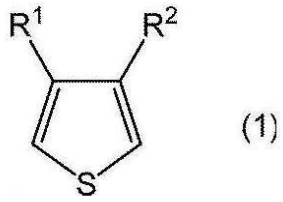
[0021] [9] 첨가제(C)의 한센 용해도 파라미터의 분산항을 δD_1, 극성항을 δP_1 및 수소 결합항을 δH_1으로 하고, 폴리아니온(B)의 한센 용해도 파라미터의 분산항을 δD_2, 극성항 δP_2 및 수소 결합항을 δH_2라고 했을 때, $Ra=\{4\times(\delta D_1-\delta D_2)^2+(\delta P_1-\delta P_2)^2+(\delta H_1-\delta H_2)^2\}^{0.5}$로 나타내어지는 한센 용해도 파라미터의 삼차원 공간에 있어서의 ($\delta D_1, \delta P_1, \delta H_1$)과 ($\delta D_2, \delta P_2, \delta H_2$)의 좌표 간의 거리 Ra가 20.0$MPa^{0.5}$ 이하인, [1]~[8] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0022] [10] 폴리아니온(B)이 술폰산 또는 그 염으로 이루어지는 기를 2개 이상 갖는 중합체인, [1]~[9] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0023] [11] 분산매(D)는, 물의 함유량이 1~99질량%인, [1]~[10] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0024] [12] 공역계 도전성 중합체(A)가 피롤류, 아닐린류 및 티오펜류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 단량체의 중합체인, [1]~ [10] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액.

[0025] [13] 상기 티오펜류의 화합물이 하기 식(1)으로 나타내어지는 [12]에 기재된 도전성 중합체 함유 분산액.



(1)

[0026]

[0027] (식(1) 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소원자, 수산기, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알콕시기 또는 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알킬티오기; 또는 R^1과 R^2가 서로 결합해서 형성된 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 3~10의 지환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 6~10의 방향환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 산소원자 함유 복소환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 황원자 함유 복소환 또는 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 황원자 및 산소원자 함유 복소환이다.)

[0028] [14] [1]~[13] 중 어느 하나의 도전성 중합체 함유 분산액을, 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속으로 이루어지는 다공성 양극체에 부착시킨 후, 분산매(D)를 제거하고, 고체 전해질층을 형성하는 공정을 갖는, 고체 전해 콘덴서의 제조방법.

[0029] [15] 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속으로 이루어지는 다공성 양극체에 고체 전해질층을 갖고, 상기 고체 전해질층이 공역계 도전성 중합체(A)와 폴리아니온(B)과 첨가제(C)를 포함하고, 첨가제(C)는 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항 δH_1이 5.0~20.0$MPa^{0.5}$인, 고체 전해 콘덴서.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 의해, ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 얻기 위한 도전성 중합체 함유 분산액 및 그 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의해, ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서가 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 우선, 본 명세서에 있어서의 용어 및 표기에 관한 정의 및 의의를 이하에 나타낸다.

[0032] 화합물의 기에 대해서, 「치환되어 있어도 된다」란 치환되어 있는 경우 및 치환되어 있지 않은 경우(무치환의 경우) 중 어느 하나이어도 되는 것을 의미한다.

[0033] 화합물명에 부여되는 「류」란 해당 화합물 구조를 포함하는 화합물군을 의미하고, 치환기를 갖는 해당 화합물도 포함하고, 예를 들면 폴리피롤류란 폴리피롤 구조를 포함하는 화합물군을 의미한다.

[0034] 「(메타)아크릴산」이란 아크릴산 및 메타크릴산의 총칭이다. 동일하게 「(메타)아크릴레이트」란 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 총칭이고, 「(메타)아크릴로일」이란 아크릴로일 및 메타크릴로일의 총칭이다.

[0035] 「에틸렌성 불포화 결합」이란 특별히 언급하지 않는 한, 라디칼 중합성을 갖는 에틸렌성 불포화 결합을 의미한다. 또한, 「에틸렌성 불포화 단량체」란, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이고, 중합체를 형성하기 위한 화합물이다.

[0036] 「중합체 성분」이란, 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B) 및 중합체(E)를 의미하고, 도전성 중합체 함유 분산액이 중합체(E)를 포함하지 않는 경우는, 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B)을 의미한다.

[0037] 「~」을 이용하여 나타내어진 수치 범위는 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어떤 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값과 임의로 조합될 수 있다. 본 명세서에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은 실시예에 나타내어져 있는 값으로 치환되어도 된다.

[0038] 한센 용해도 파라미터(HSP)는 물질의 용해성에 관해서, 분자 구조에 의거하여 계산에 의해 추측된 값이다. HSP는 분자 간의 분산력에 의한 에너지를 나타내는 분산항 δD, 분자 간의 쌍극자 상호 작용에 의한 에너지를 나타내는 극성항 δP, 및 분자 간의 수소 결합에 의한 에너지를 나타내는 수소 결합항 δH의 3개의 파라미터로 구성된다. HSP(δD, δP, δH)는, 소프트웨어 「HSPiP ver. 5.3.04」의 DIY 프로그램의 Y-MB법에 의해, 분자 구조(canonical SMILES 기법)에 기초하여 산출되었다.

[0039] [도전성 중합체 함유 분산액]

[0040] 본 발명의 실시형태(이하, 「본 실시형태」라고 한다.)의 도전성 중합체 함유 분산액은 공역계 도전성 중합체(A)와, 폴리아니온과, 첨가제(C)와, 분산매(D)를 포함하고, 첨가제(C)는 한센 용해도 파라미터의 수소 결합항 δH_1이 5.0～20.0$MPa^{0.5}$이다.

[0041] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액은, 바람직하게는 고체 전해 콘덴서의 제조에 사용되는 도전성 중합체 함유 분산액(고체 전해 콘덴서용 도전성 중합체 함유 분산액)이다.

[0042] 상기한 바와 같은 특정 첨가제(C)를 포함하는 도전성 중합체 함유 분산액을 사용함으로써, 정전 용량을 크게 저감시키지 않고, ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 제조할 수 있다. 특히, 고주파수(예를 들면 100kHz)에서의 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서가 얻어진다.

[0043] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액은 또한, 후술하는 중합체(E), 알칼리성 화합물(F) 및 그 밖의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

[0044] 제 1 실시형태에 있어서, 도전성 중합체 함유 분산액 중, 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B), 수산기 함유 환상 에테르 화합물(C) 및 분산매(D)의 합계 함유량은 80～100질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85～100질량%, 더 바람직하게는 90～100질량%이다.

[0045] 상기 수치 범위 내의 합계 함유량인 것에 의해, 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조되는 고체 전해 콘덴서의 ESR을 보다 저하시킬 수 있다. 제 1 실시형태에서는 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B) 이외의 중합체를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0046] 제 1 실시형태에 있어서는 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B)을 포함하는 복합 입자(1)가 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0047] 제 1 실시형태에 있어서, 도전성 중합체 함유 분산액 중, 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B)의 합계 함유량은, 고체 전해 콘덴서의 ESR 저하 효과, 도전성 중합체 함유 분산액의 취급이 용이한 점도, 및 복합 입자(1)의 분산성 등의 관점으로부터, 바람직하게는 0.1～20질량%, 보다 바람직하게는 0.5～15질량%, 더 바람직하게는 1～10질량%이다.

[0048] 제 2 실시형태에 있어서, 도전성 중합체 함유 분산액은 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B), 첨가제(C) 및 분산매(D) 이외에, 중합체(E)를 더 포함하고 있어도 된다.

[0049] 제 2 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액을 사용함으로써, 고체 전해 콘덴서의 ESR을 보다 저하시킬 수 있다.

[0050] 제 2 실시형태에 있어서는 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B) 및 중합체(E)를 포함하는 복합 입자(2)가 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되어 있어도 된다. 복합 입자(2)와 아울러, 상술한 복합 입자(1)가 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되어 있어도 된다.

[0051] 제 2 실시형태에 있어서, 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되는 복합 입자(2)의 구조는 특별하게 한정되지 않지만, 중합체(E)가 복합 입자(2)의 내측의 도메인을 형성하고, 폴리아니온(B)이 중합체(E)에 배위해서 복합 입자(2)의 외측의 도메인을 형성함으로써, 중합체(E)의 도메인의 일부 또는 전부를 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B)이 덮고 있는 것이 바람직하다.

[0052] 제 2 실시형태에 있어서는 도전성 중합체 함유 분산액 중, 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B), 첨가제(C), 분산매(D) 및 중합체(E)의 합계 함유량은 80～100질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85～100질량%, 더욱 바람직하게는 90～100질량%이다.

[0053] 상기 수치 범위 내의 합계 함유량인 것에 의해, 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조되는 고체 전해 콘

덴서의 ESR을 보다 저하시킬 수 있다.

[0054] 제 2 실시형태에 있어서, 도전성 중합체 함유 분산액 중, 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B) 및 중합체(E)의 합계 함유량은 고체 전해 콘덴서의 ESR의 저하 효과, 도전성 중합체 함유 분산액의 취급이 용이한 점도, 및 복합 입자(2)의 분산성 등의 관점으로부터, 바람직하게는 0.1～20질량%, 보다 바람직하게는 0.5～15질량%, 더 바람직하게는 1～10질량%이다.

[0055] (공역계 도전성 중합체(A))

[0056] 공역계 도전성 중합체(A)는 주쇄에 π공역계를 갖는 유기 고분자 화합물이면, 특별하게 한정되지 않는다. 공역계 도전성 중합체는 1종 단독이어도, 2종 이상이 병용되어도 된다. 또한, 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 후술하는 단량체의 단독 중합체이어도, 2종 이상의 단량체의 공중합체이어도 된다. 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액은 도펀트로서 기능하는 폴리아니온(B)을 포함하기 때문에, 공역계 도전성 중합체(A)가 자기 도프 기능을 갖지 않아도 된다.

[0057] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되는 중합체 성분 100질량% 중의 공역계 도전성 중합체(A)의 함유량은, 도전성 중합체 함유 분산액의 분산 안정성, 및 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조된 고체 전해 콘덴서의 ESR 저하 등의 관점으로부터, 바람직하게는 5～70질량%, 보다 바람직하게는 10～60질량%, 더욱 바람직하게는 15～50질량%이다.

[0058] 공역계 도전성 중합체(A)로서는, 예를 들면 폴리피롤류, 폴리티오펜류, 폴리이소티아나프텐류, 폴리아세틸렌류, 폴리페닐렌류, 폴리페닐렌비닐렌류, 폴리아닐린류, 폴리아센류, 폴리티오펜비닐렌류 및 이들의 공중합체 등이 열거된다. 이들 중에서도 취급 용이성이나 입수 용이성 등의 관점에서, 폴리피롤류, 폴리티오펜류, 폴리아닐린류가 바람직하고, 폴리티오펜류가 보다 바람직하다.

[0059] 또한, 공역계 도전성 중합체(A)는 고도전성의 관점으로부터, 알킬기, 카르복시기, 술포기, 알콕시기, 수산기, 시아노기 등의 치환기를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0060] 폴리피롤류로서는 예를 들면, 폴리피롤, 폴리(N-메틸피롤), 폴리(3-메틸피롤), 폴리(3-에틸피롤), 폴리(3-n-프로필피롤), 폴리(3-부틸피롤), 폴리(3-옥틸피롤), 폴리(3-데실피롤), 폴리(3-도데실피롤), 폴리(3,4-디메틸피롤), 폴리(3,4-디부틸피롤), 폴리(3-카르복시피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시에틸피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시부틸피롤), 폴리(3-히드록시피롤), 폴리(3-메톡시피롤), 폴리(3-에톡시피롤), 폴리(3-부톡시피롤), 폴리(3-헥실옥시피롤), 폴리(3-메틸-4-헥실옥시피롤), 폴리(3-메틸-4-헥실옥시피롤) 등이 열거된다.

[0061] 폴리티오펜류로서는 예를 들면, 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3-헥실티오펜), 폴리(3-헵틸티오펜), 폴리(3-옥틸티오펜), 폴리(3-데실티오펜), 폴리(3-도데실티오펜), 폴리(3-옥타데실티오펜), 폴리(3-브로모티오펜), 폴리(3-클로로티오펜), 폴리(3-요오드티오펜), 폴리(3-시아노티오펜), 폴리(3-페닐티오펜), 폴리(3,4-디메틸티오펜), 폴리(3,4-디부틸티오펜), 폴리(3-히드록시티오펜), 폴리 (3-메톡시티오펜), 폴리(3-에톡시티오펜), 폴리(3-부톡시티오펜), 폴리(3-헥실옥시 티오펜), 폴리(3-헵틸옥시티오펜), 폴리(3-옥틸옥시티오펜), 폴리(3-데실옥시티오펜), 폴리(3-도데실옥시티오펜), 폴리(3-옥타데실옥시티오펜), 폴리(3,4-디히드록시티오펜), 폴리(3,4-디메톡시티오펜), 폴리(3,4-디에톡시티오펜), 폴리(3,4-디프로폭시티오펜), 폴리(3,4-디부톡시티오펜), 폴리(3,4-디헥실옥시티오펜), 폴리(3,4-디헵틸옥시티오펜), 폴리(3,4-디옥틸옥시티오티오펜), 폴리(3,4-디데실옥시티오펜), 폴리(3,4-디도데실옥시티오펜), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-프로필렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-부틸렌디옥시티오펜), 폴리(3-메틸-4-메톡시티오펜), 폴리(3-메틸-4-에톡시티오펜), 폴리(3-카르복시티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시에틸티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시부틸티오펜), 폴리(3,4-에틸렌옥시티아티오펜) 등이 열거된다.

[0062] 폴리아닐린류로서는, 예를 들면 폴리아닐린, 폴리(2-메틸아닐린), 폴리(3-이소부틸아닐린), 폴리(2-아닐린술폰산), 폴리(3-아닐린술폰산) 등이 열거된다.

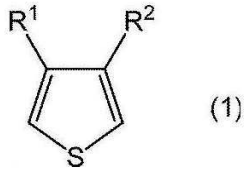
[0063] 공역계 도전성 중합체(A)는, 이들의 화합물 중에서도, 고도전성의 관점으로부터 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(N-메틸피롤), 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3-메톡시 티오펜), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 바람직하고, 또한, 우수한 내열성의 관점으로부터, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 보다 바람직하다.

[0064] 공역계 도전성 중합체(A)를 얻기 위한 단량체, 즉, 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체는 피롤류, 아닐린류 및 티오펜류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

상기 화합물은 치환기 X를 갖고 있어도 되고, 치환기 X로서는 예를 들면, 탄소원자수 1~18의 알킬기, 탄소원자수 6~10의 아릴기, 탄소원자수 5~10의 헤테로아릴기, 탄소원자수 1~18의 알콕시기, 탄소원자수 1~18의 알킬티오기, 카르복시기, 수산기, 할로겐원자, 시아노기 등이 열거된다. 또한, 이들의 2개 이상의 치환기 X가 축합 등에 의해 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 된다. 또한, 이들의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기 및 알킬티오기는 예를 들면, 카르복시기, 수산기, 할로겐원자, 시아노기 등의 치환기 Y를 더 갖고 있어도 된다.

[0065] 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체로서는 예를 들면, 피롤, N-메틸피롤, 3-메틸피롤, 3-에틸피롤, 3-n-프로필피롤, 3-부틸피롤, 3-옥틸피롤, 3-데실피롤, 3-도데실피롤, 3,4-디메틸피롤, 3,4-디부틸피롤, 3-카르복실피롤, 3-메틸-4-카르복실피롤, 3-메틸-4-카르복시에틸피롤, 3-메틸-4-카르복시부틸피롤, 3-히드록시피롤, 3-메톡시피롤, 3-에톡시피롤, 3-부톡시피롤, 3-헥실옥시피롤, 3-메틸-4-헥실옥시피롤, 3-메틸-4-헥실옥시피롤 등의 피롤류; 티오펜, 3-메틸티오펜, 3-에틸티오펜, 3-프로필티오펜, 3-부틸티오펜, 3-헥실티오펜, 3-헵틸티오펜, 3-옥틸티오펜, 3-데실티오펜, 3-도데실티오펜, 3-옥타데실티오펜, 3-브로모티오펜, 3-클로로티오펜, 3-요오드티오펜, 3-시아노티오펜, 3-페닐티오펜, 3,4-디메틸티오펜, 3,4-디부틸티오펜, 3-히드록시티오펜, 3-메톡시티오펜, 3-에톡시티오펜, 3-부톡시티오펜, 3-헥실옥시티오펜, 3-헵틸옥시티오펜, 3-옥틸옥시티오펜, 3-데실옥시 티오펜, 3-도데실옥시티오펜, 3-옥타데실옥시티오펜, 3,4-디히드록시티오펜, 3,4-디메톡시티오펜, 3,4-디에톡시티오펜, 3,4-디프로폭시티오펜, 3,4-디부톡시티오펜, 3,4-디헥실옥시티오펜, 3,4-디헵틸옥시티오펜, 3,4-디옥틸옥시티오펜, 3,4-디데실옥시티오펜, 3,4-디도데실옥시티오펜, 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 3,4-프로필렌디옥시티오펜, 3,4-부틸렌디옥시티오펜, 3-메틸-4-메톡시티오펜, 3-메틸-4-에톡시티오펜, 3-카르복시티오펜, 3-메틸-4-카르복시티오펜, 3-메틸-4-카르복시에틸티오펜, 3-메틸-4-카르복시부틸티오펜, 3,4-에틸렌옥시티아티오펜 등의 티오펜류; 아닐린, 2-메틸아닐린, 3-이소부틸아닐린, 2-아닐린술폰산, 3-아닐린술폰산 등의 아닐린류 등이 열거된다. 이들은 1종 단독이어도, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0066] 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체는, 이들의 화합물 중에서도, 도전성이 높은 공역계 도전성 중합체를 얻는 관점으로부터, 하기 식(1)으로 나타내어지는 티오펜류의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 식(1)으로 나타내어지는 화합물은 1종 단독이어도, 2종 이상이 병용되어도 된다.



(1)

[0067]

[0068] 식(1) 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알킬기, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알콕시기, 또는 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1~18의 알킬티오기; 또는 R^1과 R^2가 서로 결합해서 형성된 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 3~10의 지환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 6~10의 방향환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 산소원자 함유 복소환, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 황원자 함유 복소환 또는 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 2~10의 황원자 및 산소원자 함유 복소환이다.

[0069] 여기서, 치환하는 치환기로서는 예를 들면, 카르복시기, 수산기, 할로겐원자, 시아노기 등이 열거된다.

[0070] 산소원자 함유 복소환으로서는 환을 구성하는 산소원자수가 1~3인 것이 바람직하고, 예를 들면 옥시란환, 옥세탄환, 푸란환, 히드로푸란환, 피란환, 피론환, 디옥산환, 트리옥산환 등이 열거된다.

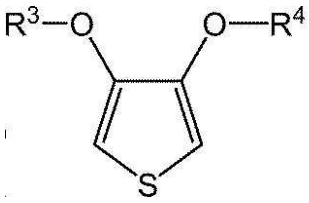
[0071] 황원자 함유 복소환으로서는, 환을 구성하는 질소 원자수가 1~3인 것이 바람직하고, 예를 들면 티이란환, 티에탄환, 티오펜환, 티안환, 티오피란환, 티오피릴륨환, 벤조티오피란환, 디티안환, 디티올란환, 트리티안환 등이 열거된다.

[0072] 황원자 및 산소원자 함유 복소환으로서는, 환을 구성하는 황원자 및 산소원자의 합계수가 1~3인 것이 바람직하고, 예를 들면, 옥사티올란환, 옥사티안환 등이 열거된다.

[0073] 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체 중, 식(1)으로 나타내어지는 화합물의 함유량은, 공역계 도전성 중합체(A)의 균일성 및 양호한 도전성 등의 관점으로부터, 바람직하게는 90~100질량%, 보다 바람직하게

는 95～100질량%, 더욱 바람직하게는 100질량%이다.

[0074] 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체는, 식(1)으로 나타내어지는 화합물 중에서도, 하기 식(2)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.



(2)

[0075]

[0076] 식(7) 중, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 1～4의 알킬기 또는 R^3과 R^4가 서로 결합해서 형성된, 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 3～6의 산소원자 함유 복소환이다.

[0077] R^3 및 R^4는, R^3과 R^4가 서로 결합해서 형성된 치환되어 있어도 되는 탄소원자수 3～6의 산소원자 함유 복소환인 것이 바람직하다.

[0078] 산소원자 함유 복소환으로서는, 환을 구성하는 산소 원자수가 1～3인 것이 바람직하고, 예를 들면 디옥산환, 트리옥산환 등이 열거되고, 바람직하게는 디옥산환이다. 산소원자 함유 복소환은 무치환인 것이 바람직하다.

[0079] 여기서 치환하는 치환기는 상술한 치환기 Y와 동일하고, 예를 들면 카르복시기, 수산기, 할로겐원자, 시아노기 등이 열거된다.

[0080] (폴리아니온(B))

[0081] 폴리아니온(B)은 아니온성기를 2개 이상 갖는 중합체이다. 공역계 도전성 중합체(A)에 대한 도펀트로서 기능한다. 또한, 제 2 실시형태에 있어서의 복합 입자(2)에 있어서는, 폴리아니온(B)이 내측에 도메인을 형성하는 중합체(E)의 외측에 배위하고, 보호 콜로이드로서 작용한다고 생각된다.

[0082] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되는 중합체 성분 100질량% 중의 폴리아니온(B)의 함유량은, 도전성 중합체 함유 분산액 중에서의 안정성 및 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조되는 고체 전해 콘덴서의 ESR 저하 등의 관점으로부터, 바람직하게는 30～95질량%, 보다 바람직하게는 40～90질량%, 더욱 바람직하게는 50～85질량%이다.

[0083] 또한, 폴리아니온(B)의 함유량은 공역계 도전성 중합체(A) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 45～1900질량부, 보다 바람직하게는 70～900질량부, 더욱 바람직하게는 100～500질량부이다.

[0084] 아니온성기로서는 예를 들면, 술폰산 또는 그 염으로 이루어지는 기, 인산 또는 그 염으로 이루어지는 기, 1치환 인산 에스테르기, 카르복실산 또는 그 염으로 이루어지는 기, 1치환 황산 에스테르기 등이 열거된다. 이들 중에서도, 강산성기가 바람직하고, 술폰산 또는 그 염으로 이루어지는 기, 인산 또는 그 염으로 이루어지는 기가 보다 바람직하고, 술폰산 또는 그 염으로 이루어지는 기가 더욱 바람직하다. 즉, 폴리아니온(B)으로서는 술폰산 또는 그 염으로 이루어지는 기를 2개 이상 갖는 중합체가 바람직하다.

[0085] 염으로서는 예를 들면, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 암모늄 등의 염이 열거된다.

[0086] 아니온성기는 폴리아니온(B)을 구성하는 중합체의 주쇄에 결합하고 있어도, 측쇄에 결합하고 있어도 된다. 아니온성기가 측쇄에 결합하고 있는 경우, 공역계 도전성 중합체(A)에 대하여 높은 도프 효과를 얻는 관점으로부터, 아니온성기는 측쇄 말단에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 아니온성기는 주쇄에 직접 결합하고 있어도 되지만, 다른 구조를 통해서 결합하고 있어도 된다. 아니온성기는 벤젠환을 통해서 결합하고 있는 것이 바람직하고, 이 경우, 아니온성기가 주쇄에 대하여 파라 위치에 결합하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0087] 폴리아니온(B)은 아니온성기 이외의 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0088] 치환기는 폴리아니온(B)을 구성하는 중합체의 주쇄에 결합하고 있어도, 측쇄에 결합하고 있어도 된다. 측쇄에 치환기가 결합하고 있는 경우, 상기 치환기의 특성을 발휘시키는 관점으로부터, 치환기는 측쇄 말단에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0089] 폴리아니온(B)을 구성하는 중합체의 주쇄 구조는, 특별하게 한정되지 않지만, 합성이나 입수 용이성 등의 관점으로부터, 예를 들면 폴리에틸렌 등의 폴리알킬렌이 바람직하다.

[0090] 폴리아니온(B)으로서는, 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체의 분산매(D)로의 분산성을 향상시키는 점으로부터, 상술한 바와 같이, 아니온성 기로서 술폰산 또는 그 염으로 이루어지는 기를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0091] 술폰산으로 이루어지는 기, 즉, 술포기(-SO_3OH)를 갖는 폴리아니온으로서는, 예를 들면 폴리비닐술폰산, 폴리스티렌술폰산, 폴리알릴술폰산, 폴리아크릴산 에틸 술폰산, 폴리아크릴산 부틸술폰산, 폴리(2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산), 폴리이소프렌술폰산, 및 이들의 공중합체 등이 열거된다. 이들 중에서도, 도전성 중합체 함유 분산액 중에서의 안정성 및 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조되는 고체 전해 콘덴서의 ESR 저하 등의 관점으로부터, 폴리스티렌술폰산, 폴리이소프렌술폰산, 폴리아크릴산 에틸술폰산, 폴리아크릴산 부틸술폰산이 바람직하고, 폴리스티렌술폰산이 보다 바람직하다.

[0092] 또한, 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되는 폴리아니온(B)과, 도전성 중합체 함유 분산액의 제조공정에서 사용되는 폴리아니온이란 동일한 구조이어도 되고, 상이한 구조(예를 들면, 상이한 캐티온이 결합하고 있는 등)이어도 된다. 예를 들면, 제조공정에서, 수용성 등의 관점으로부터, 폴리아니온으로서 폴리스티렌술폰산 나트륨이 바람직하게 사용되고, 뒤의 탈염 공정에서 이온 교환 등에 의해 폴리스티렌술폰산으로 변환되어도 된다.

[0093] 폴리아니온(B)은 예를 들면, 일본특허공개 2005-76016호 공보 등에 기재되어 있는 공지의 제조방법에 의해 제조할 수 있고, 또한 시판품을 사용할 수도 있다.

[0094] 폴리아니온(B)은, 분산매(D)로의 용해성, 공역계 도전성 중합체(A)에의 도프 효과의 관점으로부터, 중량 평균 분자량이 바람직하게는 1000～1000000, 보다 바람직하게는 5000～500000, 더욱 바람직하게는 50000～300000이다.

[0095] 또한, 여기에서 말하는 중량 평균 분자량은, 겔침투 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산 분자량이다. 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정된다.

[0096] 폴리아니온(B)은 후술하는 첨가제(C)의 HSP와의 관계를 감안하여, 폴리아니온(B)의 HSP의 수소 결합항 δH_2가, 바람직하게는 5.0～20.0$MPa^{0.5}$, 보다 바람직하게는 9.0～18.0$MPa^{0.5}$, 더욱 바람직하게는 10.0～16.0$MPa^{0.5}$이다.

[0097] 폴리아니온(B)의 HSP의 분산항 δD_2는 1.0～50.0$MPa^{0.5}$, 보다 바람직하게는 5.0～40.0$MPa^{0.5}$, 더욱 바람직하게는 9.0～30.0$MPa^{0.5}$이다.

[0098] 폴리아니온(B)의 HSP의 극성항 δP_2가, 바람직하게는 3.0～30.0$MPa^{0.5}$, 보다 바람직하게는 6.0～20.0$MPa^{0.5}$, 더욱 바람직하게는 9.0～15.0$MPa^{0.5}$이다.

[0099] (첨가제(C))

[0100] 첨가제(C)는, HSP의 수소 결합항 δH_1이 5.0～20.0$MPa^{0.5}$이고, 바람직하게는 7.0～18.0$MPa^{0.5}$, 보다 바람직하게는 9.0～16.5$MPa^{0.5}$, 더욱 바람직하게는 10.0～14.8$MPa^{0.5}$이다.

[0101] 첨가제(C)는 도전성 중합체 함유 분산액의 도전성을 향상시키고, 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조한 고체 전해 콘덴서의 ESR을 저하시키는 작용을 발휘한다. HSP의 δH_1이 상기 수치 범위내인 첨가제(C)를 첨가함으로써, 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B)을 포함하는 도전성 중합체 함유 분산액에 의해 형성되는 도전 경로의 도전성을 보다 향상시키는데 있어서, 어떠한 유리한 영향을 미쳐서 고체 전해 콘덴서의 ESR을 저하시킨다고 추측된다. 첨가제(C)의 첨가에 의해, 특히 고주파수(예를 들면, 100kHz)에서 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서가 얻어지기 쉽다.

[0102] 또한, 첨가제(C)의 HSP의 수소 결합항 δH_1과, 폴리아니온(B)의 HSP의 수소결합항 δH_2에 대해서, $|\delta H_1 - \delta H_2| \leq 6.5$인 것이 바람직하고, 즉, δH_1과 δH_2의 차(절대값)가 바람직하게는 6.5$MPa^{0.5}$ 이하, 보다 바람직하게는 5.0$MPa^{0.5}$ 이하, 더욱 바람직하게는 3.0$MPa^{0.5}$ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 2.5$MPa^{0.5}$ 이하, 특히 바람직하게는

$1.1MPa^{0.5}$ 이하이다.

[0103] δH_1과 δH_2의 차(절대값)가 작을수록 첨가제(C)가 폴리아니온(B)의 도펀트 기능을 높이는 작용이 커지고, 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조한 고체 전해 콘덴서의 정전 용량을 크게 저감시키지 않고, ESR을 저하시키기 쉬워진다고 생각된다.

[0104] 동일한 관점에서, 첨가제(C)의 HSP의 분산항 δD_1, 극성항 δP_1 및 수소 결합항 δH_1과, 폴리아니온(B)의 HSP의 분산항 δD_2, 극성항 δP_2 및 수소 결합항 δH_2에 대해서, HSP의 3차원 공간에 있어서의 (δD_1, δP_1, δH_1)과 (δD_2, δP_2, δH_2)의 좌표 간의 거리 Ra는, $Ra=\{4\times(\delta D_1-\delta D_2)^2+(\delta P_1-\delta P_2)^2+(\delta H_1-\delta H_2)^2\}^{0.5}$로 나타내어지고, Ra는 바람직하게는 $20.0MPa^{0.5}$ 이하, 보다 바람직하게는 $15.0MPa^{0.5}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $12.5MPa^{0.5}$ 이하, 또한 바람직하게는 $1.0MPa^{0.5}$ 이상, 보다 바람직하게는 $3.0MPa^{0.5}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $5.0MPa^{0.5}$ 이상이다.

[0105] 거리 Ra가 상기와 같은 수치 범위 내인 것에 의해, 첨가제(C)와 폴리아닐린(B)의 친화성이 향상되고, 첨가제(C)가 폴리아니온(B)의 도펀트 기능을 높이는 작용이 커지고, 도전성 중합체 함유 분산액을 사용하여 제조한 고체 전해 콘덴서의 정전 용량을 크게 저감시키지 않고, ESR을 저하시키기 쉬워진다고 생각된다.

[0106] 첨가제(C)의 HSP의 분산항 δD_1은 바람직하게는 $10.0\sim30.0MPa^{0.5}$, 보다 바람직하게는 $13.0\sim25.0MPa^{0.5}$, 더욱 바람직하게는 $15.0\sim20.0MPa^{0.5}$이다.

[0107] 첨가제(C)의 HSP의 극성항 δP_1은, 바람직하게는 $1.0\sim50.0MPa^{0.5}$, 보다 바람직하게는 $5.0\sim40.0MPa^{0.5}$, 더욱 바람직하게는 $9.0\sim30.0MPa^{0.5}$, 보다 더욱 바람직하게는 $15.0\sim25.0MPa^{0.5}$이다.

[0108] 첨가제(C)는 폴리아니온(B)에 대한 작용을 크게 하기 쉽게 하는 관점으로부터, 수산기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 화합물의 수산기 1개당의 분자량은 바람직하게는 80~200, 보다 바람직하게는 90~180, 더욱 바람직하게는 110~160, 보다 더욱 바람직하게는 120~140이다.

[0109] 수산기 1개당의 분자량이 80 이상이면 고체 전해 콘덴서의 제조공정에 있어서, 분산매(D), 특히 수산기를 갖는 분산매 및 물을 기화시키기 쉬워서, 분산매(D)의 제거를 위한 코스트 저감으로 이어진다. 또한 200 이하이면, 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조한 고체 전해 콘덴서의 ESR 저하에 효과적이다.

[0110] 첨가제(C)는 고체 전해 콘덴서의 ESR 저하의 관점으로부터, 카르보닐기를 갖는 화합물이 바람직하다. 상기 화합물은 탄소원자, 수소원자 및 산소원자로 구성되어 있는 것이 바람직하다.

[0111] 첨가제(C)의 구체예로서는 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-올, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-메탄올, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-에탄올, 1,3-디옥솔란-4-올, 1,3-디옥솔란-4-메탄올, 1,3-디옥솔란-4-에탄올, 4-히드록시-1,3-디옥솔란-2-온, 4-히드록시메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4-(2-히드록시에틸)-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-디옥산-4-올, 1,3-디옥산-4-메탄올, 1,3-디옥산-4-에탄올, 1,3-디옥산-5-올, 1,3-디옥산-5-메탄올, 1,3-디옥산-5-에탄올 등이 열거된다. 이들 중에서도 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-메탄올, 4-히드록시메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-에탄올, 1,3-디옥산-5-올이 바람직하다.

[0112] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액 중, 첨가제(C)의 함유량은 도전성 중합체 함유 분산액의 안정성 및 고체 전해 콘덴서의 ESR을 효과적으로 저감시키는 관점으로부터, 중합체 함유 분산액에 포함되는 중합체 성분의 합계량 1질량부당, 바람직하게는 1~50질량부, 보다 바람직하게는 2~40질량부, 더욱 바람직하게는 4~30질량부, 보다 더욱 바람직하게는 10~25질량부, 특히 바람직하게는 15~25질량부이다.

[0113] 또한, 도전성 중합체 함유 분산액 중, 첨가제(C)의 함유량은, 바람직하게는 0.5~50질량%, 보다 바람직하게는 3~40질량%, 더욱 바람직하게는 6~30질량%, 보다 더욱 바람직하게는 12~30질량%, 특히 바람직하게는 20~30질량%이다.

[0114] (분산매(D))

[0115] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액의 분산매(D)는 특별하게 한정되지 않지만, 도전성 중합체 함유 분산액을 보다 효율적이고 또한 높은 분산 안정성을 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 분산매(D)는 첨가제(C)를 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이 바람직하고, 용해시킬 수 있는 것이 보다 바람직하고, 도전성 중합체

함유 분산액에 포함되는 첨가제(C)의 전부를 용해시킬 수 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0116] 분산매(D)로서는, 예를 들면 물;N-비닐피롤리돈, 헥사메틸포스포르트리아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 아미드류; 크레졸, 페놀, 크실레놀 등의 페놀류; 디프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 디글리세린, 이소프렌글리콜, 부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 네오펜틸글리콜 등의 다가알콜류; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트 화합물; 디옥산, 디에틸에테르, 프로필렌글리콜디알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜디알킬에테르, 폴리프로필렌글리콜디알킬에테르 등의 에테르류; 3-메틸-2-옥사졸리디논 등의 복소환 화합물; 아세토니트릴, 글루타로디니트릴, 메톡시아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴류가 열거된다. 분산매(D)는 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 도전성 중합체 함유 분산액의 양호한 분산 안정성 및 제조 용이성 등의 관점으로부터, 1~99질량%의 물을 포함하고 있는 것이 바람직하고, 50~99질량%의 물을 포함하고 있는 것이 보다 바람직하고, 물만인 것이 더욱 바람직하다.

[0117] 도전성 중합체 함유 분산액 중, 분산매(D)의 함유량은 도전성 중합체 함유 분산액의 소망의 점도 및 분산 안정성의 관점으로부터, 바람직하게는 30~98질량%, 보다 바람직하게는 45~97질량%, 더욱 바람직하게는 60~94질량%이다.

[0118] (중합체(E))

[0119] 중합체(E)는 공역계 도전성 중합체(A) 및 폴리아니온(B) 이외의 중합체이고,또한, 분산매(D)에 용해되지 않는 중합체이다.

[0120] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되는 중합체 성분 100질량% 중의 중합체(E)의 함유량은, 도전성 중합체 함유 분산액의 분산 안정성 및 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조되는 고체 전해 콘덴서의 ESR 저하 등의 관점으로부터, 바람직하게는 0~50질량%, 보다 바람직하게는 0~40질량%, 더욱 바람직하게는 0~25질량%이다.

[0121] 중합체(E)는 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래되는 구성 단위를 포함하는 중합체가 바람직하고, 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래되는 구성 단위로 이루어지는 중합체가 보다 바람직하다. 중합체(E)는 노니온성의 중합체가 바람직하고, 탄화수소로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 중합체(E)로서는 단독 중합체(호모폴리머) 및 공중합체(코폴리머) 중 어느 일방이어도 양방이 포함되어 있어도 된다. 중합체(E)는 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 되고, 또한 결정성 또는 비결정성 중 어느 하나이어도 되고, 바람직하게는 비결정성이다. 또한, 중합체(E)는 가교 구조를 갖고 있어도 된다.

[0122] 중합체(E)의 구성 단위의 유래가 되는 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트; 스티렌, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; 비닐피롤리돈 등의 복소환식 비닐 화합물; 히드록시알킬(메타)아크릴레이트; 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등의 디알킬아미노알킬(메타)아크릴레이트; 아세트산 비닐, 알칸산 비닐 등의 비닐에스테르; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌 등의 모노올레핀; 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 공역 디올레핀; (메타)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸말산 등의 α, β-불포화 모노 또는 디카르복실산; 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 화합물; 아크롤레인, 다이아세톤아크릴아미드 등의 카르보닐기 함유 비닐 화합물 등이 열거된다. 에틸렌성 불포화 단량체는 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0123] 중합체(E)는 가교 구조를 가져도 된다. 가교 구조로서는 예를 들면, 독립한 에틸렌성 불포화 결합을 복수 갖는 화합물로부터 유래되는 구조가 열거된다. 여기서, 독립한 복수의 에틸렌성 불포화 결합이란 서로 공역 디엔을 형성하지 않는 복수의 에틸렌성 불포화 결합을 의미한다.

[0124] 가교 구조는 예를 들면, 제 1 반응성 관능기를 갖는 중합체와, 제 1 반응성 관능기와 반응하는 제 2 반응성 관능기를 복수 갖는 가교제에 의해 형성되어도 되고, 또한 제 1 반응성 관능기 및 제 2 반응성 관능기의 양방을 갖는 중합체의 분자 내 또는 분자 간에서 반응시킴으로써 형성되어도 된다. 가교 공중합체로 함으로써, 이것을 사용한 고체 전해질의 내수성, 내습성 및 내열성 등이 향상되기 쉬워진다.

[0125] 가교제가 사용되고 있지 않은 경우, 중합체(E) 100질량% 중, 가교 구조를 형성하고 있는 구성 단위의 함유량은, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15질량% 이하이다.

[0126] 가교제가 사용되고 있는 경우, 중합체(E) 100질량% 중, 가교 구조를 형성하고 있는 구성 단위 및 가교제 유래의 구성의 합계 함유량은 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15질량

% 이하이다.

[0127] 가교 구조를 형성하는 화합물로서는 예를 들면, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 α,β-에틸렌성 불포화 화합물; 비닐트리에톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 가수분해성 알콕시실릴기 함유 α,β-에틸렌성 불포화 화합물; 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트 등의 다관능 비닐 화합물 등이 열거된다. 또한, 카르보닐기 함유 α,β-에틸렌성 불포화 화합물(케톤기 함유의 것) 등의 가교성 단량체를, 폴리히드라진 화합물(특히, 옥살산 디히드라지드, 숙신산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드, 폴리아크릴산 히드라지드 등의 2개 이상의 히드라지드기를 갖는 것)과 조합시켜서 가교시켜도 된다.

[0128] 중합체(E)는 분산매 중에 분산된 상태의 중합체(E)의 함유 분산액으로서 얻어지는 것이 바람직하고, 에멀전의 상태에서 얻어지는 것이 보다 바람직하다.

[0129] 중합체(E)의 함유 분산액에 포함되는 입자는, 분산 안정성 및 침강 억제 등의 관점으로부터, 50% 체적 누적 입자지름(d_{50})이, 바람직하게는 0.01~10㎛, 보다 바람직하게는 0.05~1㎛이고, 더욱 바람직하게는 0.1~0.8㎛이고, 보다 더욱 바람직하게는 0.3~0.6㎛이다.

[0130] 또한, d_{50}은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구해진다.

[0131] 중합체(E)는 상압 또는 내압 반응기에서, 라디칼 중합 반응으로 제조할 수 있고, 제조 방식은 배치식, 반연속식 또는 연속식 중 어느 하나이어도 된다. 폴리아니온의 함유액에, 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 원료액을 연속적 또는 단속적으로 첨가해서 중합시키는 에멀젼 중합에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 에멀젼 중합에 의하면, 중합체(E)에 폴리아니온이 배위하고, 중합체(E)의 도메인의 외측에 폴리아니온의 도메인이 형성된 구조의 복합 입자(2)가 효율적으로 얻어진다.

[0132] 여기에서 사용되는 폴리아니온은 폴리아니온(B)과 같은 구조이어도 되고, 상이한 구조(예를 들면, 상이한 캐티온이 결합하고 있는 등)이어도 된다.

[0133] 중합체(E)의 합성에 사용되는 에틸렌성 불포화 단량체의 배합량은, 중합체(E)의 함유 분산액의 증점의 억제 및 분산 안정성의 관점으로부터, 폴리아니온 100질량부에 대하여, 바람직하게는 10~100질량부, 보다 바람직하게는 20~90질량부, 더 바람직하게는 30~80질량부이다.

[0134] 중합체(E)의 합성에 사용되는 분산매는 수성 매체가 바람직하고, 물 또는 물과 수용성 용매의 혼합 용매가 보다 바람직하다. 혼합 용매 중에서의 수용성 용매의 비율은, 중합 반응 중의 입자의 분산 안정성의 관점으로부터, 30질량% 이하가 바람직하다. 또한, 중합체(E)의 합성에 사용되는 분산매는, 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되는 분산매(D)와 같은 성분이어도 되고, 상이한 성분이어도 된다.

[0135] 수용성 용매로서는 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알콜류, 아세톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에테르류 등이 열거된다.

[0136] 중합체(E)의 함유 분산액 중의 분산매의 함유량은, 중합체(E)의 함유 분산액의 분산 안정성 등의 관점으로부터, 바람직하게는 30~99질량%, 보다 바람직하게는 50~95질량%, 더욱 바람직하게는 70~90질량%이다.

[0137] 폴리아니온은 중합체(E)의 함유 분산액의 분산 안정성에 기여한다. 중합체(E)의 함유 분산액은 양호한 분산 안정성의 관점으로부터, 필요에 따라서, 유화제 및 지방족 아민 등의 첨가제가 첨가되어 있어도 된다. 첨가제의 종류 및 첨가량은 에틸렌성 불포화 단량체 및 폴리아니온의 함유량 및 조성 등에 따라 적당하게 조정된다. 중합체(E)의 함유 분산액에 포함되는 유화제 및 지방족 아민은 1종 단독 이어도 2종 이상이어도 된다.

[0138] 유화제로서는 예를 들면, 알킬황산에스테르염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬술포숙신산염, 알킬디페닐에테르디술폰산염, 폴리옥시알킬렌알킬황산염, 폴리옥시알킬렌알킬인산에스테르 등의 아니온성 계면활성제; 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌알킬페놀에테르, 폴리옥시알킬렌지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌소르비탄지방산 에스테르 등의 노니온성 계면활성제가 열거된다.

[0139] 지방족 아민으로서는 예를 들면, 옥틸아민, 라우릴아민, 미리스틸아민, 스테아릴아민, 올레일아민 등의 제 1 급 아민; 디옥틸아민, 디라우릴아민, 디스테아릴 아민, 디올레일아민 등의 제 2 급 아민; N,N-디메틸라우릴아민, N,N-디메틸미리스틸아민, N,N-디메틸팔미틸아민, N,N-디메틸스테아릴아민, N,N-디메틸베헤닐아민, N,N-디메틸올레일아민, N-메틸디데실아민, N-메틸디올레일아민 등의 제 3 급 아민 등이 열거된다.

[0140] 또한, 중합체(E)의 함유 분산액의 분산 안정성의 관점으로부터, 폴리비닐알콜, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈 등의 수용성 고분자가, 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액의 특성을 손상시키지 않는 범위 내에 있어서 포함되어 있어도 된다.

[0141] 중합체(E)를 얻기 위한 라디칼 중합 반응의 중합개시제로서는 예를 들면, 과산화 수소, 과황산, 과황산 암모늄, 과황산 칼륨, 과황산 나트륨 등의 무기 과산 화물류; 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 유기과산화물류; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 아조 화합물류 등이 열거된다. 이들의 중합개시제에, 나트륨술폭실레이트포름알데히드, 아스코르브산류, 아황산염, 타르타르산 또는 그 염, 황산철(II) 등과 조합시켜서 레독스 중합을 행해도 된다. 또한, 필요에 따라서, 알콜류, 메르캅탄류 등의 연쇄 이동제를 사용해도 된다.

[0142] 라디칼 중합 반응에 있어서의 반응 온도는, 바람직하게는 10～100℃, 보다 바람직하게는 30～90℃이다. 반응 시간은 특별하게 한정되지 않고, 원료의 양, 중합 개시제의 종류 및 반응 온도 등에 따라 적당하게 조정된다.

[0143] 라디칼 중합 반응에서 얻어진 반응 생성물은 중합체(E)의 함유 분산액의 품질 안정성의 관점으로부터, 탈염해 두는 것이 바람직하다. 탈염의 방법은 특별히, 한정되지 않고, 공지의 방법을 사용할 수 있고, 예를 들면 투석법, 원심 분리 세정법, 이온 교환 수지를 사용한 이온 교환법 등이 열거된다.

[0144] (알칼리성 화합물(F))

[0145] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액은 pH 조정, 및 접촉하는 금속 등의 부식 억제의 관점으로부터, 알칼리성 화합물(F)을 함유하고 있어도 된다.

[0146] 도전성 중합체 함유 분산액 중의 알칼리성 화합물(F)의 함유량은, 도전성 중합체 함유 분산액이 접촉하는 금속 등의 부식 억제, 및 공역계 도전성 중합체(A)로부터의 폴리아니온(B)의 탈도프의 억제 등의 관점으로부터, 도전성 중합체 함유 분산액의 pH가, 바람직하게는 3～13, 보다 바람직하게는 3～8, 더욱 바람직하게는 4～7이 되는 양으로 한다. 도전성 중합체 함유 분산액 중의 알칼리성 화합물(F)의 함유량은, 바람직하게는 0～15질량%, 보다 바람직하게는 0.05～10질량%, 더욱 바람직하게는 0.1～5질량%이다.

[0147] 알칼리성 화합물은 특별히 한정되지 않고, 유기 또는 무기 알칼리성 화합물을 사용할 수 있다. 알칼리성 화합물(F)은 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0148] 유기 알칼리성 화합물로서는 예를 들면, 방향족 아민, 지방족 아민, 복소환식 아민, 알칼리 금속 알콕시드 등이 열거된다.

[0149] 방향족 아민으로서는 피리딘류, 이미다졸류, 피리미딘류, 피라진류, 트리아진류 등의 질소 함유 헤테로아릴류가 열거된다. 이들 중에서도 용해성 등의 관점으로부터, 피리딘류, 이미다졸류, 피리미딘류가 바람직하다.

[0150] 지방족 아민으로서는 예를 들면, 에틸아민, n-옥틸아민, 디에틸아민, 디이소부틸아민, 메틸에틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 알릴아민, 2-에틸아미노에탄올, 2,2'-이미노디에탄올, N-에틸에틸렌디아민 등이 열거된다.

[0151] 복소환식 아민으로서는 아제티딘류, 피롤리딘류, 피페리딘류, 피페라진류, 모르폴린류, 티오모르폴린류 등이 열거된다. 이들 중에서도, 범용성의 관점으로부터, 모르폴린류가 바람직하다.

[0152] 모르폴린류의 구체예로서는 모르폴린, 4-메틸모르폴린, 4-에틸모르폴린, 4-n-프로필모르폴린, 4-이소프로필모르폴린, 4-n-부틸모르폴린, 4-이소부틸모르폴린, 4-펜틸모르폴린, 4-헥실모르폴린, (R)-3-메틸모르폴린, (S)-3-메틸모르폴린, cis-2,6-디메틸모르폴린, 4-(1-시클로헥세닐)모르폴린, 1-모르폴리노-1-시클로펜텐, 4-페닐모르폴린, 4-(p-톨릴)모르폴린, 4-(2-아미노에틸)모르폴린, 4-(3-아미노프로필)모르폴린, 2-모르폴리노아닐린, 4-모르폴리노아닐린, 4-(2-모르폴리노에톡시)아닐린, 4-(4-피리딜)모르폴린, 4-아미노모르폴린, 4-(2-히드록시프로필)모르폴린, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 4-(3-히드록시프로필)모르폴린, 2-히드록시-3-모르폴리노프로판술폰산, 2-모르폴리노에탄술폰산, 3-모르폴리노프로판술폰산, 4-아세틸 모르폴린, 4-아세토아세틸모르폴린, 4-아크릴로일모르폴린, 4-알릴모르폴린, 페닐모르폴린, 3-(모르폴리노)프로피온산 에틸, 4-포르밀모르폴린, 4-(4-포르밀페닐)모르폴린, 및 이들의 염이 열거된다. 이들 중에서도, 입수 용이성 및 취급성 등의 관점으로부터, 모르폴린, 4-에틸모르폴린, 4-n-부틸모르폴린, 4-이소부틸모르폴린, 4-페닐모르폴린, 4-(2-히드록시프로필)모르폴린, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 4-(3-히드록시프로필)모르폴린이 바람직하고, 모르폴린, 4-에틸모르폴린 및 4-(2-히드록시에틸)모르폴린으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하고, 모르폴린이 특히 바람직하다.

[0153] 알칼리 금속 알콕시드로서는 예를 들면, 나트륨메톡시드, 나트륨에톡시드 등의 나트륨알콕시드; 칼륨알콕시드; 칼슘알콕시드 등이 열거된다.

[0154] 무기 알칼리성 화합물로서는 예를 들면, 암모니아, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘, 암모니아 등이 열거된다.

[0155] (기타 첨가제)

[0156] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액은, 고체 전해 콘덴서용에 적합한 물성을 부여하는 관점으로부터, 공역계 도전성 중합체(A), 폴리아니온(B), 첨가제(C), 분산매(D), 중합체(E) 및 알칼리성 화합물(F) 중 어느 것에도 해당하지 않는 기타 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 기타 첨가제의 종류 및 함유량은 특별하게 한정되지 않는다.

[0157] 기타 첨가제로서는 예를 들면, 수용성 고분자 화합물, 수분산성 화합물, 계면활성제, 소포제, 커플링제, 산화방지제 등이 열거된다. 기타 첨가제는 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0158] 수용성 고분자 화합물 및 수분산성 화합물은 도전성 중합체 함유 분산액의 점도 조정 및 도포 성능을 향상시키는 작용을 발휘할 수 있다.

[0159] 수용성 고분자 화합물 및 수분산성 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 경우, 수용성 고분자 화합물 및 수분산성 화합물의 합계 함유량은, 도전성 중합체 함유 분산제에 포함되는 중합체 성분 1질량부당, 바람직하게는 1~50질량부, 보다 바람직하게는 2~40질량부, 더욱 바람직하게는 3~30질량부이다.

[0160] 수용성 고분자 화합물로서는 예를 들면, 폴리옥시알킬렌류, 수용성 폴리우레탄, 수용성 폴리에스테르, 수용성 폴리아미드, 수용성 폴리이미드, 수용성 폴리아크릴, 수용성 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 등이 열거된다. 이들 중에서도 폴리옥시알킬렌류가 바람직하다.

[0161] 폴리옥시알킬렌류로서는 예를 들면, 올리고폴리에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜모노클로로히드린, 디에틸렌글리콜모노클로로히드린, 올리고에틸렌글리콜모노클로로히드린, 트리에틸렌글리콜모노브롬히드린, 디에틸렌글리콜모노브롬히드린, 올리고에틸렌글리콜모노브롬히드린, 폴리에틸렌글리콜, 글리시딜에테르류, 폴리에틸렌글리콜글리시딜에테르류, 폴리에틸렌옥시드, 트리에틸렌글리콜·디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜·디메틸에테르, 디에틸렌글리콜·디메틸에테르, 디에틸렌글리콜·디에틸에테르·디에틸렌글리콜·디부틸에테르, 디프로필렌글리콜, 트리 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌디옥시드, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드 등이 열거된다.

[0162] 수분산성 화합물은, 예를 들면, 친수성이 낮은 화합물의 일부가 친수성이 높은 관능기로 치환되는 것 등에 의해, 수 중에서 침전하지 않고 분산하는 것이 바람직하다.

[0163] 수분산성 화합물로서는 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 및 이들을 관능기 등의 도입에 의해 변성시킨 화합물 등이 열거된다.또한, 아크릴 수지와, 폴리에스테르 또는 폴리우레탄과의 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체 등이 열거된다.

[0164] 계면활성제로서는 예를 들면, 카르복실산염, 술폰산염, 황산 에스테르염, 인산 에스테르염 등의 아니온성 계면활성제; 아민염, 제 4 급 암모늄염 등의 캐티온성 계면활성제; 카르복시베타인, 아미노카르복실산염, 이미다졸륨베타인 등의 양쪽성 계면활성제; 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드 등의 노니온성 계면활성제 등이 열거된다.

[0165] 소포제로서는, 예를 들면 실리콘 수지, 폴리디메틸실록산, 실리콘 오일 등이 열거된다.

[0166] 산화방지제로서는 예를 들면, 페놀계 산화방지제, 아민계 산화방지제, 인계 산화방지제, 황계 산화방지제, 비타민류 등이 열거된다.

[0167] [도전성 중합체 함유 분산액의 제조방법]

[0168] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액은, 예를 들면 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체 및 폴리아니온을 포함하는 원료액(1) 중에서, 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체를 중합시키고, 수산기 함유 환상 에테르 화합물(C)을 첨가함으로써 제조할 수 있다. 원료액(1)은 중합체(E)를 포함하고 있어도 된다. 임의로 알칼리성 화합물(F) 및 기타의 첨가제를 첨가해도 된다. 중합체(E)는 폴리아니온과 복합체를 형성하고 있어도 되고, 중합체(E)의 도메인의 외측에 폴리아니온이 배위된 복합체를 형성하고 있어도 된다. 또

한, 중합체(E)는 상술한 중합체(E)의 함유 분산액으로서 첨가되어도 된다.

[0169] 또한, 상술한 바와 같이, 도전성 중합체 함유 분산액의 제조공정에서 사용되는 폴리아니온은 도전성 중합체 함유 분산액에 포함되는 폴리아니온(B)과 같은 구조이어도 되고, 상이한 구조(예를 들면, 캐티온이 결합하고 있는 등)이어도 된다.

[0170] 원료액(1)은 중합 반응의 진행의 편향을 억제하는 관점으로부터, 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체가 용해, 유화 또는 분산되어 잇는 것이 바람직하다. 원료액(1)의 조제는 예를 들면, 호모믹서, 호모지나이저 등의 교반기에 의한 교반, 초음파 조사 등에 의해 행할 수 있다.

[0171] 원료액(1)의 조제에 있어서, 예를 들면 중합체(E)의 함유 분산액과 같이 폴리아니온 및 중합체(E)를 포함하는 혼합물이 사용되는 경우이어도, 원료액(1) 중의 입자의 응집 억제의 관점으로부터, 또한 폴리아니온을 추가 첨가해도 된다. 원료액(1)은 중합체(E)의 도메인의 외측에 폴리아니온이 배위된 복합체인 복합 입자(2)와, 추가 첨가된 폴리아니온을 포함하고 있어도 된다. 추가 첨가된 폴리아니온은, 중합체(E)와의 복합체를 형성하는 폴리아니온과 같아도, 상이한 성분이어도 되지만, 같은 것이 바람직하다.

[0172] 추가 첨가되는 폴리아니온의 양은, 원료액(1) 중의 폴리아니온의 합계 100질량% 중, 바람직하게는 99질량% 이하, 보다 바람직하게는 10~90질량%, 더욱 바람직하게는 30~80질량%, 보다 더욱 바람직하게는 40~70질량%이다.

[0173] 원료액(1) 중의 폴리아니온의 합계 함유량은, 도전성 중합체 함유 분산액의 분산 안정성 및 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여 제조되는 고체 전해 콘덴서의 ESR 저하 등의 관점으로부터, 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체 1몰당, 아니온성기가 0.25~30몰이 되는 양인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~25몰, 더욱 바람직하게는 0.8~20몰이 되는 양이다.

[0174] 원료액(1)에 있어서의 분산매로서는 예를 들면, 물;N-비닐피롤리돈, 헥사메틸포스포르아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 아미드류; 크레졸, 페놀, 크실레놀 등의 페놀류; 디프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 디글리세린, 이소프렌글리콜, 부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 네오펜틸글리콜 등의 다가알콜류; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트류; 디옥산, 디에틸에테르, 프로필렌글리콜디알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜디아킬아테르, 폴리프로필렌글리콜디알킬에테르 등의 에테르류; 3-메틸-2-옥사졸리디논 등의 복소환 화합물; 아세토니트릴, 글루타로디니트릴, 메톡시아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴류가 열거된다. 분산매는 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다. 분산매는 물을 포함하는 것이 바람직하고, 이 경우의 분산매 100질량% 중의 물의 함유량은 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 50질량% 이상, 더욱 바람직하게는 100질량%이다.

[0175] 또한 원료액(1)에 있어서의 분산매는 도전성 중합체 함유 분산액의 제조 용이성의 관점으로부터, 도전성 중합체 함유 분산액의 분산매(D)와 같은 성분인 것이 바람직하다.

[0176] 원료액(1) 중의 분산매의 함유량은 중합 반응 시의 적당한 점도 및 반응성의 관점으로부터, 바람직하게는 1~99.9질량%, 보다 바람직하게는 10~99질량%, 더욱 바람직하게는 30~98질량%이다.

[0177] 공역계 도전성 중합체(A)를 합성하는 중합 반응은 산화제의 존재 하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0178] 산화제로서는 예를 들면, 퍼옥소 2황산, 퍼옥소 2황산 암모늄, 퍼옥소 2황산나트륨, 퍼옥소 2황산 칼륨 등의 퍼옥소 2황산염; 3불화 붕소 등의 금속 할로겐화합물; 염화철(III), 황산철(III), 염화동(II) 등의 천이 금속 화합물; 산화은, 산화세슘 등의 금속 산화물; 과산화수소, 오존 등의 과산화물; 과산화벤조일 등의 유기 과산화물; 산소 등이 열거된다. 이들 중에서도, 퍼옥소 2황산, 퍼옥소 2황산염, 천이 금속 화합물이 바람직하고, 퍼옥소 2황산염, 천이 금속 화합물이 보다 바람직하다. 산화제는 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0179] 산화제의 사용량은, 중합 반응의 적당한 촉진의 관점으로부터, 공역계 도전성 중합체(A)의 구성 단위가 되는 단량체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 50~1500질량부, 보다 바람직하게는 70~1000질량부, 더욱 바람직하게는 100~500질량부이다.

[0180] 중합 반응에 있어서의 온도는, 적당한 반응 속도 및 반응액의 점도 상승의 억제의 관점으로부터, 바람직하게는 5~80℃, 보다 바람직하게는 10~60℃, 더욱 바람직하게는 15~40℃이다. 온도는 반응의 진행에 따라, 적당하게

변화시켜도 된다.

[0181] 중합 반응은 반응액 중의 입자의 응집 억제의 관점으로부터, 교반하면서 행하는 것이 바람직하다. 교반 방법은 특별하게 한정되지 않고, 예를 들면 하이시어 믹서 등을 이용하여, 반응액을 순환시켜서 교반하는 방법 등이 열거된다.

[0182] [고체 전해 콘덴서의 제조방법]

[0183] 본 실시형태의 고체 전해 콘덴서의 제조방법은, 상술한 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액을, 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속으로 이루어지는 다공성 양극체에 부착시킨 후, 다공성 양극체에 부착된 분산액으로부터, 분산매(D)를 제거하고, 고체 전해질층을 형성하는 공정을 갖는다.

[0184] 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여, 이러한 공정으로 고체 전해질층을 형성함으로써, ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 바람직하게 제조할 수 있다.

[0185] 밸브 금속으로서는 예를 들면, 알루미늄, 베릴륨, 비스무트, 마그네슘, 게르마늄, 하프늄, 니오브, 안티몬, 규소, 주석, 탄탈, 티타늄, 바나듐, 텅스텐, 지르코늄, 및 이들의 금속 중 적어도 1개를 포함하는 합금 또는 화합물이 열거된다. 이들 중에서도, 범용성의 관점으로부터, 알루미늄, 니오브, 탄탈이 바람직하다.

[0186] 다공성 양극체는 다공성의 밸브 금속의 표면에 유전체 피막을 형성하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0187] 다공성의 밸브 금속은 예를 들면, 고비표면적의 밸브 금속 분말의 소결이나, 밸브 금속박을 에칭함으로써 얻어진다.

[0188] 유전체 피막은 예를 들면, 다공성의 밸브 금속의 인산염 용액 중에서의 양극산화에 따라서, 다공성의 밸브 금속의 표면에, 유전체 산화 피막으로서 형성할 수 있다. 양극 산화에 있어서의 화성 전압은, 유전체 산화 피막의 두께 및 콘덴서의 내전압 등에 따라 설정되고, 바람직하게는 1~800V, 보다 바람직하게는 1~500V, 보다 바람직하게는 1~300V이다.

[0189] 다공성 양극체에의 도전성 중합체 함유 분산액의 부착은 예를 들면, 도포, 분무, 침지 등의 방법으로 행할 수 있다. 이들의 방법 중에서도, 도전성 중합체 함유 분산액을 다공성 양극체에 구석구석까지 균일하게 침투시켜서, 부착시킬 수 있는 점으로부터, 도전성 중합체 함유 분산액에 다공성 양극체를 침지시키는 방법이 바람직하다. 또한, 다공성 양극체의 구멍 내 등의 세부에까지 도전성 중합체 함유 분산액을 충분하게 침투시키기 위해서, 감압 하에서 함침시켜도 된다.

[0190] 다공성 양극체에 도전성 중합체 함유 분산액을 침지시켜서 부착시키는 경우, 도전성 중합체 함유 분산액의 분산매(D)의 종류 및 점도 등에도 의하지만, 통상,다공성 양극체에, 10~35℃ 정도의 도전성 중합체 함유 분산액을 10초~10분간 정도 함침시킨다.

[0191] 분산매(D)의 제거는 제거 효율의 관점으로부터, 도전성 중합체 함유 분산액을 부착시킨 다공성 양극체를 가열처리해서 건조하는 것이 바람직하다. 가열 조건은 분산매(D)의 비점, 휘발성, 및 중합체 성분의 산화 열화 등을 고려해서 적당하게 설정되고, 통상, 실온~300℃, 바람직하게는 40~250℃, 더욱 바람직하게는 50~200℃에서, 5초~수시간, 가열 처리한다. 가열 장치로서는 예를 들면, 핫플레이트, 오븐, 열풍건조기 등을 사용할 수 있고, 건조의 효율화의 관점으로부터, 감압 하에서 건조시켜도 된다.

[0192] 또, 여기에서 말하는 분산매(D)의 제거란 분산매(D)가 전혀 없는 상태로 하는 것만을 의미하는 것이 아니고, 고체 전해 콘덴서의 제조에 지장을 초래하는 경우가 없는 범위 내에서 분산매가 일부 잔존하고 있어도 된다.

[0193] 고체 전해질층의 두께의 균일화 등의 관점으로부터, 상기 공정은 반복해서 행해도 된다.

[0194] 또한, 상기 공정에서 형성된 고체 전해질층에, 임의의 전해액을 함침시켜도 된다. 고체 전해질층에 함침시키는 전해액으로서는 예를 들면, 염을 포함하고 있어도 되는 극성 유기 용매가 열거된다.

[0195] 전해액의 극성 유기용매로서는 프로톤성 용매를 사용할 수 있고, 예를 들면, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 시클로부탄올, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 벤질알콜 등의 1가 알콜류;로서는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메톡시프로필렌글리콜, 디메톡시프로판올, 폴리에틸렌글리콜이나 폴리옥시에틸렌 글리세린 등의 알킬렌옥시드 부가물 등의 다가 알콜류 및 옥시알콜 화합물류 등이 열거된다.

[0196] 또한, 극성 유기용매로서 비프로톤성 용매도 사용할 수 있고, 예를 들면, 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술

폰, 술포란, 3-메틸술포란, 2,4-디메틸술포란 등의 술폰류; N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-에틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, 헥사메틸포스포릭아미드 등의 아미드류; γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, δ-발레로락톤, N-메틸-2-피롤리돈, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 이소부틸렌카보네이트 등의 락톤류 및 환상 아미드류; 아세토니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, 글루타로니트릴 등의 니트릴류; 디메틸술폭시드 등의 옥시드류 등이 열거된다.

[0197] 염으로서는 예를 들면, 암모늄염; 테트라메틸암모늄염, 트리에틸메틸암모늄염, 테트라에틸암모늄염 등의 제 4 급 암모늄염; 에틸디메틸이미다졸리늄염, 테트라메틸이미다졸리늄염 등의 아미디늄염; 메틸아민염, 에틸아민염, 프로필아민염 등의 제 1 급 아민염; 디메틸아민염, 디에틸아민염, 에틸메틸아민염, 디부틸아민염 등의 제 2 급 아민염; 트리메틸아민염, 트리에틸아민염, 트리부틸아민염, 에틸디메틸아민염, 에틸디이소프로필아민염 등의 제 3 급 아민염; 나트륨염; 칼륨염 등이 열거된다.

[0198] 염을 구성하는 산으로서는 예를 들면, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 피메린산, 수베르산, 세바신산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 말레산, 아디프산, 벤조산, 톨루일산, 에난트산, 마론산, 1,6-데칸디카르복실산, 1,7-옥탄디카르복실산, 아젤라인산, 레조르신산, 플루오로글루신산, 갈릭산, 겐티신산, 프로토카테큐산, 피로카테큐산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 카르복실산; 술폰산 등의 유기산이 열거된다. 또한, 붕산, 인산, 아인산, 차아 인산, 탄산, 규산 등이 열거된다. 또한, 보로디살리실산, 보로디옥살산, 보로디글리콜산, 보로디말론산, 보로디숙신산, 보로디아디프산, 보로디아젤라인산, 보로디벤조산, 보로디말레산, 보로디락트산, 보로디말산, 보로디타르타르산, 보로디시트르산, 보로디프탈산, 보로디(2-히드록시)이소부티르산, 보로디레조르신, 보로디메틸살리실산, 보로디나프토에산, 보로디만델산, 보로디(3-히드록시)프로피온산 등의 붕소 착체 등도 열거된다.

[0199] 전해액은 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제로서는 예를 들면, 붕산과 만니트나 소르비트 등의 다당류와의 착화합물; 붕산과 다가 알콜의 착화합물; 붕산 에스테르류; o-니트로벤조산, m-니트로벤조산, p-니트로벤조산, o-니트로페놀, m-니트로페놀, p-니트로페놀, p-니트로벤질알코올 등의 니트로류; 인산 에스테르류 등이 열거된다. 이들은 1종 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0200] 본 실시형태의 고체 전해 콘덴서의 제조방법은 종래의 고체 전해 콘덴서의 제조공정에 있어서, 본 실시형태의 도전성 중합체 함유 분산액을 사용하고, 제조 조건을 필요에 따라서 변경해서 행할 수 있다. 따라서, 본 실시형태의 고체 전해 콘덴서의 제조방법에 의하면, 종래의 고체 전해 콘덴서의 제조 공정에 대하여, 대폭적인 설비 변경 등을 필요로 하지 않고, 제조 코스트의 상승을 억제하면서, 종래 보다도 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 제조할 수 있다.

[0201] [고체 전해 콘덴서]

[0202] 본 실시형태의 고체 전해 콘덴서는 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속으로 이루어지는 다공성 양극체에 고체 전해질층을 갖고, 상기 고체 전해질층이 공역계 도전성 중합체(A)와, 폴리아니온(B)과, 첨가제(C)를 포함한다. 이러한 구성을 갖는 고체 전해 콘덴서는 ESR이 낮아진다.

[0203] 이러한 고체 전해 콘덴서는 상술한 본 실시형태의 고체 전해 콘덴서의 제조방법에 의해, 적합하게 제조할 수 있다. 고체 전해질층은 상술한 전해액을 포함하고 있어도 된다.

[0204] **실시예**

[0205] 이하, 실시예 및 비교예에 의해, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다.

[0206] [측정 방법]

[0207] 실시예 및 비교예에 있어서의 각종 물성의 측정 방법은 이하한 바와 같다.

[0208] (중량 평균 분자량)

[0209] 폴리스티렌설폰산 나트륨의 중량 평균 분자량(Mw)은 겔 침투 크로마토그래피로, 이하의 측정 조건으로 측정한 표준 폴리스티렌 환산 분자량으로서 구했다.

[0210] <측정 조건>

[0211] 측정 장치: 「Shodex(등록상표) GPC 101」, Resonac Corporation 제작

[0212] 사용 컬럼: 「OHpak SB-806M HQ」, Resonac Corporation 제작

[0213] 컬럼 온도: 40℃

[0214] 용출액: 물

[0215] 용출 속도: 1mL/분

[0216] 표준 시료: 폴리스티렌

[0217] (50% 체적 누적 입자지름(d_{50}))

[0218] 분산액에 포함되는 입자의 50% 체적 누적 입자지름(d_{50})은 입자지름 분포 측정 장치(마이크로 트랙(등록상표) UPA형, Nikkiso Co., Ltd. 제작)로 측정하고, 부속의 소프트웨어(Microtrac II)를 이용하여, 이하의 설정 조건으로 산출했다.

[0219] <설정 조건>

[0220] 입자: 투과, 진구형, 굴절률 1.59, 밀도 1.00g/cm^3

[0221] 용매: 굴절률 1.333, 점도 0.797mPa·s(30℃), 1.002mPa·s(20℃)

[0222] (고형분 농도)

[0223] 고형분 농도는 약 10g의 분산액 시료를 칭량하고, 적외선 수분계(「FD-720」, Kett Electric Laboratory Co. Ltd. 제작)을 이용하여 포함되는 분산매 중, 비점이 가장 높은 분산매의 비점보다 10℃ 높은 온도에서 30분간 가열하고, 증발 잔분을 고형분으로서 산출했다. 예를 들면, 분산매가 물의 경우는, 가열 조건은 110℃에서 30분간으로 한다.

[0224] (pH)

[0225] 복합 입자 함유액의 pH는 pH 미터(「HM-30G」, DKK-TOA CORPORATION 제작; 25℃)에서 측정했다.

[0226] [도전성 중합체 함유 분산액의 제조]

[0227] (실시예 1)

[0228] <중합체(E1)의 함유 분산액의 제조>

[0229] 스티렌 86g과, 2-에틸헥실아크릴레이트 49g과, 디비닐벤젠 15g과, 폴리스티렌술폰산나트륨(「폴리나스(등록상표) PS-5」, Tosoh Finechem Corporation 제작; Mw 약 120000; 이하, 동일) 22질량% 수용액 500g(폴리스티렌술폰산 나트륨 110g)을 교반 혼합하고, 원료액(a)을 조제했다.

[0230] 또한, 폴리스티렌술폰산 나트륨 22질량% 수용액 1000g(폴리스티렌술폰산 나트륨 220g)을 교반하면서 80℃로 승온하고, 이것에 과황산 칼륨 2g을 첨가하고, 원료액(b)을 조제했다.

[0231] 원료액(b)에, 원료액(a)을 2시간 걸쳐서 적하하고, 또한, 과황산칼륨 2.5질량% 수용액 40g을 2.5시간 걸쳐서 적하하고, 80℃에서 2시간 반응시킨 후, 실온(25℃)까지 냉각시켰다.

[0232] 반응 생성물에, 양이온 교환 수지(앰버라이트(등록상표) IR 120B-H」, ORGANO CORPORATION 제작; 이하, 동일) 1500mL, 및 음이온 교환 수지(「앰버라이트(등록상표) IRA410-OH」, ORGANO CORPORATION 제작; 이하, 동일) 1500mL을 첨가하고, 12시간 교반한 후, 이온 교환 수지를 여과 선별하였다. 순수를 첨가하고, 폴리아니온(B1) 및 중합체(E1)를 포함하는 중합체(E1)의 함유 분산액을 얻었다. 중합체(E1)의 함유 분산액(고형분 농도 15.0질량%)에 포함되는 입자의 d_{50}은 0.46㎛이었다.

[0233] <원료액(1-1)의 조제>

[0234] 1L 폴리에틸렌제 용기 내에서, 중합체(E1)의 함유 분산액 34.0g과, 폴리스티렌술폰산나트륨 12질량% 수용액 31.5g(폴리스티렌술폰산나트륨 3.78g)과, 순수 223.2g을, 32℃에서 교반 혼합했다. 이것에, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 2.80g을 첨가하고, 호모믹서(「로보믹스(등록상표)」, PRIMIX Corporation 제작; 4000rpm; 이하, 동일)로 30분간, 유화 혼합하고, 원료액(1-1)을 조제했다(폴리스티렌술폰산 나트륨의 합계 함유량: 3,4-에틸렌디옥시티

오펜 1몰당 술폰산 나트륨기 1.9몰).

[0235] <공역계 도전성 중합체(A1)의 제조>

[0236] 원료액(1-1) 291.5g을, 하이시어 믹서(「마일더(등록상표) MDN303V」, Pacific Machinery & Engineering Co.,Ltd. 제작; 5000rpm, 32℃) 및 순환 펌프가 접속된 스테인레스제 용기에 투입하고, 교반 날개 및 하이시어 믹서로 순환시키면서 교반하고, 퍼옥소 2황산나트륨 5.89g, 및 황산철(III) 6수화물의 1질량% 수용액 6.88g을 첨가해서, 중합 반응을 24시간 행하고, 도전성 중합체를 포함하는 중간 생성액(2)(고형분 농도 5.80질량%)을 얻었다.

[0237] 원료액(1-1)의 조제 및 공역계 도전성 중합체(A1)의 제조의 공정을 반복하고, 합계로 1223.3g의 도전성 중합체를 포함하는 중간 생성액(2)을 회수했다.

[0238] (공역계 도전성 중합체(A)의 합성 공정)

[0239] 원료액(A) 291.5g을, 하이시어 믹서(「마일더(등록상표) MDN303V」, Pacific Machinery & Engineering Co.,Ltd 제작; 5000rpm, 32℃) 및 순환 펌프가 접속된 스테인레스제 용기에 투입하고, 교반 날개 및 하이시어 믹서로 순환시키면서 교반하고, 퍼옥소 2황산 나트륨 5.89g 및 황산철(III) 6수화물의 1질량% 수용액 6.88g을 첨가하고, 중합 반응을 24시간 행하고, 도전성 중합체를 포함하는 중간 분산액(적외 수분계로 측정된 고형분 농도 5.80질량%)을 얻었다.

[0240] 제 3 중합체의 합성 공정에서 얻어진 제 3 중합체 함유 분산액을 이용하여, 원료액의 조제 공정 및 공역계 도전성 중합체(A)의 합성 공정을 반복하고, 중간 분산액을 합계로 1223.3g 회수했다.

[0241] <분산 및 탈염 처리>

[0242] 중간 생성액(2) 1223.3g을 순수로 1500mL에 희석한 후(고형분 농도 4.73질량%), 고압 호모지나이저(「TwinPanda 600」, Niro Soavi사 제작; 400bar(40MPa);이하, 동일)로, 45분간, 분산 처리를 실시했다. 또한, 순수를 더해서 희석하고, 고형분 농도 3.99질량%로 한 후, 1500mL을 인출하고, 고압 호모나이저로 135분간, 분산 처리를 실시하여 도전성 중합체를 포함하는 분산액(3)을 얻었다.

[0243] 분산액(3)을, 양이온 교환 수지 125.6mL, 및 음이온 교환 수지 109.9mL로 3시간, 이온 교환해서 탈염하여 도전성 중합체를 포함하는 분산액(4)을 얻었다(pH 1.9, 고형분 농도 1.65질량%).

[0244] <도전성 중합체 함유 분산액의 제조>

[0245] 분산액(4) 1000g에, 모르폴린 7.5g 및 순수 22.5g을 첨가하고, pH 4.7로 조정했다(고형분 농도 1.60질량%). 또한, 첨가제(C)로서 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-메탄올 103g(탈염 후의 분산액 중의 고형분 1질량부에 대하여 6.3질량부)을 첨가하여 도전성 중합체 함유 분산액(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-메탄올의 함유량 9질량%)을 제조했다.

[0246] (실시예 2~6, 비교예 1 및 2)

[0247] 실시예 1에 있어서, 첨가제(C)를 표 2에 기재된 종류 또는 양으로 변경하고, 그 이외는 실시예 1과 동일하게 하여, 도전성 중합체 함유 분산액을 각각 제조했다.

[0248] (실시예 7)

[0249] 1L 폴리에틸렌제 용기 내에서, 폴리스티렌술폰산나트륨 12질량% 수용액 63.0g(폴리스티렌술폰산 나트륨 7.56g)과 순수 225.7g을, 32℃에서 교반 혼합했다. 이것에, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 2.80g을 첨가하고, 호모믹서로 30분간 유화 혼합하고, 원료액(1-2)을 조제했다(폴리스티렌술폰산 나트륨의 합계 함유량: 3,4-에틸렌디옥시티오펜 1몰당 술폰산 나트륨기 2.0몰).

[0250] 실시예 1에 있어서, 원료액(1-1)을 원료액(1-2)로 변경하고, 공역계 도전성 중합체(A1)의 제조의 공정 이후는 실시예 1과 동일하게 하여 도전성 중합체 함유 분산액을 제조했다.

[0251] (실시예 8~12, 비교예 3 및 4)

[0252] 실시예 7에 있어서, 첨가제(C)를 표 2에 기재된 종류 또는 양으로 변경하고, 그 이외는 실시예 7과 동일하게 하여 도전성 중합체 함유 분산액을 각각 제조했다.

[0253] 실시예 및 비교예에서 사용한 첨가제(C)의 HSP 좌표계에 관한 파라미터 및 수산기 1개당의 분자량을 표 1에 나

타낸다. 폴리스티렌술폰산의 HSP 좌표계의 파라미터의 수치도 아울러 나타낸다.

표 1

	HSP좌표계 [$MPa^{0.5}$]					수산기 1개당의 분자량
	δD_1	δP_1	δH_1	$\lvert \delta H_1 - \delta H_2 \rvert$	Ra	
2,2-디메틸**-1,3-**디옥솔란**-4-**메탄올	16.8	7.5	11.0	2.7	4.9	132
4-히드록시메틸**-1,3-**디옥솔란**-2-**온	18.5	21.8	14.5	0.8	10.8	118
2,2-디메틸**-1,3-**디옥솔란**-4-**메탄올	16.7	7.0	10.1	3.6	5.9	146
1,3-디옥산**-5-**올	18.2	10.6	15.1	1.4	1.7	104
에틸렌글리콜	17.8	13.5	27.4	13.7	13.9	31

	δD_2	δP_2	δH_2
폴리스티렌술폰산	17.8	11.1	13.7

[0254]

[0255] [고체 전해 콘덴서의 제조]

[0256] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각 도전성 중합체 함유 분산액을 이용하여, 이하와 같이 해서 고체 전해 콘덴서를 제조했다.

[0257] 알루미늄 전해 콘덴서 소자(내전압 35V, 설계 용량 400μF)의 다공성 양극체를, 대기 분위기 하, 25℃에서, 도전성 중합체 함유 분산액에 5분간 함침시킨 후, 열풍 건조기(「ST-110」, ESPEC CORP.제작)로 120℃에서 30분간 건조시켜서, 다공성 양극체의 유전체 산화 피막의 표면에 고체 전해질층이 형성된 고체 전해 콘덴서를 얻었다.

[0258] 각 고체 전해 콘덴서에 대해서, 플래시존 LCRmeter(E4980A」, Agilent Technologies International Japan, Ltd. 제작)로 120Hz에서의 정전 용량[μF] 및 100kHz에서의 등가 직렬 저항(ESR)[mΩ]을 측정했다.

[0259] 이들의 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	중합체 (E)	첨가제 (C)			고체전해콘덴서	
		종류	중합체성분 1질량부 당 [질량부]	도전성 중합체 함유 분산액 중 [질량%]	정전용량 (120Hz) [μF]	ESR (100kHz) [mΩ]
실시예 1	유	**2,2-**디메틸**-1,3-**디옥솔란**-4-**메탄올	6.3	9	389	14.2
실시예 2			12.5	17	399	10.5
실시예 3			18.8	23	390	10.1
실시예 4		**4-**히드록시메틸**-1,3-**디옥솔란**-2-**온	6.3	9	390	11.3
실시예 5		**2,2-**디메틸**-1,3-**디옥솔란**-4-**에탄올	6.3	9	359	13.2
실시예 6		**1,3-**디옥솔란**-5-**올	6.3	9	330	18.1
비교예 1		에틸렌글리콜	6.3	9	383	21.0
비교예 2		–	–	–	289	68.3
실시예 7	무	**2,2-**디메틸**-1,3-**디옥솔란**-4-**메탄올	6.3	9	215	14.3
실시예 8			12.5	17	231	11.0
실시예 9			18.8	23	208	11.0
실시예 10		**4-**히드록시메틸**-1,3-**디옥솔란**-2-**온	6.3	9	276	10.3
실시예 11		**2,2-**디메틸**-1,3-**디옥솔란**-4-**에탄올	6.3	9	197	13.5
실시예 12		**1,3-**디옥솔란**-5-**올	6.3	9	223	15.7
비교예 3		에틸렌글리콜	6.3	9	314	16.1
비교예 4		–	–	–	230	73.1

[0260]

[0261] 표 2에 나타낸 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, HSP의 수소 결합항 δH1이 5.0～20MPa$^{0.5}$인 첨가제(C)를 포함하는 도전성 중합체 함유 분산액을 사용하는 것에 의해(실시예 1～12), 정전 용량을 크게 저감시키지 않고, ESR이 보다 낮은 고체 전해 콘덴서를 제조할 수 있는 것이 확인되었다.