(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118742614 A
(43)申请公布日 2024.10.01

(21)申请号 202380022921.5
(22)申请日 2023.12.18
(30)优先权数据
2022-204703 2022.12.21 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/045175 2023.12.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/135580 JA 2024.06.27
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 杉本晋梧 山田浩贵 大久保隆 游间祐一郎
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李照明 段承恩
(51)Int.Cl.
C08L 101/12(2006.01)
C08K 5/156(2006.01)
C08L 65/00(2006.01)
C08L 79/00(2006.01)
H01G 9/00(2006.01)
H01G 9/028(2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

含导电性聚合物的分散液、固体电解电容器和其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种用于得到维持低的静电容量、并且等效串联电阻(ESR)低的固体电解电容器的含导电性聚合物的分散液及其制造方法。另外,提供维持低的静电容量、并且ESR低的固体电解电容器。一种含导电性聚合物的分散液,含有共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)、添加剂(C)和分散介质(D),添加剂(C)的汉森溶解度参数的氢键项δH_1为5.0~20.0$MPa^{0.5}$。

CN 118742614 A

1.一种含导电性聚合物的分散液,含有共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)、添加剂(C)和分散介质(D),

添加剂(C)的汉森溶解度参数的氢键项δH_1为5.0～20.0$MPa^{0.5}$。

2.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,相对于共轭系导电性聚合物(A)和聚阴离子(B)的合计量每1质量份,添加剂(C)的含量为1～50质量份。

3.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,还含有不溶解于分散介质(D)中的聚合物(E),聚合物(E)不属于共轭系导电性聚合物(A)也不属于聚阴离子(B)。

4.如权利要求3所述的含导电性聚合物的分散液,相对于共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)和聚合物(E)的合计量每1质量份,添加剂(C)的含量为1～50质量份。

5.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,添加剂(C)的δH_1为7.0～18.0$MPa^{0.5}$。

6.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,添加剂(C)具有羟基,且对应于每1个羟基的分子量为80～200。

7.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,添加剂(C)是由碳原子、氢原子和氧原子构成的化合物。

8.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,将聚阴离子(B)的汉森溶解度参数的氢键项δ设为H_2时,$|\delta H_1-\delta H_2|\leq 6.5MPa^{0.5}$。

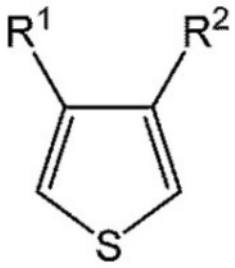
9.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,将添加剂(C)的汉森溶解度参数的分散项设为δD_1、极性项设为δP_1、氢键项设为δH_1,并且将聚阴离子(B)的汉森溶解度参数的分散项设为δD_2、极性项设为δP_2、氢键项设为δH_2时,以$Ra=\{4\times(\delta D_1-\delta D_2)^2+(\delta P_1-\delta P_2)^2+(\delta H_1-\delta H_2)^2\}^{0.5}$表示的汉森溶解度参数的三维空间中$(\delta D_1,\delta P_1,\delta H_1)$和$(\delta D_2,\delta P_2,\delta H_2)$的坐标间的距离Ra为20.0$MPa^{0.5}$以下。

10.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,聚阴离子(B)是具有2个以上由磺酸或其盐形成的基团的聚合物。

11.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,分散介质(D)的水含量为1～99质量%。

12.如权利要求1所述的含导电性聚合物的分散液,共轭系导电性聚合物(A)是含有选自吡咯类、苯胺类和噻吩类中的1种以上化合物的单体的聚合物。

13.如权利要求12所述的含导电性聚合物的分散液,所述噻吩类的化合物由下述式(1)表示,



(1)

式(1)中,R^1和R^2分别独立地为氢原子、羟基、可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷基、可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷氧基、或者可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷硫基;或者,R^1和R^2相互结合而形成可以具有取代基的碳原子数为3～10的脂环、可以具有取代基的碳原子数为6～10的芳香环、可以具有取代基的碳原子数为2～10的含氧原子

的杂环、可以具有取代基的碳原子数为2～10的含硫原子的杂环、或者可以具有取代基的碳原子数为2～10的含硫原子和氧原子的杂环。

14.一种固体电解电容器的制造方法,包含以下工序:使权利要求1～13中任一项所述的含导电性聚合物的分散液附着在表面具有电介质覆膜的由阀金属构成的多孔性阳极体上,然后除去分散介质(D)而形成固体电解质层。

15.一种固体电解质层,在表面具有电介质覆膜的由阀金属构成的多孔性阳极体上具有固体电解质层,

所述固体电解质层含有共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)和添加剂(C),

添加剂(C)的汉森溶解度参数的氢键项δH_1为5.0～20.0$MPa^{0.5}$。

含导电性聚合物的分散液、固体电解电容器和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含共轭系导电性聚合物的分散液、以及使用该分散液的固体电解电容器和其制造方法。

背景技术

[0002] 固体电解电容器一般具有以下结构:以铝、钽、铌等阀金属作为阳极箔和阴极箔,在阳极箔和阴极箔之间夹有固体电解质。阳极箔的阀金属为了增大静电容量,通过蚀刻处理等而使表面积增大,在其表面形成有电介质氧化覆膜。另外,固体电解质例如使用聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等共轭系导电性高分子。

[0003] 固体电解电容器由于能够降低高频区域的等效串联电阻(ESR),所以在电子设备等中使用。另外,随着近年来汽车的电气化,车载用固体电解电容器的开发不断进行。特别是,在面向车辆用电子控制装置的电容器中,为了通过电子控制实现高输出化,要求ESR进一步降低。

[0004] 作为使用导电性高分子形成固体电解质的方法,已知例如通过使电解电容器元件中含浸用于得到导电性高分子的单体溶液和氧化剂溶液,在电解电容器元件内进行氧化聚合或电解聚合而形成的方法(例如,参照专利文献1)。

[0005] 另外,还已知使导电性高分子的水分散液渗透到阳极体的电介质氧化覆膜中并使其干燥的固体电解质的形成方法。用这样的方法形成固体电解质时,通过在导电性高分子的水分散液中添加提高导电性的添加剂,能够降低固体电解电容器的ESR。例如,专利文献2中提出了使用乙二醇等水溶性化合物作为添加剂的方案。

[0006] 另外,在专利文献3中记载了一种电解电容器,其含有电容器元件和液状成分,电容器元件所含的自掺杂型导电性高分子成分的液状成分的汉森溶解度参数之差在规定数值范围内。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭63-173313号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2008-109068号公报

[0011] 专利文献3:国际公开第2023/162914号

发明内容

[0012] 发明要解决课题

[0013] 但是,专利文献1所记载的电解电容器元件内的聚合反应,由于导电性高分子以凝聚的海绵状态形成,因此固体电解质的均匀性差,导电性容易降低。

[0014] 另外,在使用导电性高分子的水分散液的方法中,即使专利文献2中记载的形成含有水溶性化合物的固体电解质的情况,固体电解电容器的ESR也未必足够低。另外,对于专利文献3所记载的含有自掺杂型导电性高分子成分的电解电容器而言,即使在满足与汉森

溶解度参数有关的特定数值的情况下,也存在ESR降低的余地。

[0015] 本发明是鉴于这样的状况而完成的,其目的在于提供一种用于得到ESR低的固体电解电容器的含导电性聚合物的分散液及其制造方法。另外,本发明的目的在于提供ESR低的固体电解电容器。

[0016] 解决课题的手段

[0017] 本发明基于以下发现而完成,即、通过使含导电性聚合物的分散液含有汉森溶解度参数的氢键项的值在特定范围内的添加剂,由此使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR降低。

[0018] 本发明提供以下手段。

[0019] [1].一种含导电性聚合物的分散液,含有共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)、添加剂(C)和分散介质(D),

[0020] 添加剂(C)的汉森溶解度参数的氢键项δH_1为5.0~20.0$MPa^{0.5}$。

[0021] [2].如所述[1]所述的含导电性聚合物的分散液,相对于共轭系导电性聚合物(A)和聚阴离子(B)的合计量每1质量份,添加剂(C)的含量为1~50质量份。

[0022] [3].如所述[1]或[2]所述的含导电性聚合物的分散液,还含有不溶解于分散介质(D)中的聚合物(E),聚合物(E)不属于共轭系导电性聚合物(A)也不属于聚阴离子(B)。

[0023] [4].如所述[1]~[3]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,相对于共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)和聚合物(E)的合计量每1质量份,添加剂(C)的含量为1~50质量份。

[0024] [5].如所述[1]~[4]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,添加剂(C)的δH_1为7.0~18.0$MPa^{0.5}$。

[0025] [6].如所述[1]~[5]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,添加剂(C)具有羟基,且对应于每1个羟基的分子量为80~200。

[0026] [7].如所述[1]~[6]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,添加剂(C)是由碳原子、氢原子和氧原子构成的化合物。

[0027] [8].如所述[1]~[7]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,将聚阴离子(B)的汉森溶解度参数的氢键项δ设为H_2时,$|\delta H_1-\delta H_2| \leq 6.5MPa^{0.5}$。

[0028] [9].如所述[1]~[8]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,将添加剂(C)的汉森溶解度参数的分散项设为δD_1、极性项设为δP_1、氢键项设为δH_1,并且将聚阴离子(B)的汉森溶解度参数的分散项设为δD_2、极性项设为δP_2、氢键项设为δH_2时,以$Ra=\{4\times(\delta D_1-\delta D_2)^2+(\delta P_1-\delta P_2)^2+(\delta H_1-\delta H_2)^2\}^{0.5}$表示的汉森溶解度参数的三维空间中($\delta D_1$,$\delta P_1$,$\delta H_1$)和($\delta D_2$,$\delta P_2$,$\delta H_2$)的坐标间的距离Ra为20.0$MPa^{0.5}$以下。

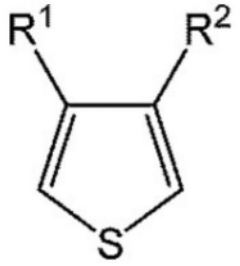
[0029] [10].如所述[1]~[9]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,聚阴离子(B)是具有2个以上由磺酸或其盐形成的基团的聚合物。

[0030] [11].如所述[1]~[10]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,分散介质(D)的水含量为1~99质量%。

[0031] [12].如所述[1]~[10]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液,共轭系导电性聚合物(A)是含有选自吡咯类、苯胺类和噻吩类中的1种以上化合物的单体的聚合物。

[0032] [13].如所述[12]所述的含导电性聚合物的分散液,所述噻吩类的化合物由下述

式(1)表示,

[0033] 

(1)

[0034] 式(1)中,R^1和R^2分别独立地为氢原子、羟基、可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷基、可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷氧基、或者可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷硫基;或者,R^1和R^2相互结合而形成可以具有取代基的碳原子数为3～10的脂环、可以具有取代基的碳原子数为6～10的芳香环、可以具有取代基的碳原子数为2～10的含氧原子的杂环、可以具有取代基的碳原子数为2～10的含硫原子的杂环、或者可以具有取代基的碳原子数为2～10的含硫原子和氧原子的杂环。

[0035] [14].一种固体电解电容器的制造方法,包含以下工序:使所述[1]～[13]中任一项所述的含导电性聚合物的分散液附着在表面具有电介质覆膜的由阀金属构成的多孔性阳极体上,然后除去分散介质(D)而形成固体电解质层。

[0036] [15].一种固体电解质层,在表面具有电介质覆膜的由阀金属构成的多孔性阳极体上具有固体电解质层,

[0037] 所述固体电解质层含有共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)和添加剂(C),

[0038] 添加剂(C)的汉森溶解度参数的氢键项δH_1为5.0～20.0$MPa^{0.5}$。

[0039] 发明效果

[0040] 根据本发明,能够提供用于得到ESR低的固体电解电容器的含导电性聚合物的分散液及其制造方法。另外,根据本发明,能够得到ESR低的固体电解电容器。

具体实施方式

[0041] 先在下面示出本说明书中的用语及符号的定义及含义。

[0042] 关于化合物的基团,“可以具有取代基”是指具有取代基的情况和没有取代基的情况(无取代的情况)中的任一种情况。

[0043] 化合物名中带的“类”是指含有该化合物结构的化合物组,也包括具有取代基的该化合物,例如,聚吡咯类是指含有聚吡咯结构的化合物组。

[0044] “(甲基)丙烯酸”是丙烯酸和甲基丙烯酸的总称。同样,“(甲基)丙烯酸酯”是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总称,“(甲基)丙烯酰基”是丙烯酰基和甲基丙烯酰基的总称。“烯属不饱和键”是指具有自由基聚合性的乙烯类不饱和键,除非另外指明。另外,“烯属不饱和单体”是指具有烯属不饱和键的化合物,是用于形成聚合物的化合物。

[0045] “聚合物成分”是指共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)和聚合物(E),在含导电性聚合物的分散液不含聚合物(E)时,则是指共轭系导电性聚合物(A)和聚阴离子(B)。

[0046] 使用“～”表示的数值范围表示分别包含“～”前后记载的数值作为最小值及最大值的范围。在本说明书中分阶段记载的数值范围中,一个阶段的数值范围的上限值或下限值可以与其他阶段的数值范围的上限值或下限值任意地进行组合。在本说明书记载的数值

范围中,该数值范围的上限值或下限值可以被替换成实施例所示的值。

[0047] 汉森溶解度参数(HSP)涉及材料溶解性,是基于分子结构通过计算推测出的值。HSP由表示由分子间分散力引起的能量的分散项δD、表示由分子间偶极相互作用产生的能量的极性项δP、以及表示由分子间氢键产生的能量的氢键项δH这三个参数构成。HSP(δD,δP,δH)通过软件“HSPiP ver.5.3.04”的DIY程序的Y-MB法,基于分子结构(canonical SMILES算法)来计算。

[0048] [含导电性聚合物的分散液]

[0049] 本发明的实施方式(以下称为“本实施方式”)的含导电性聚合物的分散液含有共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子、添加剂(C)和分散介质(D),添加剂(C)的汉森溶解度参数的氢键项δH_1为5.0~20.0$MPa^{0.5}$。

[0050] 本实施方式的含导电性聚合物的分散液优选为含在固体电解电容器的制造中使用的导电性聚合物的分散液(含固体电解电容器用导电性聚合物的分散液)。

[0051] 通过使用如上所述的含有特定添加剂(C)的含导电性聚合物的分散液,能够在不大幅降低静电容量的情况下制造ESR低的固体电解电容器。特别是,能够得到高频(例如100kHz)下的ESR低的固体电解电容器。

[0052] 本实施方式的含导电性聚合物的分散液还可以含有后述的聚合物(E)、碱性化合物(F)和其他添加剂。

[0053] 在第一实施方式中,在含导电性聚合物的分散液中,共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)、含羟基的环状醚化合物(C)和分散介质(D)的合计含量优选为80~100质量%,更优选为85~100质量%,进一步优选为90~100质量%。

[0054] 通过是上述数值范围内的合计含量,能够进一步降低使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR。在第一实施方式中,优选不含有除共轭系导电性聚合物(A)和聚阴离子(B)以外的聚合物。

[0055] 在第一实施方式中,优选形成含有共轭系导电性聚合物(A)和聚阴离子(B)的复合粒子(1)。

[0056] 在第一实施方式中,从固体电解电容器的ESR降低效果、含导电性聚合物的分散液的容易处理的粘度、以及复合粒子(1)的分散性等观点出发,在含导电性聚合物的分散液中共轭系导电性聚合物(A)和聚阴离子(B)的合计含量优选为0.1~20质量%、更优选为0.5~15质量%、进一步优选为1~10质量%。

[0057] 在第二实施方式中,含导电性聚合物的分散液除了共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)、添加剂(C)和分散介质(D)以外,还可以含有聚合物(E)。

[0058] 通过使用第2实施方式的含导电性聚合物的分散液,能够进一步降低固体电解电容器的ESR。

[0059] 在第二实施方案中,含有共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)和聚合物(E)的复合颗粒(2)可以被含在含导电性聚合物的分散液中。与复合粒子(2)一起,上述的复合粒子(1)也可以被含在含导电性聚合物的分散液中。

[0060] 在第二实施方式中,对于含导电性聚合物的分散液中所含的复合粒子(2)的结构没有特别限定,优选通过聚合物(E)形成复合粒子(2)的内侧的结构域,并且聚阴离子(B)配位于聚合物(E)而形成复合粒子(2)的外侧的结构域,从而使共轭系导电性聚合物(A)和聚

阴离子(B)覆盖聚合物(E)的结构域的一部分或全部。

[0061] 在第二实施方式中,在含导电性聚合物的分散液中,共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)、添加剂(C)、分散介质(D)和聚合物(E)的合计含量优选为80～100质量%,更优选为85～100质量%,进一步优选为90～100质量%。

[0062] 通过是上述数值范围内的合计含量,能够进一步降低使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR。

[0063] 在第二实施方式中,从固体电解电容器的ESR的降低效果、含导电性聚合物的分散液的容易处理的粘度、以及复合粒子(2)的分散性等观点出发,含导电性聚合物的分散液中的共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)和聚合物(E)的合计含量优选为0.1～20质量%,更优选为0.5～15质量%,进一步优选为1～10质量%。

[0064] (共轭系导电性聚合物(A))

[0065] 共轭系导电性聚合物(A)只要是主链具有π共轭系的有机高分子化合物,就没有特别限定。共轭系导电性聚合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。另外,可以是能够成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的后述的单体的均聚物,也可以是2种以上的单体的共聚物。本实施方式的含导电性聚合物的分散液含有作为掺杂剂发挥作用的聚阴离子(B),因此共轭系导电性聚合物(A)也可以不具有自掺杂功能。

[0066] 本实施方式的含导电性聚合物的分散液中所含的聚合物成分100质量%中的共轭系导电性聚合物(A)的含量,从含导电性聚合物的分散液的分散稳定性、以及使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR降低等观点考虑,优选为5～70质量%,更优选为10～60质量%,进一步优选为15～50质量%。

[0067] 作为共轭系导电性聚合物(A),可以列举出例如聚吡咯类、聚噻吩类、聚异硫茚类、聚乙炔类、聚亚苯基类、聚亚苯基亚乙烯类、聚苯胺类、多并苯类、聚噻吩亚乙烯类、以及它们的共聚物等。其中,从操作容易性和容易获得性等观点出发,优选聚吡咯类、聚噻吩类、聚苯胺类,更优选聚噻吩类。

[0068] 另外,从高导电性的观点出发,共轭系导电性聚合物(A)优选具有烷基、羧基、磺基、烷氧基、羟基、氰基等取代基。

[0069] 作为聚吡咯类,可以列举出例如聚吡咯、聚(N-甲基吡咯)、聚(3-甲基吡咯)、聚(3-乙基吡咯)、聚(3-正丙基吡咯)、聚(3-丁基吡咯)、聚(3-辛基吡咯)、聚(3-癸基吡咯)、聚(3-十二烷基吡咯)、聚(3,4-二甲基吡咯)、聚(3,4-二丁基吡咯)、聚(3-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基乙基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基丁基吡咯)、聚(3-羟基吡咯)、聚(3-甲氧基吡咯)、聚(3-乙氧基吡咯)、聚(3-丁氧基吡咯)、聚(3-己氧基吡咯)聚(3-甲基-4-己氧基吡咯)、聚(3-甲基-4-己氧基吡咯)等。

[0070] 作为聚噻吩类可以列举出例如,聚噻吩、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-己基噻吩)、聚(3-庚基噻吩)、聚(3-辛基噻吩)、聚(3-癸基噻吩)、聚(3-十二烷基噻吩)、聚(3-十八烷基噻吩)、聚(3-溴噻吩)、聚(3-氯噻吩)、聚(3-碘噻吩)、聚(3-氰基噻吩)、聚(3-苯基噻吩)、聚(3,4-二甲基噻吩)、聚(3,4-二丁基噻吩)、聚(3-羟基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3-乙氧基噻吩)、聚(3-丁氧基噻吩)、聚(3-己氧基噻吩)、聚(3-庚氧基噻吩)、聚(3-辛氧基噻吩)、聚(3-癸氧基噻吩)、聚(3-十二烷氧基噻吩)、聚(3-十八烷氧基噻吩)、聚(3,4-二羟基噻吩)、聚(3,4-二甲氧基噻吩)、聚(3,4-二乙氧基噻吩)、聚(3,4-二丙氧基噻吩)、聚(3,4-二

丁氧基噻吩)、聚(3,4-二己氧基噻吩)、聚(3,4-二庚氧基噻吩)、聚(3,4-二辛氧基噻吩)、聚(3,4-二癸氧基噻吩)、聚(3,4-二十二烷氧基噻吩)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚(3,4-丙二氧基噻吩)、聚(3,4-丁二氧基噻吩)、聚(3-甲基-4-甲氧基噻吩)、聚(3-甲基-4-乙氧基噻吩)、聚(3-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基乙基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基丁基噻吩)、聚(3,4-乙氧基噻吩)等。

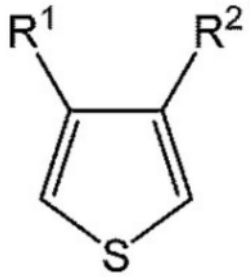
[0071] 作为聚苯胺类,可以列举出例如聚苯胺、聚(2-甲基苯胺)、聚(3-异丁基苯胺)、聚(2-苯胺磺酸)、聚(3-苯胺磺酸)等。

[0072] 作为共轭系导电性聚合物(A),在这些化合物中,从高导电性的观点出发,优选聚吡咯、聚噻吩、聚(N-甲基吡咯)、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩),并且从优异的耐热性的观点出发,更优选聚(3,4-乙撑二氧噻吩)。

[0073] 用于获得共轭系导电性聚合物(A)的单体,即成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体,优选含有选自吡咯、苯胺和噻吩的一种以上化合物。所述化合物可以具有取代基X,作为取代基X,可以列举出例如碳原子数为1～18的烷基、碳原子数为6～10的芳基、碳原子数为5～10的杂芳基、碳原子数为1～18的烷氧基、碳原子数为1～18的烷硫基、羧基、羟基、卤素原子、氰基等。另外,这些2个以上的取代基X也可以通过缩合等相互结合而形成环。另外,这些烷基、芳基、杂芳基、烷氧基及烷硫基也可以具有例如羧基、羟基、卤原子、氰基等的进一步的取代基Y。

[0074] 作为成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体,可以列举出例如吡咯、N-甲基吡咯、3-甲基吡咯、3-乙基吡咯、3-正丙基吡咯、3-丁基吡咯、3-辛基吡咯、3-癸基吡咯、3-十二烷基吡咯、3,4-二甲基吡咯、3,4-二丁基吡咯、3-羧基吡咯、3-甲基-4-羧基吡咯、3-甲基-4-羧基乙基吡咯、3-甲基-4-羧基丁基吡咯、3-羟基吡咯、3-甲氧基吡咯、3-乙氧基吡咯、3-丁氧基吡咯、3-己氧基吡咯、3-甲基-4-己氧基吡咯、3-甲基-4-己氧基吡咯等吡咯类;噻吩、3-甲基噻吩、3-乙基噻吩、3-丙基噻吩、3-丁基噻吩、3-己基噻吩、3-庚基噻吩、3-辛基噻吩、3-癸基噻吩、3-十二烷基噻吩、3-十八烷基噻吩、3-溴噻吩、3-氯噻吩、3-碘噻吩、3-氰基噻吩、3-苯基噻吩、3,4-二甲基噻吩、3,4-二丁基噻吩、3-羟基噻吩、3-甲氧基噻吩、3-乙氧基噻吩、3-丁氧基噻吩、3-己氧基噻吩、3-庚氧基噻吩、3-辛氧基噻吩、3-癸氧基噻吩、3-十二烷氧基噻吩、3-十八烷氧基噻吩、3,4-二羟基噻吩、3,4-二甲氧基噻吩、3,4-二乙氧基噻吩、3,4-二丙氧基噻吩、3,4-二丁氧基噻吩、3,4-二己氧基噻吩、3,4-二庚氧基噻吩、3,4-二癸氧基噻吩、3,4-二十二烷氧基噻吩、3,4-乙撑二氧噻吩、3,4-丙二氧基二噻吩、3,4-丁二氧基二噻吩、3-甲基-4-甲氧基噻吩、3-甲基-4-乙氧基噻吩、3-羧基噻吩、3-甲基-4-羧基噻吩、3-甲基-4-羧基乙基噻吩、3-甲基-4-羧基丁基噻吩、3,4-亚乙基氧基噻吩等噻吩类;苯胺、2-甲基苯胺、3-异丁基苯胺、2-苯胺磺酸、3-苯胺磺酸等苯胺类等。这些可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0075] 作为成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体,在这些化合物中,从得到导电性高的共轭系导电性聚合物的观点出发,优选含有下述式(1)所示的噻吩类化合物。式(1)表示的化合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0076] 

(1)

[0077] 式(1)中,R^1及R^2分别独立地为氢原子、羟基、可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷基、可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷氧基、或者可以具有取代基的碳原子数为1～18的烷硫基;或者,R^1和R^2相互结合而形成可以具有取代基的碳原子数为3～10的脂环、可以具有取代基的碳原子数为6～10的芳香环、可以具有取代基的碳原子数为2～10的含氧原子的杂环、可以具有取代基的碳原子数为2～10的含硫原子的杂环、或者可以具有取代基的碳原子数为2～10的含硫原子和氧原子的杂环。

[0078] 作为此处可以具有的取代基,可以列举出例如羧基、羟基、卤素原子、氰基等。

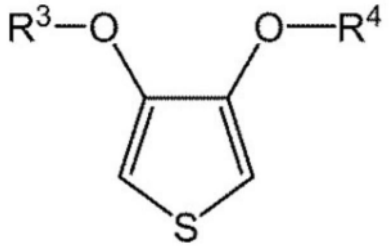
[0079] 作为含氧原子的杂环,优选构成环的氧原子数为1～3,可以列举出例如环氧乙烷环、氧杂环丁烷环、呋喃环、四氢呋喃环、吡喃环、吡咯环、二氧六环、三氧杂环己烷环等。

[0080] 作为含硫原子的杂环,优选构成环的氮原子数为1～3,可列举出例如环硫乙烷环、噻丁环、噻吩环、硫化环戊烷环、噻喃环、噻喃鎓环、苯并噻喃环、二噻烷环、二噻戊烷环、三噻烷环等。

[0081] 作为含有硫原子和氧原子的杂环,优选构成环的硫原子和氧原子的合计数为1～3,可以列举出例如氧硫杂环戊环、氧硫杂环己烷环等。

[0082] 在成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体中,式(1)表示的化合物的含量,从共轭系导电性聚合物(A)的均匀性及良好的导电性等观点考虑,优选为90～100质量%,更优选为95～100质量%,进一步优选为100质量%。

[0083] 成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体,在式(1)所示的化合物中,更优选含有下述式(2)所示的化合物,进一步优选含有3,4-乙撑二氧噻吩。

[0084] 

(2)

[0085] 式(7)中,R^3及R^4分别独立地为氢原子、可具有取代基的碳原子数为1～4的烷基,或R^3与R^4相互结合而形成可具有取代基的碳原子数为3～6的含氧原子杂环。

[0086] 作为R^3及R^4优选R^3与R^4相互结合而形成可以具有取代基的3～6个碳原子的含有氧原子的杂环。

[0087] 作为含氧原子的杂环,优选构成环的氧原子数为1～3,可以列举出例如二氧六环、三氧杂环己烷环等,优选为二氧六环。含氧原子的杂环优选为没有取代基的。

[0088] 作为此处可具有的取代基,与上述取代基Y相同,可以列举出例如羧基、羟基、卤素原子、氰基等。

[0089] (聚阴离子(B)

[0090] 聚阴离子(B)是具有两个以上阴离子性基团的聚合物。作为相对于共轭系导电性聚合物(A)的掺杂剂发挥作用。另外,在第二实施方式的复合粒子(2)中,认为聚阴离子(B)配位在内侧形成结构域的聚合物(E)的外侧,作为保护胶体发挥作用。

[0091] 本实施方式的含导电性聚合物的分散液中所含的聚合物成分100质量%中的聚阴离子(B)的含量,从在含导电性聚合物的分散液中的稳定性及使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR降低等观点出发,优选为30~95质量%,更优选为40~90质量%,进一步优选为50~85质量%。

[0092] 另外,相对于100质量份共轭系导电性聚合物(A),聚阴离子(B)的含量优选为45~1900质量份,更优选为70~900质量份,进一步优选为100~500质量份。

[0093] 作为阴离子性基团,可以列举出例如由磺酸或其盐形成的基团、由磷酸或其盐形成的基团、一取代磷酸酯基、由羧酸或其盐形成的基团、一取代硫酸酯基等。其中,优选强酸性基团,更优选由磺酸或其盐形成的基团、由磷酸或其盐形成的基团,进一步优选由磺酸或其盐形成的基团。即,作为聚阴离子(B),优选具有2个以上由磺酸或其盐形成的基团的聚合物。

[0094] 作为盐,可以列举出例如钠、钾、镁、钙、铵等盐。

[0095] 阴离子性基团可以与构成聚阴离子(B)的聚合物的主链结合,也可以与侧链结合。阴离子性基团与侧链结合时,从获得对共轭系导电性聚合物(A)的高掺杂效果的观点出发,优选阴离子性基团与侧链末端结合。阴离子性基团可直接连接于主链,但也可通过其它结构连接。阴离子性基团优选介由苯环连接,在这种情况下,阴离子性基团更优选相对于主链与对位连接。

[0096] 聚阴离子(B)可以具有阴离子性基团以外的取代基。取代基可以与构成聚阴离子(B)的聚合物的主链连接,也可以与侧链连接。在取代基与侧链连接的情况下,从发挥该取代基的特性的观点出发,优选取代基与侧链末端连接。

[0097] 构成聚阴离子(B)的聚合物的主链结构没有特别限定,但从合成和容易获得性等观点出发,例如优选聚乙烯等聚亚烷基。

[0098] 作为聚阴离子(B),为了提高成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体在分散介质(D)中的分散性,如上所述,优选具有由磺酸或其盐形成的基团作为阴离子性基团的化合物。

[0099] 作为由磺酸形成的基团、即具有磺基(-SO_2OH)的聚阴离子,可以列举出例如聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚芳基磺酸、聚丙烯酸乙基磺酸、聚丙烯酸丁基磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸)、聚异戊二烯磺酸、以及它们的共聚物等。其中,从含导电性聚合物的分散液中的稳定性以及使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR降低等观点出发,优选聚苯乙烯磺酸、聚异戊二烯磺酸、聚丙烯酸乙基磺酸、聚丙烯酸丁基磺酸,更优选聚苯乙烯磺酸。

[0100] 另外,含导电性聚合物的分散液中含有的聚阴离子(B)和含导电性聚合物的分散液的制造工序中使用的聚阴离子可以为相同的结构,也可以为不同的结构(例如,结合了不同的阳离子等)。例如,在制造工序中,从水溶性等的观点出发,优选使用聚苯乙烯磺酸钠作为聚阴离子,这样也可以在之后的脱盐工序中通过离子交换等变换为聚苯乙烯磺酸。

[0101] 聚阴离子(B)例如可以通过日本特开2005-76016号公报等中记载的公知的制造方法来制造,另外,也可以使用市售品。

[0102] 从对分散介质(D)的溶解性、对共轭系导电性聚合物(A)的掺杂效果的观点出发,聚阴离子(B)的重均分子量优选为1000～1000000,更优选为5000～500000,进一步优选为50000～300000。

[0103] 另外,这里所说的重均分子量是基于凝胶渗透色谱法的标准聚苯乙烯换算分子量。具体而言,用实施例所述的方法测定。

[0104] 考虑到后述添加剂(C)与HSP的关系,聚阴离子(B)的HSP的氢键项δH_2优选为5.0～20.0$MPa^{0.5}$,更优选为9.0～18.0$MPa^{0.5}$,进一步优选为10.0～16.0$MPa^{0.5}$。

[0105] 聚阴离子(B)的HSP的分散项δD_2为1.0～50.0$MPa^{0.5}$,更优选为5.0～40.0$MPa^{0.5}$,进一步优选为9.0～30.0$MPa^{0.5}$。

[0106] 聚阴离子(B)的HSP的极性项δP_2优选3.0～30.0$MPa^{0.5}$,更优选6.0～20.0$MPa^{0.5}$,进一步优选9.0～15.0$MPa^{0.5}$。

[0107] (添加剂(C))

[0108] 添加剂(C)的HSP的氢键项δH_1为5.0～20.0$MPa^{0.5}$,优选7.0～18.0$MPa^{0.5}$,更优选9.0～16.5$MPa^{0.5}$,进一步优选10.0～14.8$MPa^{0.5}$。

[0109] 添加剂(C)起到提高含导电性聚合物的分散液的导电性、降低使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR的作用。可以推测,通过添加HSP的δH_1在上述数值范围内的添加剂(C),在进一步提高由含有共轭系导电性聚合物(A)和聚阴离子(B)的含导电性聚合物的分散液形成的导电路径的导电性方面,会产生某种有利的影响,从而降低了固体电解电容器的ESR。通过添加添加剂(C),特别容易得到在高频(例如100kHz)下ESR低的固体电解电容器。

[0110] 另外,关于添加剂(C)的HSP的氢键项δH_1与聚阴离子(B)的HSP的氢键项δH_2,优选$|\delta H_1-\delta H_2|\leq 6.5$,即优选$\delta H_1$和$\delta H_2$的差(绝对值)为6.5$MPa^{0.5}$以下,更优选为5.0$MPa^{0.5}$以下,进一步优选为3.0$MPa^{0.5}$以下,进一步优选为2.5$MPa^{0.5}$以下,特别优选为1.1$MPa^{0.5}$以下。

[0111] δH_1和δH_2的差(绝对值)越小,添加剂(C)提高聚阴离子(B)的掺杂剂功能的作用越大,使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的静电容量不会大幅降低,就能够容易地降低ESR。

[0112] 基于同样的观点,关于添加剂(C)的HSP的分散项δD_1、极性项δP_1及氢键项δH_1和聚阴离子(B)的HSP的分散项δD_2、极性项δP_2及氢键项δH_2,在HSP的三维空间中的$(\delta D_1,\delta P_1,\delta H_1)$和$(\delta D_2,\delta P_2,\delta H_2)$坐标间的距离Ra以$Ra=\{4\times(\delta D_1-\delta D_2)^2+(\delta P_1-\delta P_2)^2+(\delta H_1-\delta H_2)^2\}^{0.5}$表示,Ra优选为20.0$MPa^{0.5}$以下,更优选为15.0$MPa^{0.5}$以下,进一步优选为12.5$MPa^{0.5}$以下,另外,优选为1.0$MPa^{0.5}$以上,更优选为3.0$MPa^{0.5}$以上,进一步优选为5.0$MPa^{0.5}$以上。

[0113] 可以认为,通过使距离Ra在如上所述的数值范围内,添加剂(C)与聚阴离子(B)的亲和性提高,添加剂(C)提高聚阴离子(B)的掺杂剂功能的作用变大,使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的静电容量不会大幅降低,就能够容易地降低ESR。

[0114] 添加剂(C)的HSP的分散项δD_1优选为10.0～30.0$MPa^{0.5}$,更优选为13.0～25.0$MPa^{0.5}$,进一步优选为15.0～20.0$MPa^{0.5}$。

[0115] 添加剂(C)的HSP的极性项δP_1优选为1.0～50.0$MPa^{0.5}$,更优选为5.0～40.0$MPa^{0.5}$,

进一步优选为9.0～30.0MPa$^{0.5}$,更进一步优选为15.0～25.0MPa$^{0.5}$。

[0116] 从容易增大对聚阴离子(B)的作用的观点出发,添加剂(C)优选为具有羟基的化合物。上述化合物的每1个羟基所对应的分子量优选为80～200,更优选为90～180,进一步优选为110～160,更进一步优选为120～140。

[0117] 如果对应于每1个羟基的分子量为80以上,则在固体电解电容器的制造工序中,容易使分散介质(D)、特别是具有羟基的分散介质和水气化,从而有助于降低用于除去分散介质(D)的成本。另外,如果为200以下,则对使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR降低有效。

[0118] 从固体电解电容器的ESR降低的观点出发,添加剂(C)优选具有羰基的化合物。上述化合物优选由碳原子、氢原子和氧原子构成。

[0119] 作为添加剂(C)的具体例,可以列举出2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-醇、2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇、2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-乙醇、1,3-二氧戊环-4-醇、1,3-二氧戊环-4-甲醇、1,3-二氧戊环-4-乙醇、4-羟基-1,3-二氧戊环-2-二酮、4-羟甲基-3-二氧戊环-2-酮、4-(2-羟乙基)-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二氧六环-4-醇、1,3-二氧六环-4-甲醇、1,3-二氧六环-4-乙醇、1,3-二氧六环-5-醇、1,3-二氧六环-5-甲醇、1,3-二氧六环-5-乙醇等。其中,优选2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-乙醇、1,3-二氧六环-5-醇。

[0120] 本实施方式的含导电性聚合物的分散液中,添加剂(C)的含量,从有效降低含导电性聚合物的分散液的稳定性和固体电解电容器的ESR的观点出发,相对于含聚合物的分散液中所含的聚合物成分的合计量1质量份,优选为1～50质量份,更优选为2～40质量份,进一步优选为4～30质量份,更进一步优选为10～25质量份,特别优选为15～25质量份。

[0121] 另外,在含导电性聚合物的分散液中,添加剂(C)的含量优选为0.5～50质量%,更优选为3～40质量%,进一步优选为6～30质量%,更进一步优选为12～30质量%,特别优选为20～30质量%。

[0122] (分散介质(D))

[0123] 对于本实施方式的含导电性聚合物的分散液的分散介质(D)没有特别限定,优选能够使含导电性聚合物的分散液维持更有效且高的分散稳定性。另外,分散介质(D)优选能够溶解或分散添加剂(C),更优选能够溶解,进一步优选能够溶解含导电性聚合物的分散液中所含的全部添加剂(C)。

[0124] 作为分散介质(D)可以列举出例如水;N-乙烯基吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等酰胺类;甲酚、苯酚、二甲苯酚等酚类;二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二甘油、异戊二醇、丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇等多元醇类;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯化合物;二氧六环、二乙醚、丙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚丙二醇二烷基醚等醚类;3-甲基-2-噁唑烷酮等杂环化合物;乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等腈类。分散介质(D)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,从含导电性聚合物的分散液的良好的分散稳定性及制造容易性等观点出发,优选含有1～99质量%的水,更优选含有50～99质量%的水,进一步优选仅为水。

[0125] 含导电性聚合物的分散液中,从含导电性聚合物的分散液的所需粘度和分散稳定性的观点出发,分散介质(D)的含量优选为30～98质量%,更优选为45～97质量%,进一步

优选为60～94质量％。

[0126] (聚合物(E))

[0127] 聚合物(E)是除共轭系导电性聚合物(A)和聚阴离子(B)以外的聚合物,并且是不溶于分散介质(D)的聚合物。

[0128] 本实施方式的含导电性聚合物的分散液中所含的聚合物成分100质量％中的聚合物(E)的含量,从含导电性聚合物的分散液的分散稳定性及使用含导电性聚合物的分散液制造出的固体电解电容器的ESR降低等观点出发,优选为0～50质量％,更优选为0～40质量％,进一步优选为0～25质量％。

[0129] 对于聚合物(E)没有特别限定,例如优选是含有来自烯属不饱和单体的结构单元的聚合物,更优选是由来自烯属不饱和单体的结构单元构成的聚合物。聚合物(E)优选非离子性的聚合物,更优选由烃形成。聚合物(E)可以是单一聚合物(均聚物)和共聚物中的任一种。聚合物(E)可以单独使用1种,也可以并用2种以上,另外,能够是结晶性和非晶性中的任一种,优选为非晶性。另外,聚合物(E)也可以具有交联结构。

[0130] 作为成为聚合物(E)的结构单元的来源的烯属不饱和单体,可以列举出例如具有直链状、支链状或环状的烷基的(甲基)丙烯酸酯;苯乙烯、α－甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物;乙烯基吡咯烷酮等杂环式乙烯基化合物;(甲基)丙烯酸羟烷基酯;(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯;乙酸乙烯酯、烷酸乙烯酯等乙烯酯;乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等单烯烃;丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等共轭二烯烃;(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸等α,β－不饱和单或二元羧酸;丙烯腈等氰化乙烯基化合物;丙烯醛、二丙酮丙烯酰胺等含羰基的乙烯基化合物等。烯属不饱和单体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0131] 聚合物(E)可以具有交联结构。作为交联结构,可以列举出例如来源于具有多个独立的烯属不饱和键的化合物的结构。在此,独立的多个烯属不饱和键是指相互不形成共轭二烯的多个烯属不饱和键。

[0132] 交联结构例如可以由具有第一反应性官能团的聚合物和具有多个与第一反应性官能团反应的第二反应性官能团的交联剂形成,还可以通过在具有第一反应性官能团和第二反应性官能团两者的聚合物的分子内或分子间反应而形成。通过制成交联共聚物,使用该共聚物的固体电解质的耐水性、耐湿性及耐热性等容易提高。

[0133] 在不使用交联剂的情况下,在聚合物(E)100质量％中,形成交联结构的结构单元的含量优选为50质量％以下,更优选为30质量％以下,进一步优选为15质量％以下。

[0134] 使用交联剂时,在聚合物(E)100质量％中,形成交联结构的结构单元及来自交联剂的结构的合计含量优选为50质量％以下,更优选为30质量％以下,进一步优选为15质量％以下。

[0135] 作为可以形成交联结构的化合物,可以列举出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的α,β－烯属不饱和化合物;乙烯基三乙氧基硅烷、γ－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等含有水解性烷氧基甲硅烷基的α,β－烯属不饱和化合物;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烯丙基(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯等多官能乙烯基化合物等。另外,也可以将含有羰基的α,β－烯属不饱和化合物(含有酮基的化合物)等交联性单体与多肼化合物(特别是草酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、己二

酸二酰肼、聚丙烯酸酰肼等具有2个以上酰肼基的化合物)组合进行交联。

[0136] 聚合物(E)优选作为含有分散在分散介质中的状态的聚合物(E)的分散液而得到,更优选以乳液的状态得到。

[0137] 从分散稳定性及沉降抑制等观点出发,含有聚合物(E)的分散液中含有的粒子优选50%体积累积粒径(d_{50})为0.01~10μm,更优选0.05~1μm,再更优选0.1~0.8μm,进而更优选0.3~0.6μm。

[0138] 另外,d_{50}通过后述的实施例中记载的方法求出。

[0139] 聚合物(E)可以在常压或耐压反应器中通过自由基聚合反应制备,制备方式可以是间歇式、半连续式或连续式中的任一种。优选通过在含有聚阴离子的液体中连续或断续地添加含有烯属不饱和单体的原料液并使其聚合的乳液聚合来制造。通过乳液聚合,能够有效地得到在聚合物(E)上配位聚阴离子、在聚合物(E)的结构域的外侧形成聚阴离子的结构的复合粒子(2)。这里使用的聚阴离子可以是与聚阴离子(B)相同的结构,也可以是不同的结构(例如,结合不同的阳离子等)。

[0140] 从抑制含有聚合物(E)的分散液的增粘及分散稳定性的观点出发,用于合成聚合物(E)的烯属不饱和单体的配合量相对于100质量份聚阴离子优选为10~100质量份,更优选为20~90质量份,进一步优选为30~80质量份。

[0141] 用于合成聚合物(E)的分散介质优选是水性介质,更优选是水、或水与水溶性溶剂的混合溶剂。从聚合反应中的粒子的分散稳定性的观点出发,混合溶剂中水溶性溶剂的比例优选为30质量%以下。另外,用于合成聚合物(E)的分散介质可以是与含导电性聚合物的分散液中所含的分散介质(D)相同的成分,也可以是不同的成分。

[0142] 作为水溶性溶剂,可以列举出例如甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、丙酮等酮类、乙二醇、丙二醇等二醇类、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚等醚类等。

[0143] 从含有聚合物(E)的分散液的分散稳定性等观点出发,含有聚合物(E)的分散液中的分散介质的含量优选为30~99质量%,更优选为50~95质量%,进一步优选为70~90质量%。

[0144] 聚阴离子有助于含有聚合物(E)的分散液的分散稳定性。从良好的分散稳定性的观点出发,根据需要,含有聚合物(E)的分散液中也可以添加乳化剂和脂肪族胺等添加剂。添加剂的种类及添加量根据烯属不饱和单体及聚阴离子的含量及组成等适当调整。含有聚合物(E)的分散液中所含的乳化剂和脂肪族胺可以单独使用1种,也可以为2种以上。

[0145] 作为乳化剂,可以列举出例如烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基二苯基醚二磺酸盐、聚氧化烯烷基硫酸盐、聚氧化烯烷基磷酸酯等阴离子性表面活性剂;聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯烷基苯酚醚、聚氧化烯脂肪酸酯、聚氧化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯等非离子性表面活性剂。

[0146] 作为脂肪族胺,可以列举出例如辛胺、月桂胺、肉豆蔻胺、硬脂胺、油胺等伯胺;二辛基胺、二月桂基胺、二硬脂基胺和二油基胺等仲胺;N,N-二甲基月桂胺、N,N-二甲基肉豆蔻胺、N,N-二甲基棕榈胺、N,N-二甲基硬脂胺、N,N-二甲基山嵛基胺、N,N-二甲基油胺、N-甲基二癸胺、N-甲基二油胺等叔胺等。

[0147] 另外,从含有聚合物(E)的分散液的分散稳定性的观点出发,可以在不损害本实施方式的含导电性聚合物的分散液的特性的范围内含有聚乙烯醇、甲基纤维素、羧甲基纤维

素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性高分子。

[0148] 作为用于得到聚合物(E)的自由基聚合反应的聚合引发剂,可以列举出例如过氧化氢、过硫酸、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠等无机过氧化物类;过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢等有机过氧化物类;2,2'-偶氮二异丁腈、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)等偶氮化合物类等。也可以使这些聚合引发剂与甲醛次硫酸氢钠、抗坏血酸类、亚硫酸盐、酒石酸或其盐、硫酸亚铁(II)等组合,进行氧化还原聚合。另外,根据需要,也可以使用醇类、硫醇类等链转移剂。

[0149] 自由基聚合反应中的反应温度优选为10~100℃,更优选为30~90℃。反应时间没有特别限定,根据原料的量、聚合引发剂的种类及反应温度等适当调整。

[0150] 从含有聚合物(E)的分散液的质量稳定性的观点出发,优选预先使通过自由基聚合反应得到的反应产物脱盐。脱盐的方法没有特别限定,可以使用公知的方法,可以列举出例如透析法、离心分离清洗法、使用离子交换树脂的离子交换法等。

[0151] (碱性化合物(F))

[0152] 本实施方式的含导电性聚合物的分散液,从pH调整及接触的金属等的腐蚀抑制的观点考虑,也可以含有碱性化合物(F)。

[0153] 从抑制含导电性聚合物的分散液接触的金属等的腐蚀、以及抑制聚阴离子(B)从共轭系导电性聚合物(A)脱掺杂等观点出发,含导电性聚合物的分散液的pH优选为3~13、更优选为3~8、进一步优选为4~7。含导电性聚合物的分散液中的碱性化合物(F)的含量优选为0~15质量%,更优选为0.05~10质量%,进一步优选为0.1~5质量%。

[0154] 碱性化合物没有特别限定,可以使用有机或无机碱性化合物。碱性化合物(F)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0155] 作为有机碱性化合物,可以列举出例如芳香族胺、脂肪族胺、杂环式胺、碱金属醇盐等。

[0156] 作为芳香族胺,可以列举出吡啶类、咪唑类、嘧啶类、吡嗪类、三嗪类等含氮杂芳基化合物类。其中,从溶解性等观点出发,优选吡啶类、咪唑类、嘧啶类。

[0157] 作为脂肪族胺,可以列举出例如乙胺、正辛胺、二乙胺、二异丁胺、甲基乙胺、三甲胺、三乙胺、烯丙基胺、2-乙基氨基乙醇、2,2'-亚氨基二乙醇、N-乙基乙二胺等。作为杂环式胺,可以列举出氮杂环丁烷类、吡咯烷类、哌啶类、哌嗪类、吗啉类、硫代吗啉类等。其中,从通用性的观点出发,优选吗啉类。

[0158] 作为吗啉类的具体例,可以列举出吗啉、4-甲基吗啉、4-乙基吗啉、4-正丙基吗啉、4-异丙基吗啉、4-正丁基吗啉、4-异丁基吗啉、4-戊基吗啉、4-己基吗啉、(R)-3-甲基吗啉、(S)-3-甲基吗啉、顺-2,6-二甲基吗啉、4-(1-环己烯基)吗啉、1-吗啉代-1-环戊烯、4--苯基吗啉、4-(对甲苯基)吗啉、4-(2-氨基乙基)吗啉、4-(3-氨基丙基)吗啉、2-吗啉基苯胺、4-吗啉基苯胺、4-(2-吗啉基乙氧基)苯胺、4-(4-吡啶基)吗啉、4-氨基吗啉、4-(2-羟丙基)吗啉、4-(2-羟乙基)吗啉、4-(3-羟丙基)吗啉、2-羟基-3-吗啉代丙烷磺酸、2-吗啉代乙烷磺酸、3-吗啉代丙烷磺酸、4-乙酰吗啉、4-乙酰乙酰吗啉、4-丙烯酰基吗啉、4-烯丙基吗啉、苯基吗啉、3-(吗啉代)丙酸乙酯、4-甲醛基吗啉、4-(4-甲醛基苯基)吗啉和它们的盐。其中,从容易获得性和操作性等观点出发,优选吗啉、4-乙基吗啉、4-正丁基吗啉、4-异丁基吗啉、4-苯基吗啉、4-(2-羟丙基)吗啉、4-(2-羟乙基)吗啉、4-(3-羟丙基)吗啉,更优选选自吗啉、4-乙基

吗啉和4-(2-羟乙基)吗啉中的至少一种,特别优选吗啉。

[0159] 作为碱金属醇醇盐可以列举出例如甲醇钠、乙醇钠等烷醇钠;烷醇钾;烷醇钙等。

[0160] 作为无机碱性化合物可以列举出例如氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氨等。

[0161] (其他添加剂)

[0162] 从赋予适于固体电解电容器的物性的观点出发,本实施方式的含导电性聚合物的分散液可以含有不属于共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)、添加剂(C)、分散介质(D)、聚合物(E)和碱性化合物(F)中的任一种的其他添加剂。其他添加剂的种类及含量没有特别限定。

[0163] 作为其他添加剂,可以列举出例如水溶性高分子化合物、水分散性化合物、表面活性剂、消泡剂、偶联剂、抗氧化剂等。其他添加剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0164] 水溶性高分子化合物和水分散性化合物可以起到含导电性聚合物的分散液的粘度调整和提高涂布性能的作用。

[0165] 含有水溶性高分子化合物和水分散性化合物中的至少任一种时,水溶性高分子化合物和水分散性化合物的合计含量相对于含导电性聚合物的分散液中所含的聚合物成分1质量份,优选为1~50质量份,更优选为2~40质量份,进一步优选为3~30质量份。

[0166] 作为水溶性高分子化合物,可以列举出例如聚氧化烯类、水溶性聚氨酯、水溶性聚酯、水溶性聚酰胺、水溶性聚酰亚胺、水溶性聚丙烯酸类、水溶性聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸等。其中,优选聚氧化烯类。

[0167] 作为聚氧化烯类,可以列举出例如:低聚聚乙二醇、三乙二醇单氯乙醇、二甘醇单氯乙醇、低聚乙二醇单氯乙醇、三乙二醇单溴乙醇、二甘醇单溴乙醇、低聚乙二醇单溴乙醇、聚乙二醇、缩水甘油醚类、聚乙二醇缩水甘油醚类、聚环氧乙烷、三乙二醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二乙醚二甘醇二丁醚、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、聚环氧丙烷、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酰胺等。

[0168] 水分散性化合物例如优选通过将亲水性低的化合物的一部分用亲水性高的官能团取代等方式,使其在水中不沉淀而分散。

[0169] 作为水分散性化合物,可以列举出例如聚酯、聚氨酯、丙烯酸树脂、有机硅树脂、以及它们通过官能团等的导入而改性的化合物等。另外,可以列举出丙烯酸类树脂与聚酯或聚氨酯的嵌段共聚物及接枝共聚物等。

[0170] 作为表面活性剂,可以列举出例如羧酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯盐等阴离子性表面活性剂;胺盐、季铵盐等阳离子性表面活性剂;羧基甜菜碱、氨基羧酸盐、咪唑啉甜菜碱等两性表面活性剂;聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酰胺等非离子性表面活性剂等。

[0171] 作为消泡剂,可以列举出例如有机硅树脂、聚二甲基硅氧烷、硅油等。

[0172] 作为抗氧化剂,可以列举出例如酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂、磷类抗氧化剂、硫类抗氧化剂、维生素类等。

[0173] [含导电性聚合物的分散液的制造方法]

[0174] 本实施方式的含导电性聚合物的分散液例如可以通过在成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体和含有聚阴离子的原料液(1)中使成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体聚合,添加含羟基的环状醚化合物(C)来制造。原料液(1)还可以含有聚合

物(E)。任选地,能够添加碱性化合物(F)和其它添加剂。聚合物(E)可以与聚阴离子形成复合物,也可以形成在聚合物(E)的结构域的外侧配位聚阴离子的复合物。另外,聚合物(E)也可以作为含有上述聚合物(E)的分散液进行添加。

[0175] 另外,如上所述,在含导电性聚合物的分散液的制造工序中使用的聚阴离子可以是与含导电性聚合物的分散液中所含的聚阴离子(B)相同的结构,也可以是不同的结构(例如结合了阳离子等)。

[0176] 从抑制聚合反应进行的不均匀的观点出发,原料液(1)中优选成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体溶解、乳化或分散。原料液(1)的制备例如可以通过利用均混器、均混器等搅拌机的搅拌、超声波照射等进行。

[0177] 在原料液(1)的制备中,例如,即使使用含有聚合物(E)的分散液那样的、含有聚阴离子和聚合物(E)的混合物,从抑制原料液(1)中的粒子的凝聚的观点出发,也可以进一步添加聚阴离子。原料液(1)可以含有复合粒子(2)和补加的聚阴离子,该复合粒子(2)是聚阴离子配位在聚合物(E)的结构域外侧的复合体。补加的聚阴离子可以与形成与聚合物(E)的复合体的聚阴离子相同,也可以是不同的成分,但优选相同。

[0178] 追加添加的聚阴离子的量在原料液(1)中的聚阴离子的合计100质量%中,优选为99质量%以下,更优选为10~90质量%,进一步优选为30~80质量%,进一步优选为40~70质量%。

[0179] 原料液(1)中的聚阴离子的合计含量,从导电性含聚合物分散液的分散稳定性及使用导电性含聚合物分散液制造出的固体电解电容器的ESR降低等观点出发,优选相对于成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体每1摩尔,阴离子性基团为0.25~30摩尔的量,更优选为0.5~25摩尔,进一步优选为0.8~20摩尔的量。

[0180] 作为原料液(1)中的分散介质,可以列举出例如水;N-乙烯基吡咯烷酮、六甲基磷酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等酰胺类;甲酚、苯酚、二甲苯酚等酚类;二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二甘油、异戊二醇、丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇等多元醇类;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯类;二氧六环、二乙醚、丙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚丙二醇二烷基醚等醚类;3-甲基-2-噁唑烷酮等杂环化合物;乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等腈类。分散介质可以单独使用1种,也可以并用2种以上。分散介质优选含有水,此时的分散介质100质量%中的水的含量优选为1质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0181] 另外,从含导电性聚合物的分散液的制造容易性的观点出发,原料液(1)中的分散介质优选为与含导电性聚合物的分散液的分散介质(D)相同的成分。

[0182] 从聚合反应时的适当粘度和反应性的观点出发,原料液(1)中的分散介质的含量优选为1~99.9质量%,更优选为10~99质量%,进一步优选为30~98质量%。

[0183] 合成共轭系导电性聚合物(A)的聚合反应优选在氧化剂的存在下进行。

[0184] 作为氧化剂,可以列举出例如过二硫酸、过二硫酸铵、过二硫酸钠、过二硫酸钾等过二硫酸盐;三氟化硼等金属卤化物;氯化铁(III)、硫酸铁(III)、氯化铜(II)等过渡金属化合物;氧化银、氧化铯等金属氧化物;过氧化氢、臭氧等过氧化物;过氧化苯甲酰等有机过氧化物;氧气等。其中,优选过二硫酸、过二硫酸盐、过渡金属化合物,更优选过二硫酸盐、过渡金属化合物。氧化剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0185] 氧化剂的使用量,从适当促进聚合反应的观点出发,相对于成为共轭系导电性聚合物(A)的结构单元的单体100质量份,优选为50～1500质量份,更优选为70～1000质量份,进一步优选为100～500质量份。

[0186] 从适当的反应速度和抑制反应液粘度上升的观点出发,聚合反应中的温度优选为5～80℃,更优选为10～60℃,进一步优选为15～40℃。温度可以根据反应的进行适当改变。

[0187] 从抑制反应液中的粒子的凝聚的观点出发,聚合反应优选边搅拌边进行。对于搅拌方法没有特别限定,可以列举出例如使用高剪切混合器等使反应液循环搅拌的方法等。

[0188] [固体电解电容器的制造方法]

[0189] 本实施方式的固体电解电容器的制造方法具有如下工序:将上述本实施方式的含导电性聚合物的分散液附着在表面具有电介质覆膜的由阀金属构成的多孔性阳极体上后,从附着在多孔性阳极体上的分散液中除去分散介质(D),而形成固体电解质层。

[0190] 通过使用本实施方式的含导电性聚合物的分散液,通过这样的工序而形成固体电解质层,能够适当地制造ESR低的固体电解电容器。

[0191] 阀金属可以列举出例如铝、钹、铋、镁、锗、铪、铌、锑、硅、锡、钽、钛、钒、钨、锆以及含有这些金属中的至少一种的合金或化合物。其中,从通用性的观点出发,优选铝、铌、钽。

[0192] 多孔阳极可以通过在多孔性阀金属的表面上形成电介质覆膜来制造。

[0193] 多孔性的阀金属例如通过烧结高比表面积的阀金属粉末或蚀刻阀金属箔而得到。

[0194] 电介质覆膜例如可以通过多孔性阀金属在磷酸盐溶液中的阳极氧化,在多孔性阀金属的表面形成电介质氧化覆膜。阳极氧化中的转化电压根据电介质氧化覆膜的厚度及电容器的耐电压等设定,优选为1～800V,更优选为1～500V,进而更优选为1～300V。

[0195] 含导电性聚合物的分散液在多孔性阳极体上的附着例如可以通过涂布、喷雾、浸渍等方法进行。在这些方法中,由于可以使含导电性聚合物的分散液没有遗漏地、均匀地浸透并附着于多孔性阳极体,因此优选在含导电性聚合物的分散液中浸渍多孔性阳极体的方法。另外,为了使含导电性聚合物的分散液充分地渗透到多孔性阳极体的孔内等细小部分,也可以在减压下浸渍。

[0196] 在使含导电性聚合物的分散液浸渍并附着于多孔性阳极体时,根据含导电性聚合物的分散液的分散介质(D)的种类及粘度等,通常在多孔性阳极体中浸渍10秒～10分钟左右的10～35℃左右的含导电性聚合物的分散液。

[0197] 从除去效率的观点出发,分散介质(D)的除去优选通过对附着有含导电性聚合物的分散液的多孔性阳极体进行加热处理并干燥而进行。加热条件考虑分散介质(D)的沸点、挥发性及聚合物成分的氧化劣化等而适当设定,通常在室温～300℃、优选40～250℃、进一步优选50～200℃下加热处理5秒～数小时。作为加热装置,例如可以使用热板、烤箱、热风干燥器等,从干燥的高效化的观点出发,也可以在减压下干燥。

[0198] 另外,这里所说的分散介质(D)的除去,不仅是指完全没有分散介质(D)的状态,也可以在不妨碍固体电解电容器的制造的范围内残留一部分分散介质。

[0199] 从固体电解质层的厚度均匀化等观点出发,上述工序可以反复进行。

[0200] 另外,也可以在通过上述工序所形成的固体电解质层中浸渍任意的电解液。作为浸渍在固体电解质层中的电解液,可以列举出例如可以含有盐的极性有机溶剂。

[0201] 作为电解液的极性有机溶剂,可以使用质子性溶剂,可以列举出例如乙醇、丙醇、

丁醇、戊醇、己醇、环丁醇、环戊醇、环己醇、苯甲醇等一元醇类;以及乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇、聚乙二醇或聚氧乙烯甘油等氧化烯加成物等多元醇类及羟基化合物类等。

[0202] 另外,也可以使用非质子性溶剂作为极性有机溶剂,可以列举出例如二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜等磺类;N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、六甲基磷酰胺等酰胺类;γ－丁内酯、γ－戊内酯、δ－戊内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚异丁酯等内酯类及环状酰胺类;乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等腈类;二甲基亚砜等氧化物类等。

[0203] 作为盐可以列举出例如铵盐;四甲基铵盐、三乙基甲基铵盐、四乙基铵盐等季铵盐;乙基二甲基咪唑鎓盐、四甲基咪唑鎓盐等脒盐;甲胺盐、乙胺盐、丙胺盐等伯胺盐;二甲胺盐、二乙胺盐、乙基甲胺盐、二丁胺盐等仲胺盐;三甲基胺盐、三乙胺盐、三丁胺盐、乙基二甲基胺盐、乙基二异丙基胺盐等叔胺盐;钠盐;钾盐等。

[0204] 作为构成盐的酸,可以列举出例如草酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、己二酸、苯甲酸、甲苯甲酸、庚酸、丙二酸、1,6-癸烷二羧酸、1,7-辛烷二羧酸、壬二酸、二羟基苯甲酸、2,4,6-三羟基苯甲酸、没食子酸、龙胆酸、原儿茶酸、焦儿茶酸、均苯四甲酸等羧酸;磺酸等有机酸。另外,可以列举出硼酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、碳酸、硅酸等。另外,可以列举出二水杨酸合硼、二草酸合硼、二羟基乙酸合硼、二丙二酸合硼、二琥珀酸合硼、二己二酸合硼、二壬二酸合硼、二苯甲酸合硼、二马来酸合硼、二乳酸合硼、二苹果酸合硼、二酒石酸合硼、二柠檬酸合硼、二邻苯二甲酸合硼、二(2-羟基)异丁酸合硼、二(二羟基苯甲酸)合硼、二甲基水杨酸合硼、二萘甲酸合硼、二苦杏仁酸合硼、二(3-羟基)丙酸合硼等的硼络合物。

[0205] 电解液可以含有添加剂。作为添加剂,可以列举出例如硼酸与甘露醇或山梨糖醇等多糖类的络合物;硼酸与多元醇的络合物;硼酸酯类;邻硝基苯甲酸、间硝基苯甲酸、对硝基苯甲酸、邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚、对硝基苯甲醇等硝基类;磷酸酯类等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0206] 本实施方式的固体电解电容器的制造方法,可以通过在现有的固体电解电容器的制造工序中,使用本实施方式的含导电性聚合物的分散液,根据需要变更制造条件来进行。因此,根据本实施方式的固体电解电容器的制造方法,相对于以往的固体电解电容器的制造工序,不需要进行大幅度的设备变更等,能够抑制制造成本的上升,同时制造ESR比以往低的固体电解电容器。

[0207] [固体电解电容器]

[0208] 本实施方式的固体电解电容器在表面具有电介质覆膜的由阀金属构成的多孔性阳极体上具有固体电解质层,该固体电解质层含有共轭系导电性聚合物(A)、聚阴离子(B)和添加剂(C)。具有这种结构的固体电解电容器的ESR低。这样的固体电解电容器可以通过上述本实施方式的固体电解电容器的制造方法适当地制造。固体电解质层也可以含有上述电解液。

[0209] 实施例

[0210] 以下,通过实施例及比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明不限于下述实

施例。

[0211] 实施例和比较例中的各种物性的测定方法如下。

[0212] (重均分子量)

[0213] 聚苯乙烯磺酸钠的重均分子量(Mw)是通过凝胶渗透色谱法,在以下测定条件下测定的标准聚苯乙烯换算分子量。

[0214] <测定条件>

[0215] 测定装置:“Shodex(注册商标)GPC 101”、株式会社レゾナック制

[0216] 使用柱:“OHpak SB-806M HQ”、株式会社レゾナック制

[0217] 柱温度:40℃

[0218] 洗脱液:水

[0219] 溶出速度:1mL/分

[0220] 标准试样:聚苯乙烯

[0221] (50%体积累积粒径(d_{50}))

[0222] 分散液中所含的粒子的50%体积累积粒径(d_{50})由粒径分布测定装置(マイクロトラック(注册商标)UPA型、日机装株式会社制造)测定,使用附带的软件(Microtrac II),在以下的设定条件下计算。

[0223] <设定条件>

[0224] 粒子:透过、圆球型、折射率1.59、密度1.00g/cm^3,

[0225] 溶剂:折射率1.333、粘度0.797mPa·s(30℃)、1.002mPa·s(20℃)。

[0226] (固体成分浓度)

[0227] 关于固体成分浓度,称量约10g的分散液试样,使用红外线水分计(“FD-720”、株式会社ケツト科学研究所制),在比所含的分散介质中沸点最高的分散介质的沸点高10℃的温度下加热30分钟,计算出蒸发余量作为固体成分。例如,在分散介质为水的情况下,加热条件为110℃下30分钟。

[0228] (pH)

[0229] 用pH计(“HM-30G”,东亚ディーケーケー株式会社制;25℃)测定复合粒子含有液的pH值。

[0230] [含导电性聚合物的分散液的制造]

[0231] (实施例1)

[0232] <含聚合物(E1)的分散液的制造>

[0233] 将苯乙烯86g、丙烯酸2-乙基己酯49g、二乙烯基苯15g、以及聚苯乙烯磺酸钠(“ポリナス(注册商标)PS-5”,東ソー・ファインケム株式会社制,Mw约120000;以下相同。)的22质量%水溶液500g(聚苯乙烯磺酸钠110g)搅拌混合,制备原料液(a)。

[0234] 另外,一边搅拌一边将聚苯乙烯磺酸钠的22质量%水溶液1000g(聚苯乙烯磺酸钠220g)升温至80℃,向其中添加2g过硫酸钾,调制原料液(b)。

[0235] 向原料液(b)中历时2小时滴加原料液(a),再用2.5小时滴加过硫酸钾2.5质量%水溶液40g,在80℃下反应2小时后,冷却至室温(25℃)。

[0236] 向反应产物中添加阳离子交换树脂(“東ソー・ファインケムIR120B-H”,オルガノ株式会社制;以下相同。)1500ml及阴离子交换树脂(“アンバーライト(注册商标)IRA410-

OH”,オルガノ株式会社制;以下相同。)1500ml,搅拌12小时后过滤分离离子交换树脂。添加纯水,得到含有聚阴离子(B1)和聚合物(E1)的含聚合物(E1)的分散液。含聚合物(E1)的分散液(固体成分浓度15.0质量%)中含有的粒子的d_{50}为0.46μm。

[0237] <原料液(1-1)的调制>

[0238] 在1L聚乙烯制容器内,将34.0g含聚合物(E1)的分散液、聚苯乙烯磺酸钠12质量%的水溶液31.5g(聚苯乙烯磺酸钠3.78g)和纯水223.2g在32℃下搅拌混合。向其中添加3,4-乙撑二氧噻吩2.80g,采用均质混合机(“ロボミックス(注册商标)”、プライミクス株式会社制造;4000rpm;以下相同。)乳化混合30分钟而制备原料液(1-1)(聚苯乙烯磺酸钠的总含量是:相对于每摩尔3,4-乙撑二氧噻吩有磺酸钠基1.9摩尔)。

[0239] <共轭系导电性聚合物(A1)的制备>

[0240] 将原料液(1-1)291.5g投入到将高剪切混合器(マイルダー(注册商标)MDN303V),大平洋机工株式会社制;5000rpm、32℃)及循环泵连接起来的不锈钢制容器中,用搅拌叶片及高剪切混合器一边循环一边搅拌,添加过二硫酸钠5.89g及硫酸铁(III)六水合物的1质量%水溶液6.88g,进行24小时的聚合反应,得到含导电性聚合物的中间生成液(2)(固体成分浓度5.80质量%)。

[0241] 重复进行原料液(1-1)的制备和共轭系导电性聚合物(A1)的制造工序,回收合计1223.3g含有导电性聚合物的中间生成液(2)。

[0242] (共轭系导电性聚合物(A)的合成工序)

[0243] 将原料液(A)291.5g投入到连接高剪切混合器(“マイルダー(注册商标)MDN303V”、大平洋机工株式会社制;5000rpm、32℃)及循环泵的不锈钢制容器中,用搅拌叶片及高剪切混合器一边循环一边搅拌,添加过二硫酸钠5.89g及硫酸铁(III)六水合物的1质量%水溶液6.88g,进行24小时的聚合反应,得到含导电性聚合物的中间分散液(由红外水分计测定的固体成分浓度为5.80质量%)。使用在第3聚合物的合成工序中得到的含有第3聚合物的分散液,反复进行原料液的制备工序和共轭系导电性聚合物(A)的合成工序,合计回收中间分散液1223.3g。

[0244] <分散及脱盐处理>

[0245] 将中间生成液(2)1223.3g用纯水稀释至1500mL(固体成分浓度4.73质量%)后,用高压均混器(“Twin Panda 600”,Niro Soavi公司制;400bar(40MPa);以下相同。)实施45分钟的分散处理。进而,加入纯水进行稀释,使固体成分浓度为3.99质量%后,取出1500ml,用高压均混器进行135分钟的分散处理,得到含导电性聚合物的分散液(3)。

[0246] 将分散液(3)用阳离子交换树脂125.6mL和阴离子交换树脂109.9mL进行3小时离子交换脱盐,得到含导电性聚合物的分散液(4)(pH 1.9,固体成分浓度1.65质量%)。

[0247] <含导电性聚合物的分散液的制造>

[0248] 向1000g分散液(4)中添加7.5g吗啉和22.5g纯水,调整为pH4.7(固体成分浓度1.60质量%)。进而添加2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇103g(相对于脱盐后的分散液中的固体成分1质量份为6.3质量份)作为添加剂(C),制造含导电性聚合物的分散液(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇的含量9质量%)。

[0249] (实施例2~6、比较例1和2)

[0250] 在实施例1中,将添加剂(C)变更为表2中记载的种类或量,除此之外,与实施例1同

样地制造含导电性聚合物的分散液。

[0251] (实施例7)

[0252] 在1L聚乙烯容器中,将聚苯乙烯磺酸钠12质量%水溶液63.0g(聚苯乙烯磺酸钠7.56g)和纯水225.7g在32℃下搅拌混合。向其中添加2.80g 3,4-乙撑二氧噻吩,用均混器乳化混合30分钟,调制原料液(1-2)(聚苯乙烯磺酸钠的总含量是:相对于每摩尔3,4-乙撑二氧噻吩有2.0摩尔磺酸钠基)。

[0253] 在实施例1中,将原料液(1-1)变更为原料液(1-2),在共轭系导电性聚合物(A1)的制造工序以后,与实施例1同样地制造含导电性聚合物的分散液。

[0254] (实施例8~12、比较例3和4)

[0255] 在实施例7中,将添加剂(C)变更为表2中记载的种类或量,除此之外,与实施例7同样地制造含导电性聚合物的分散液。

[0256] 实施例及比较例中使用的添加剂(C)的HSP坐标系所涉及的参数及平均每个羟基所对应的分子量如表1所示。将聚苯乙烯磺酸的HSP坐标系的参数的数值也一并表示。

[0257] 表1

[0258]

	HSP 坐标系 [$MPa^{0.5}$]					对应于每一个羟基的分子量
	δD_1	δP_1	δH_1	$\lvert \delta H_1 - \delta H_2 \rvert$	Ra	
2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇	16.8	7.5	11.0	2.7	4.9	132
4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮	18.5	21.8	14.5	0.8	10.8	118
2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-乙醇	16.7	7.0	10.1	3.6	5.9	146
1,3-二氧六环-5-醇	18.2	10.6	15.1	1.4	1.7	104
乙二醇	17.8	13.5	27.4	13.7	13.9	31

	δD_2	δP_2	δH_2
聚乙烯磺酸	17.8	11.1	13.7

[0259] 使用上述实施例和比较例中制造的含有各导电性聚合物的分散液,如下制造固体电解电容器。

[0260] 将铝电解电容器元件(耐电压35V、设计容量400μF)的多孔性阳极体在大气气氛、25℃下浸渍在含导电性聚合物的分散液中5分钟后,用热风干燥器(“ST-110”、エスペック株式会社制)在120℃下干燥30分钟,得到在多孔性阳极体的电介质氧化覆膜的表面形成有固体电解质层的固体电解电容器。

[0261] 对于各固体电解电容器,通过用プレシジョンLCR仪(“E4980A”、アジレント・テクノロジー株式会社制),测量在120Hz下的静电容量[μF]和100kHz的等效串联电阻(ESR)[mΩ]。

[0262] 这些测量结果如表2所示。

[0263] 表2

[0264]

	聚合物(E)	添加剂(C) 种类	相对于1质量份聚合物成分[质量份]	含导电性聚合物的分散液中[质量%]	固体电解电容器 静电容量(120Hz)[μF]	ESR(100kHz)[mΩ]
实施例1	有	2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇	6.3	9	389	14.2
实施例2			12.5	17	399	10.5
实施例3			18.8	23	390	10.1
实施例4		4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮	6.3	9	390	11.3
实施例5		2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-乙醇	6.3	9	359	13.2
实施例6		1,3-二氧六环-5-醇	6.3	9	330	18.1
比较例1		乙二醇	6.3	9	383	21.0
比较例2		–	–	–	289	68.3
实施例7	无	2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇	6.3	9	215	14.3
实施例8			12.5	17	231	11.0
实施例9			18.8	23	208	11.0
实施例10		4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮	6.3	9	276	10.3
实施例11		2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-乙醇	6.3	9	197	13.5
实施例12		1,3-二氧六环-5-醇	6.3	9	223	15.7
比较例3		乙二醇	6.3	9	314	16.1
比较例4		–	–	–	230	73.1

[0265] 由表2所示的结果可知,通过使用含有HSP的氢键项δH_1为5.0～20$MPa^{0.5}$的添加剂(C)的含导电性聚合物的分散液(实施例1～12),能够在不大幅降低静电容量的情况下制造ESR更低的固体电解电容器。