

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01G 9/022 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02124683.1

[45] 授权公告日 2006年6月21日

[11] 授权公告号 CN 1260751C

[22] 申请日 2002.5.29 [21] 申请号 02124683.1

[30] 优先权

[32] 2001.6.1 [33] JP [31] 2001-166595

[32] 2001.9.14 [33] JP [31] 2001-279963

[32] 2001.12.18 [33] JP [31] 2001-384347

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 本田一光 新保成生 椿雄一郎

尾崎润二

审查员 贺芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

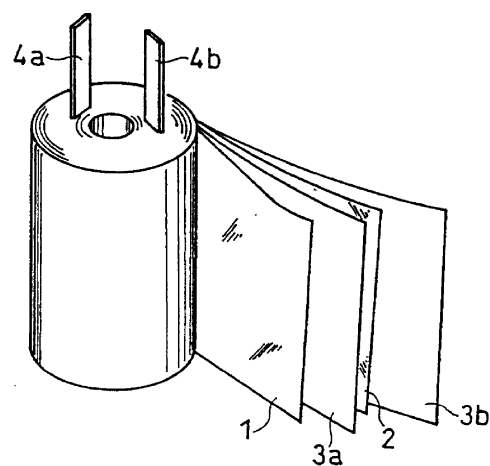
权利要求书 7 页 说明书 31 页 附图 1 页

[54] 发明名称

高分子电解质复合体和用它的电解电容器及
制造方法

[57] 摘要

本发明的电解电容器驱动用高分子电解质复合体具有电解质和含有丙烯酸系衍生物共聚物的丙烯酸系高分子。上述电解质具有极性溶剂和无机酸或有机酸或其盐中任何一种以上的溶质。上述共聚物是由第1单体和第2单体形成的聚合物，而第1单体是由丙烯酸系衍生物末端具有羟基并具有1个聚合性不饱和双键的单官能单体组中至少1个所形成，第2单体是由丙烯酸系衍生物具有数个聚合性不饱和双键的多官能单体组中至少1种所形成。本发明的目的是提供一种室温下离子传导率和耐热性很高，而且，构成电解电容器时，不与铝等电极箔反应，成形性和耐用性优良的电解电容器驱动用的电解质，以及使用它的电解电容器。



1. 一种电解电容器驱动用高分子电解质复合体，其特征是，具有电解质和含有丙烯酸系衍生物共聚物的丙烯酸系高分子，所述电解质具有极性溶剂和选自无机酸、有机酸或它们的盐中的至少一种的溶质，所述共聚物是第1单体与第2单体的聚合物，所述第1单体是选自在丙烯酸系衍生物的末端有羟基并具有1个可聚合不饱和双键的单官能单体中的至少1种，第2单体是选自具有多个可聚合不饱和双键的多官能丙烯酸系衍生物单体中的至少1种。

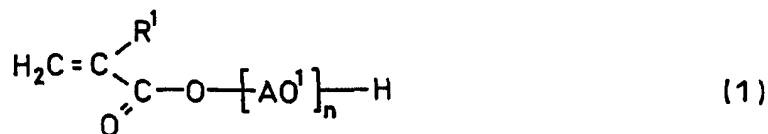
2. 根据权利要求1记载的高分子电解质复合体，其特征是，所述丙烯酸系衍生物的共聚物构成共聚物基质，所述电解质结合入所述共聚物基质中。

3. 根据权利要求1记载的高分子电解质复合体，其特征是，所述丙烯酸系衍生物的共聚物含有聚氧烷撑基。

4. 根据权利要求1记载的高分子电解质复合体，其特征是，所述溶质不含有作为阳离子的金属盐。

5. 根据权利要求4记载的高分子电解质复合体，其特征是，所述溶质是至少一种选自无机酸和有机酸的铵盐、胺盐和脒盐的盐。

6. 根据权利要求1记载的高分子电解质复合体，其特征是，所述单官能单体是下列式(1)一式(4)表示的丙烯酸系衍生物，所述多官能单体是下列式(5)一式(16)表示的丙烯酸系衍生物，

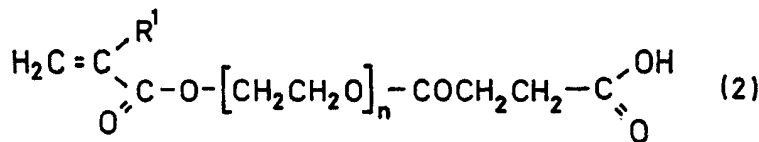


20

R^1 : H或1—5个碳原子的烷基

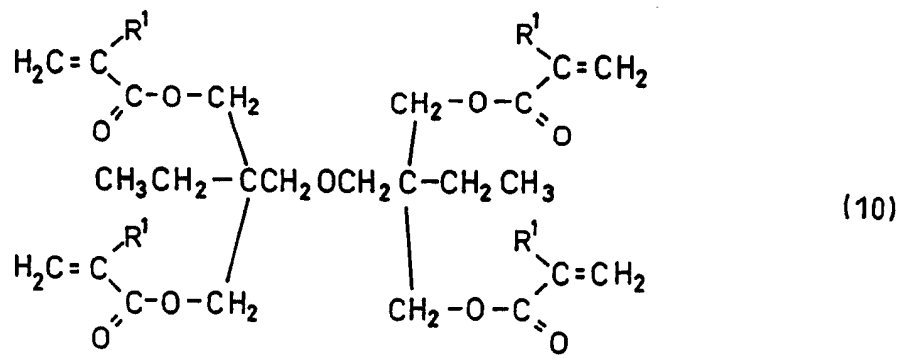
AO^1 : 2—4个碳原子的氧烷撑基

n : 以2—4个碳原子的氧烷撑基的平均加成摩尔数计，为1—200

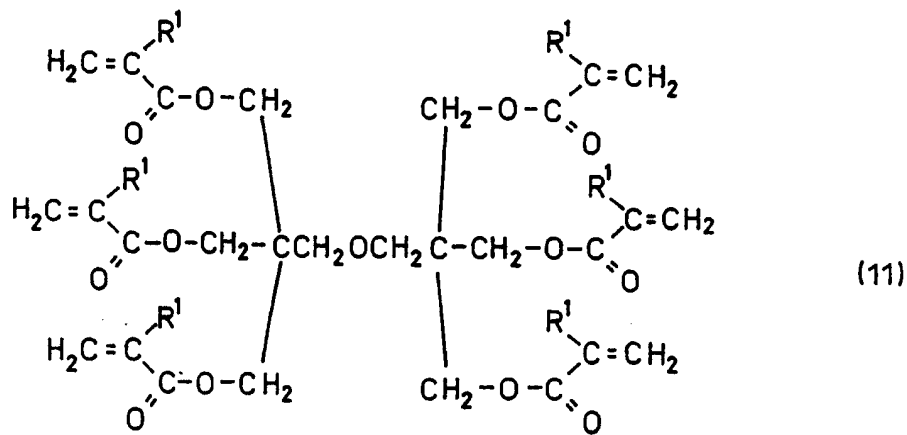


25

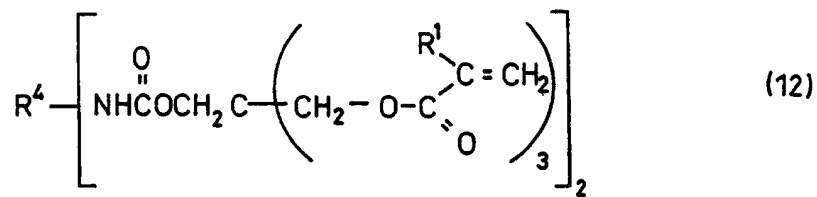
R^1 : H或1—5个碳原子的烷基



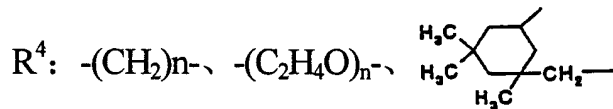
R¹: H或1—5个碳原子的烷基



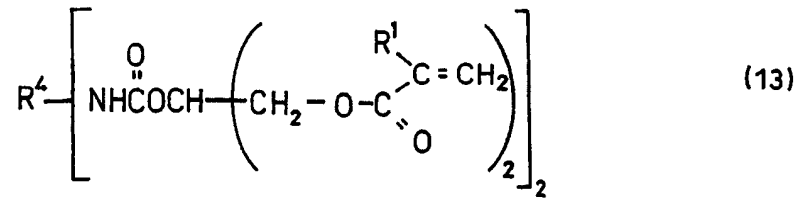
5 R¹: H或1—5个碳原子的烷基



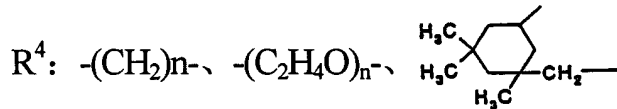
R¹: H或1—5个碳原子的烷基



10 n: 为1—9的自然数

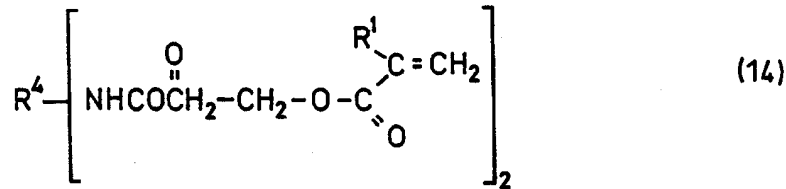


R^1 : H或1—5个碳原子的烷基

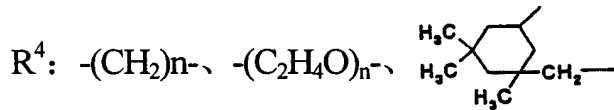


n : 为1—9的自然数

5

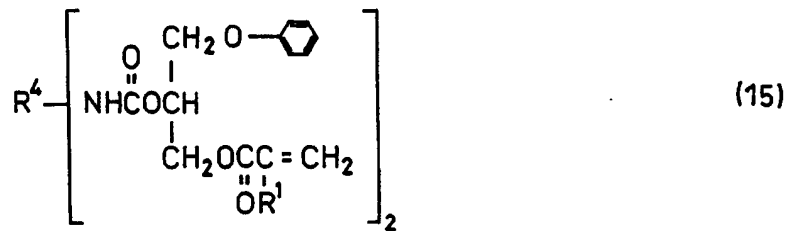


R^1 : H或1—5个碳原子的烷基

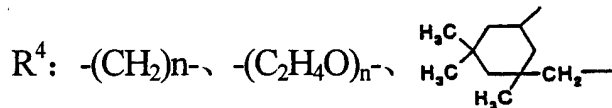


n : 为1—9的自然数

10

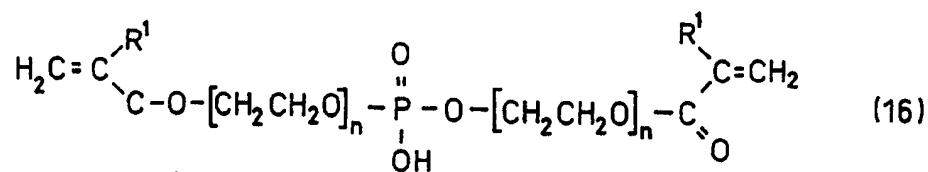


R^1 : H或1—5个碳原子的烷基



n : 为1—9的自然数

15



R¹: H或1—5个碳原子的烷基

n: 为1—9的自然数。

7. 根据权利要求1记载的高分子电解质复合体,其特征是,所述第1单体与第2单体之重量比为100: 3至3: 100。

5 8. 根据权利要求1记载的高分子电解质复合体,其特征是,所述丙烯酸系衍生物共聚物占其与溶质的重量之和的5—50%。

9. 一种电解电容器,它具有阳极箔、阴极箔、和夹持在阳极箔和阴极箔之间的含有电解电容器驱动用高分子电解质复合体的隔离物,其特征是,所述电解电容器驱动用高分子电解质复合体具有电解质和含有丙烯酸系衍生物共聚物的丙烯酸系高分子,所述电解质具有极性溶剂和选自无机酸、有机酸或它们的盐中的至少一种的溶质,所述共聚物是第1单体与第2单体的聚合物,所述第1单体是选自在丙烯酸系衍生物的末端有羟基并具有1个可聚合不饱和双键的单官能单体中的至少1种,第2单体是选自具有多个可聚合不饱和双键的多官能丙烯酸系衍生物单体中的至少1种。

15 10. 根据权利要求9记载的电解电容器,其特征是,所述隔离物的单位面积重量为0.01—55g/m²。

11. 根据权利要求9记载的电解电容器,其特征是,所述隔离物是多孔质树脂薄膜或无纺布。

12. 根据权利要求9记载的电解电容器,其特征是,所述隔离物的孔隙率为10—90%。

13. 一种电解电容器的制造方法,它包括以下工序:

形成工序,形成具有阳极箔、阴极箔和夹持于其间的绝缘性隔离物的电容器前躯体;

25 制作工序,用电解电容器驱动用高分子电解质复合体原液浸润电容器前躯体、制作电解电容器原器件;

固化工序,使电解电容器原器件中的高分子电解质复合体原液固化,其特征是,

上述电解电容器驱动用高分子电解质组合原液是具有电解质、第1单体和

第2单体的混合液，所述电解质具有极性溶剂和选自无机酸、有机酸或它们的盐中的至少一种的溶质，所述第1单体是选自在丙烯酸系衍生物的末端有羟基并具有1个可聚合不饱和双键的单官能单体中的至少1种，第2单体是选自具有多个可聚合不饱和双键的多官能丙烯酸系衍生物单体中的至少1种；

- 5 通过上述固化工序，第1单体与第2单体共聚、形成共聚基质，同时，上述电解质溶液变成凝胶状驱动电容器用的电解质，被吸收入上述共聚物基质中。

高分子电解质复合体和用它的电解电容器及制造方法

5 技术领域

本发明涉及电解电容器驱动用高分子电解质复合体和用它制造的电解电容器，及其制造方法，该电解质是离子传导型的。

技术背景

10 电解电容器具有是由阴极，和由合成形成电介质氧化膜的阳极，夹持着的电解质的构成。电解质的类型，液体或固体时，有离子传导性型；为固体时，有电子传导性型。

液体时，离子传导性型是用电解液作电解质的。在电解液时，即使电介质氧化膜上产生很深的缺陷部分，也可以在阴阳极之间施加很高的修复电压，即可以施加以氧化膜的再形成为目的的高的合成电压，，据此，缺陷部分很容易得修复。所说的能施加高的修复电压，是说即使施加很高的电压，也不会产生火花，即高的火花电压。然而，为了将电解液保持在阴阳极之间，需要用电解液完全充满,并需要充分隔离阴极和阳极的隔离物。作为满足其条件的隔离材料，需要使用单位面积重量，即密度与厚度之积足够大的纸或无纺布。电解液具有比较高的离子传导度。电解液本身的电阻（ESR：等效直到电阻）比较小，由于单位面积重量大的隔离物，导致隔离物。电解液复合体的电阻增大。即，作为电解电容器的电阻损失中，由电解液造成的电阻损失比较小，由于隔离物，作为整体的电阻损失却变得很大。说起来是因为使用了液体，所以，就漏液、向设备的安装、加工性等方面仍存在不足之外。

25 因此，多年来一直研究电解液的固体化。在使用固体电解质型中，就不存在像使用液体时的短处。其中，固体时，电子传导怀型的一个实例，作为电解质，例如使用聚吡咯代替上述电解液，作为隔离物使用了聚丙烯或聚烯烯等多孔质树脂。由于使用了电子传导，所以其电阻很小，作为电解电容器，其特长是电阻损失小。然而，这种固体电子传导性型时，在电介质氧化膜上产生缺陷部分时，利用施加高修复电压也很难得到充分修复。这是因为，这种类型时，

30

即使使用比较低的修复电压也会产生火花。即，几乎不具有氧化膜修复功能。

另一方面，固体时，作为离子传导性型的，有无机系的和高分子系的。无机系的，虽然具有所谓离子传导率高的特长，但其不足之处是较重、缺乏柔软性，成形性差。

- 5 固体时,高分子系型的，即，离子传导性高分子，与无机系的电解质比较，尽管离子传导率极小，但很轻，就柔软性、成形性等机械性能方面都很优良，所以受到极大关注。作为以前提出的离子传导性高分子，例如报导有聚乙烯氧化物（PEO）和锂盐的复合体（离子传导率：在 $100^{\circ}\text{C} \sim 10^4\text{s/cm}$ ）{polymer,14,586,(1973)}、三醇型聚乙烯氧化物的二异氰酸酯交联聚合物-金属盐
- 10 复合体（离子传导率：在 $30^{\circ}\text{C} 10^5\text{s/cm}$ {特开昭62-48716号公报}、聚甲基丙烯酸低氧乙烯。甲基丙烯酸碱金属盐共聚物的对离子固定离子传导性高分子（离子传导率：在室温 10^7s/cm ）{polymer Reprints Japan,35,583,(1986)}、单官能和多官能丙烯酰基变性聚烷撑氧化物和碱金属和/或碱土类金属盐的混合物（离子传导率：在 $25^{\circ}\text{C} 10^3\text{s/cm}$ ）{特开平8-295711}等。实际上，作为适用于电解电容器的
- 15 离子传导性高分子实例，据报导，除了溶剂和电解质盐外，还由热变性高分子和/或纤维素衍生物形成，上述溶剂含有分子量在200以下的多元醇化合物，上述热变性高分子是含有蛋白质和/或 β -1, 3-葡聚糖的离子传导性高分子（离子传导率：在室温 10^3s/cm ）{特开平5-55-88公报}。

- 然而，这些离子传导性高分子中，有一种，室温下离子传导离很低，适用于
- 20 于电解电容器时，电阻损失很大，得不到理想的特性。而另一种，具有和电解液同等的离子传导离，但有时高分子耐热性很低。进而，由于使用金属盐，所以不足之处是在高温环境下产生短路，得不到理想的特性。。

发明内容

- 本发明的目的是为解决上述现有问题，而提供一种室温下离子传导率高、
- 25 耐热性也高、而且构成电解电容器时，不与铝等电极箔反应，成形性以及耐用性优良的电解电容器驱动用高分子电解质复合体。

本发明的另一目的是提供一种使用该高分子电解质复合体的电解电容器。

- 本发明的电解电容器驱动用高分子电解质复合体是具有电解质和含有丙烯酸系衍生物共聚物的丙烯酸系高分子的复合体。上述电解质是由极性溶剂和无机酸或有机酸或它们的盐任何一种以上的溶质所形成。上述共聚物是由第1单体
- 30

和第2单体形成的聚合物，而第1单体是由丙烯酸系衍生物末端具有羟基并具有1个聚合性不饱和双键的单官能单体组中至少1种形成，第2单体是由丙烯酸系衍生物具有数个聚合性不饱和双键的多官能单体组中至少1种形成。作为丙烯酸系衍生物末端的羟基，并不仅是狭义的羟基，而是包括羟基、磷酸基、二羟基等末端上具有的羟基。

上述丙烯酸系衍生物的共聚物，在构成共聚物基质时，最好使上述电解质进入到共聚物基质中。

上述丙烯酸系衍生物的共聚物，最好含有聚氧烷撑基。

上述溶质最好不含有作阳离子的金属盐（free of metal salts as cations）。上述溶质最好具有从上述无机酸和上述有机酸的铵盐、胺盐和脒盐中至少选出的1种盐。

上述单官能单体组最好由下述式（1）～式（4）表示的丙烯酸系衍生物构成，上述多官能单体组最好由下述式（5）～式（16）表示的丙烯酸系衍生物构成。

上述第1单体和第2单体的重量比最好为100：3～3：100的范围。

上述溶质和上述丙烯酸系衍生物的共聚物的合计重量中，该共聚物的含有量最好为5～50wt%的范围。

本发明的电解电容器具有阳极箔、阴极箔、和夹在上述阳极箔和阴极箔之间的含有电解电容器驱动用高分子电解质复合体的隔离物。上述电解电容器驱动用高分子电解质复合体，具有电解质和含有丙烯酸系衍生物共聚物的丙烯酸系高分子。上述电解质具有极性溶性剂和由无机酸或有机酸或它们的盐中至少1种形成的溶质。上述共聚物的构成是由第1单体和第2单体形成的聚合物，第1单体是由丙烯酸系衍生物末端具有羟基并具有1个聚合性不饱和双键的单官能单体中至少1个形成，而第2单体是由丙烯酸系衍生物具有数个聚合性不饱和双键的多官能单体组中至少1个形成。

上述电解电容器中，上述隔离物的单位面积重量最好为0.01～55g/m²。

上述隔离物最好是多孔质树脂膜或无纺布。

进而，上述隔离物的孔隙率最好为10～90%。

本发明电解电容器的制造方法包括以下工序，即，形成具有阳极箔、阴极箔和其间夹持隔离物的电容器前驱体的形成工序、向上述电容器前驱体内浸泡高

分子电解质复合体原液，制作电解电容器原件的制作工序、和使上述电解电容器原件中的上述高分子电解质复合体原液进行硬化的硬化工序。上述高分子电解质复合体原液是具有如下成分的混合液，即，具有极性溶剂和由无机酸或有机酸或其盐中至少1种形成溶质的电解质溶液、由丙烯酸衍生物末端具有羟基并具有1
5 个聚合性不饱和双键的单官能单体组中至少1种形成的第1单体、和丙烯酸系衍生物具有数个聚合性不饱和双键的多官单体组中至少1种形成的第2单体。根据上述硬化工序，其构成是将上述第1单体和上述第2单体进行共聚，形成共聚基质，同时使上述电解质溶液进入到上述共聚物基质中，形成凝胶状的电解电容器驱动用电解质。

10 附图的简要描述

图1是根据本发明实施形态的电解电容器主要构成元件的斜视图。

图2是根据本发明一实施例和一比较例，示出使用电解电容器驱动用高分子电解质复合体时修复电极箔的合成能力差异图。

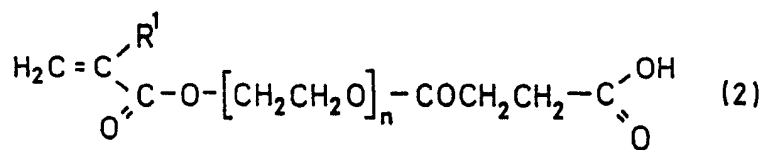
发明的详细描述

15 以下，虽然对本发明的实施形态用附图作了说明，同时用实施例作了更具体的说明，但本发明并不仅限于这些说明的内容。

图1是根据本发明一实施形态，示出了电解电容器主要构成元件的斜视图。如图1所示，电容器元件的基本构成是，例如，用作为阳极的由铝形成阳极箔1，和同样例如作为阴极的由铝形成的阴极箔2，夹持着含有下述高分子电解质复合体的隔离物3a、3b并对向卷绕而成，阳极箔1和阴极箔2分别与引出导线4a、4b
20 连接。

对这种电容器元件的制造方法作具体说明。首先，在对向的阳极箔1和阴极箔2之间夹持隔离物3a、3b，将其卷绕形成电容器前躯体。向这种电容器前躯体中，浸泡具有下述电解质溶液和液状高分子材料的高分子电解质复合体用原液，
25 制作成电解电容器原件。随后，没有图示，例如，将上述电解电容器原件封装到铝制壳体内，随后，用橡胶或酚醛树脂等密封材料，将上述壳体密封。在该密封工序前后，通过加热等方式，使上述高分子电解质复合体用原液硬化。通过这些工序可制造出作为本发明实施形态的电解电容器。

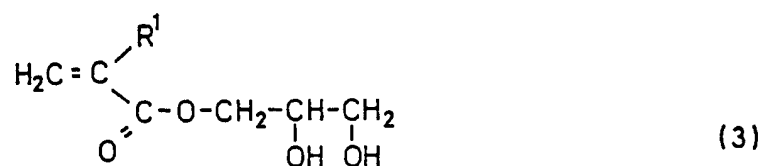
上述电解电容器驱动用高分子电解质复合体原液是电解质溶液和下述液状
30 高分子材料的混合液。通过上述硬化工序，使上述高分子材料硬化，形成高分子



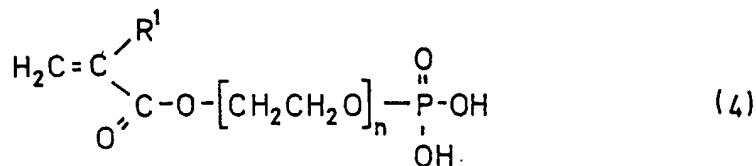
R¹: H或1-5个碳原子的烷基

n: 2个碳原子的氧烷撑基平均加成摩尔数为1~200

5



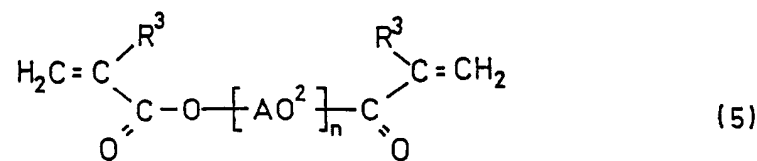
R¹: H或1-5个碳原子的烷基



10

R¹: H或1-5个碳原子的烷基

n: 2个碳原子的氧烷撑基平均加成摩尔数为1~200



15

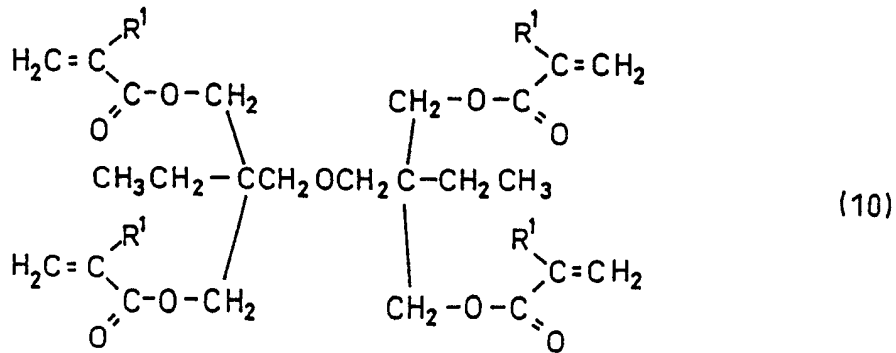
R³: H或1-5个碳原子的烷基

AO²: 2~4个碳原子的氧烷撑基

n: 2~4个碳原子的氧烷撑基平均加成摩尔数为1~200

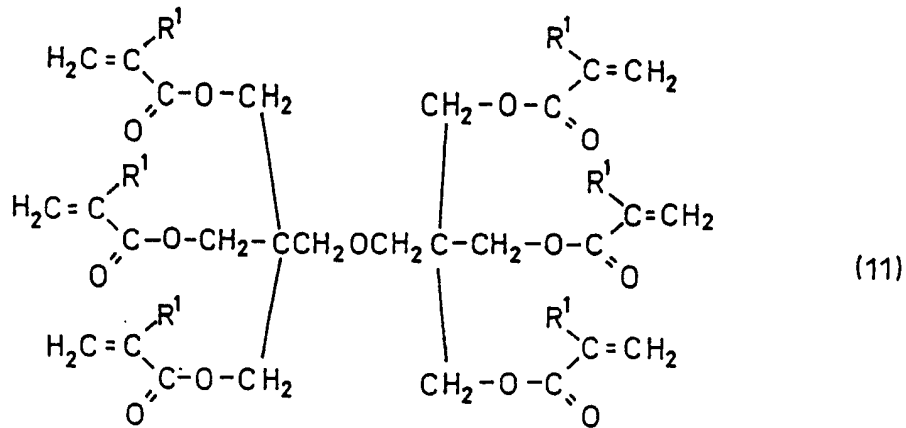
20

R¹: H或1-5个碳原子的烷基

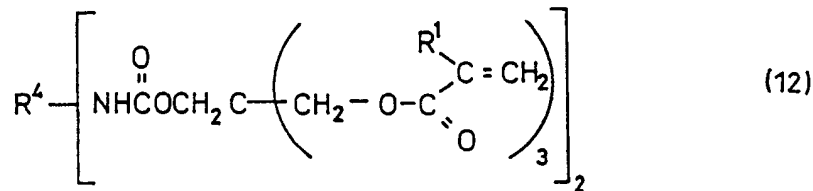


R¹: H或1-5个碳原子的烷基

5

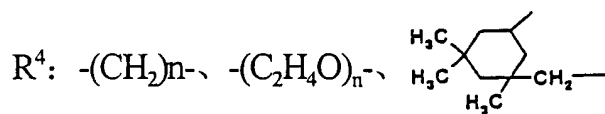


R¹: H或1-5个碳原子的烷基

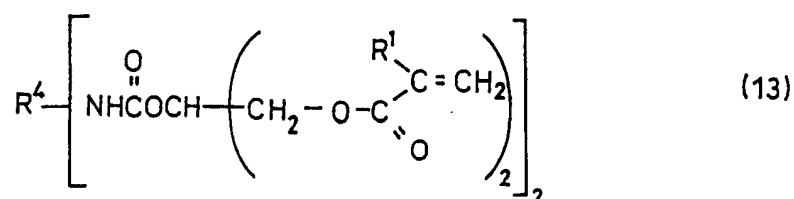


10

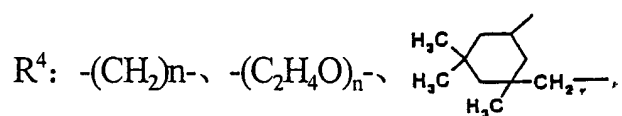
R¹: H或1-5个碳原子的烷基



n: 为1~9的自然数

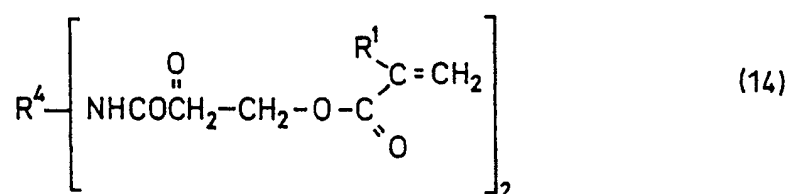


R¹: H或1-5个碳原子的烷基

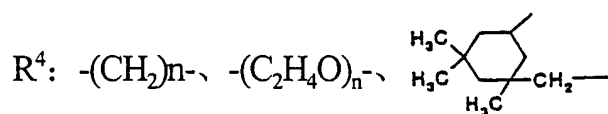


n: 为1-9的自然数

5

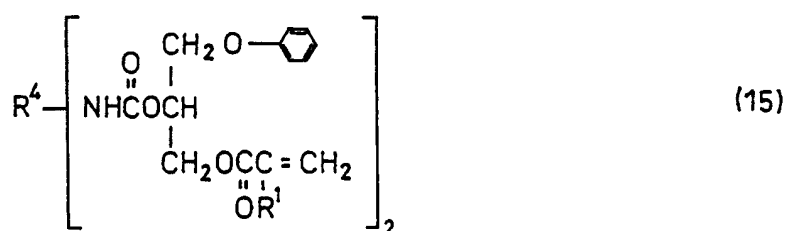


R¹: H或1-5个碳原子的烷基

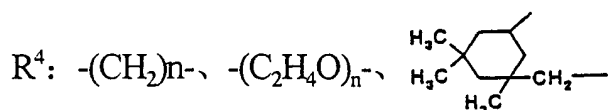


n: 为1~9的自然数

10



R¹: H或1-5个碳原子的烷基



15

n: 为1~9的自然数

更高的离子传导率，而且，由于维持了共聚基质物理极间的距离，适用于电解电容器时，显示出难以短路的优良特性。

在式1)和式(5)表示的结构中，AO是2-4个碳原子的氧烷撑基。作为2-4个碳原子的氧烷撑基，可使用氧乙撑基（以下称EO）、氧丙撑基（以下称PO）、氧丁撑基（以下称BO）、氧四甲撑基（以下称TMO）等。聚氧烷撑基也可以是这些氧烷撑基中1种的单独聚合或2种以上的共聚物，也可以以交联物形成聚氧烷撑基的的基质。其中，其中，从使更多的电解液成分进入到该基质中考虑，最好根据所用的电解液成分中的极性溶剂或溶质的种类，选择聚合对象的氧烷撑基，以提高该电解液成分和该基质的亲合性。

10 含有2种以上氧烷撑基的聚氧烷撑基，可以是以块状进行加成的，也可以是以无规则状加成的，对此没有特殊限定。

在共聚基质中含有溶入了无机酸或有机酸或其盐中任何1种以上溶质的极性溶剂的驱动用电解质状态，基本上形成实质的凝胶状。此处所说的实质凝胶状是说至少有相当部分形成凝胶的意思，一部分也可以形成固体或高粘性液体等状态，并不仅限于全部都形成凝胶状。

15 即，在本实施形态中，实质的凝胶状电解质，基本上是由高分子，即共聚基质保持的。因此，制作电解电容器时使用的隔离物，没有必要具有直接保持电解液等自身没有保持功能的电解质的功能。因此，对隔离物要求的功能，基本上是隔离阳极和阴极的功能。即，作为隔离物的材料，没有必要限定在以前为保持电解液而通常使用纸或无纺布，即可以使用单位面积重量小的，即电阻小的材料。因此，本实施形态的高分子电解质复合体-隔离物的构成，若只考虑电解质的电阻，在以前的电解液-隔离物构成中的电解液一方，离子传导性很高，电阻很低，若包括隔离物一起考虑，作为整体的电阻可很小。进而，与以前的聚吡咯等固体电解质比较时，由于电解质是实质的凝胶状，所以，为了修复阳

20 极氧化膜，可施加比以前固体电解质时高的加成电压。

作为上述极性溶剂，可以使用乙烯乙二醇、丙烯乙二醇、1,4-丁二醇、甘油、水、聚氧烷撑多元醇类、酰胺类、醇类、醚类、腈类、呋喃类、环丁砜类、碳酸酯类、内酯类、咪唑烷酮类、吡咯烷酮类中的1种或2种以上并用的极性溶剂。

30 以下记载了上述类溶剂中的具体实例。

作为聚氧烷撑多元醇类，有分子量200以下的聚乙烯氧化物、聚丙烯氧化物、聚氧乙烯·氧丙烯乙二醇，以及这些中2种以上并用等。

作为酰胺类，有N-甲基甲酰胺、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。

5 作为醇类，有甲醇、乙醇等。

作为醚类，有甲缩醛、1，2-二甲氧乙烷、1-乙氧-2-甲氧乙烷、1，2-二乙氧乙烷等。

作为腈类，有乙腈、3-甲氧丙腈等。

作为呋喃类，有2，5-二甲氧四氢呋喃等。

10 作为环丁砜类，有环丁砜、3-甲基环丁砜、2，4-二甲基环丁砜等。

作为碳酸酯类，有丙烯碳酸酯、乙烯碳酸酯、二乙基碳酸酯、苯乙烯碳酸酯、二甲基碳酸酯、或甲基乙基碳酸酯等。

作为内酯类，有 γ -内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、3-甲基-1，3-噁二嗪-2-酮-3-噁二嗪-2-酮等。

15 作为咪唑烷酮类，有1，3-二甲基-2-咪唑烷酮等。

上述极性溶剂中，最好是乙烯乙二醇、丙烯乙二醇、二乙烯乙二醇、水、内酯溶剂、醇溶剂、碳酸酯溶剂、醚溶剂、腈溶剂和呋喃溶剂。

作为上述无机酸和有机酸，可使用聚羧酸类（2-4价）、单羧酸类、硼酸、磷酸、硅钨酸、硅钼酸、磷钨酸、磷钼酸等。

20 其中，作为聚羧酸类，可使用脂肪族聚羧酸类、芳香族聚羧酸类、脂环式聚羧酸类、这些聚羧酸类的烷基（1-3个碳原子）或硝基置换体，例如，甲基马来酸、二甲基马来酸、硝基酞酸（3-硝基酞酸、4-硝基酞酸），还可使用硫代丙酸等含硫的聚羧酸类。

25 作为上述脂肪族聚羧酸糊可使用：饱和聚羧酸、例如，草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、乙二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,6-癸二羧酸、5,6-癸二羧酸、1，7-辛二羧酸、7-甲基-7-甲氧-羰基-1,9-癸二羧酸、7,9-二甲基-7，9-二甲氧羰基-1，11-十二烷基二羧酸、7，8-二甲基-7，8-二甲氧羰基-1，14-十四烷基二羧酸；不饱和聚羧酸，例如，马来酸、富马酸、衣康酸。

30 作为上述芳香族聚羧酸类，例如可使用酞酸、异酞酸、对酞酸、偏苯三酸、苯均四酸。

作为上述脂环式聚羧酸类,例如可使用四氢酞酸(环乙烷-1,2-二羧酸等)、六氢酞酸。

作为上述一元单羧酸类,可使用脂肪族一元羧酯类(1-30碳原子)、芳香族一元羧酸类、羟酸类。

- 5 作为上述脂肪族一元羧酸可使用:饱和一元羧酸、例如,蚁酸、醋酸、丙酸、酪酸、异酪酸、吉草酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、月桂酸、肉豆 酸、硬脂酸、山 酸、消旋苹果酸、酒石酸;不饱和单羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸。

- 10 作为上述芳香族单羧酸,例如可使用安息香酸、O-硝基安息香酸、P-硝基安息香酸、桂皮酸、萘甲酸。

作为上述芳香族一元羧酸类,可以使用例如安息香酸、O-硝基安息香酸、P硝基安息香酸、内桂酸、油酸。

作为上述氧羧酸类,例如可使用水杨酸、扁桃酸、间苯二酚酸等。

- 15 作为上述无机酸或有机酸的盐,适宜的有铵盐、胺盐或脒盐。作为构成胺盐的胺,可使用一级胺(甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、乙二胺等)、二级胺(二甲胺、二乙胺、二丙胺、甲基乙胺、二苯胺、二乙醇胺等)、三级胺(三甲胺、三乙胺、三丙胺、三苯胺、三乙醇胺等)、四级胺(四甲胺、四乙胺、四丙胺等)。作为脒盐,可使用具有烷基置换脒基的化合物和该化合物的4级化物。例如,用1-11个碳原子的烷基或芳烷基四级化的咪唑化合物、苯咪唑化合物、脂环式脒化
- 20 合物。

- 具体讲,作为具有烷基置换脒基的化合物的四级化物,有1-甲基1, 8-二偶氮二环[5, 4, 0]十一碳烯-7、1-甲基-1, 5-二偶氮二环[4, 3, 0]壬烷-5、1, 2, 3-三甲基咪唑啉、1, 2, 3, 4-四甲基咪唑啉、1,2-二甲基—3-乙基-咪唑啉、1, 3, 4-三甲基-2-乙基咪唑啉、1, 3-二甲基-2-庚基咪唑啉、1, 3-二甲基-2-(3' 庚基)咪唑啉、1, 3-二甲基-2-十二烷基咪唑啉、1, 2, 3-三甲基-1, 4, 5, 6-四氢嘧啶、1, 3-二甲基咪唑啉、1-甲基-3-乙基咪唑啉、1, 3-二甲苯咪唑啉等,可从这些中选出1种以上使用。这些材料中,作为阳离子,由于不使用金属盐,应用于电解电容器时,既提高了耐短路性,即,难以引起短路,同时又能获得引出高离子传导率的作用和效果。

- 30 关于上述第1单体和第2单体的混合比,比重量比,好的为100:3~3:100。当

超过该重量比的上限、下限时，难以形成共聚基质。最好是100: 10~10:100。由此能更稳定地维持基质的骨架，并能获得有效引出该效果的作用和效果。

在将上述溶质和上述丙烯酸系衍生物的共聚物合在一起的重量中，上述丙烯酸系衍生物的共聚物含量最好为5~50wt%。该共聚物的含量少于5wt%时，不能形成交联物基质，更不能硬化。含量超过50wt%以上时，由于进入基质中的电解液绝对量减少，所以离子传导率大幅度降低，不能引出足够的特性。

根据上述的本实施形态，将高分子电解质复合体作为电解电容器驱动用要素含有的隔离物，夹持在阳极箔和阴极箔之间制成的电解电容器，即使在高温环境下，也能长时间维持稳定的性能。该高分子电解质复合体，例如，不与铝或碳的电极箔反应，所以能提供成形性和耐用性优良的电容器。

根据本实施形态的电解电容器中，上述隔离物的单位面积重量最好为0.01~5g/m²。在以前的电解液或离子传导性高分子中，使用这些单位面积重量低的隔离物时，引起短路，不能保持稳定的特性，与其相反，在使用本实施形态的电解电容器驱动用高分子电解质复合体时，由于高分子基质以网眼状遍布在隔离物中，从物理角度能保持电容器中电极之间的距离，所以提高了耐压的稳定性，在以前不能适用的中高压电容器中也可以使用单位面积重量低的隔离物，并能引出良好的特性。

作为可用作隔离物材料的实例，有马尼拉纸、牛皮纸、Hemp、无纺布、及它们的混合材料。最好的隔离物是多孔性树脂膜和无纺布。这是因为易于控制孔隙率。

上述隔离物的孔隙率最好为10~90%，作为隔离物的材料使用多孔质树脂薄膜或无纺布时，其效果相当显著。即，在以前的电解液或离子传导性高分子中，在10~90%的范围内，根据多孔质树脂薄膜或无纺布的种类会引起短路，与其相反，在使用本实施形态的电容器驱动用高分子电解质复合体时，高分子基质以网眼状遍布在多孔质树脂薄膜或无纺布中。其中含有溶入溶质的极性溶剂凝胶，所以从物理角度能保持电解电容器的电极间距。因此能稳定地保持耐压，并能引出良好的特性。

通过使用这些材料，在电容器内隔离物占据电阻的部分可大大降低，低ESR（等效直列电阻）化、低阻抗化的效果很大。

作为上述多孔质树脂薄膜或无纺布，可使用聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、氟

- 树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、苯乙烯树脂、聚乙烯对酞酸酯树脂、氯乙烯树脂、乙烯卡唑树脂、氯乙烯叉树脂、醋酸乙烯树脂、甲基丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚缩醛树脂、纤维素树脂、酚醛树脂、尿素树脂、密胺树脂、二氨基三嗪树脂、苯胺树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、烯丙树脂、
- 5 二甲苯树脂、硅树脂、呋喃树脂等。

以下利用实施例更具体地说明本实施形态，同时为了比较，也列举一些比较例作具体说明。

实施例

以下对具体的实施例作详细说明。

10 实施例组I

[I-1, 实施例1~17的电解质组成及其特性]

作为根据本实施形态的实施例，有17种高分子电解质复合体的样品，作为比较例有2种固体电解质的样品比较例1和2，合计制作19种电解质的样品。它们的构成材料和特性测定结果示于表1。作为式(1)和式(5)的丙烯酸系衍生物

15 也有各种结构时，它们的实例示于表2和表3。作为实施例，使用了它们的实例中所规定的，如表1所示。

实施例1~17和比较例1和2的各电解质样品，制作如下。

首先，对实施例1进行说明，准备表1中实施例1构成材料栏示出的4种材料。即，作为极性溶剂的乙烯乙二醇、作为溶质的安息香酸氨、作为第1单体的

20 式(1)化合物(表2中No.1的)和第2单体的式(5)化合物(表3中No.11的)。将这4种材料以表1所示配合物比进行混合，制成电解质样品原液。将20g该电解质样品原液装入壳体内，盖好盖后，在规定的温度和时间进行加热硬化，制成实施例1的电解质样品。将加热硬化后电解质样品中的水分调整为2wt%。对这样制作的实施例1电解质样品，用阻抗测量仪测定离子传导率。其测定结果，

25 离子传导率为2.2ms/cm。

进而对实施例1的电解质样品，按如下测定火花发生电压。即，首先，以上述相同方法制作规定量的电解质样品原液，装入密封瓶内。在该电解质样品原液中，浸泡2cm×5cm对的规定厚度的铝阳极箔和铝阴极箔，并保持1cm间距，在固定两电极箔的状态下，密封上述密封瓶。将该密封瓶在规定的温度和时间

30 内进行加热，使所述电解质样品原液硬化。在此状态下，在两电极箔之间施加

电压,通过慢慢提高该电压,测定产生火花时的电压,即,两电极间开始产生火花时的电压。制作上述阳极箔是在酸性水溶液中对铝箔实施腐蚀处理后,施加规定的电压,在硼酸水溶液中进行阳极氧化,在正反两面上形成规定厚度的愧疚化铝电介质膜。其测定结果,火花产生电压为580V。

- 5 以和上述实施例2电解质样品制作方法相同的方法,制作实施例2~17和比较例1和2的电解质样品。即,以和上述相同的方法,将20g具有表1组成的各电解质样品原液进行加热硬化,制成电解质样品,同时将加热硬化后各电解质样品中的水分调整为2wt%。以和上述相同的方法测定这些电解质样品的离子传导率,测定结果示于表1。使用和上述相同的密封瓶的火花产生电压测定方法
- 10 ,对实施例2~17和比较例1和2的电解质样品测定火花产生电压,这些火花产生电压的测定结果示于表1。

由表1所示结果可知,与比较例1和2比较,实施例1~17的电解质样品,虽然离子传导率多少有所降低,但提高了火花产生电压。即,认为难以短路,获得改善短路性的效果。

- 15 以下以实施例1为基准,研究第1单体和第2单体的重量比对共聚物基质的形成、离子传导率、火花电压的影响。用和实施例1电解质样品制作方法的的制作方法,制作8个电解质样品,如表4所示,使第1单体和第2单体的重量比在100:1~1:100范围内变动(用将多的一方取为100重量份的重量比)。对于这些电解质样品,测定是否形成基质,和表1的情况一样,测定离子传导率和火花电
- 20 压。其结果示于表4。实施例1的情况是表1所示的各重量%的8wt%和2wt%的比,即8:2,用将多的一方取为100重量份的重量比换算时,为100:25。

从表4可知,第1单体和第2单体的重量比,在低于100:3,或超过3:100的范围内,不能形成基质,以及综合评价离子传导率和火花电压时,在重量比100:3~3:100中,更好是100:10~10:100的范围。

- 25 [I-2,使用了上述实施例中电解质的电解电容器特性]

表5中的实施例编号,使用了表1中所示电解质中相同的编号,对每种电解质准备20个铝电解电容器样品,测定初期特性,同时进行寿命试验。

- 以使用实施例1电解质的情况为例,以下对该电解电容器样品的制作方法进行说明。首先,以和[I-1]中说明的相同方法,根据实施例1首先准备电解质样
- 30 品原注。

另一方面,准备100 μm 厚的铝箔,在酸性水溶液中实施腐蚀处理后,在施加600V的电压下,于硼酸水溶液中进行阳极氧化,在该铝箔的正反两面上形成氧化铝的电介质氧化膜。通过此工序形成具有规定厚度电介质膜的阳极箔。在如此制作的阳极箔和22 μm 厚的铝制阴极箔之间,夹持作为隔离物的60 μm 厚的牛皮纸(单位面积重量35g/m²),使两电极箔相对卷绕规定卷数,同时使导线分别与上述阳极箔和阴极箔进行电连接。如此制成电容器前躯体。

向该电解电容器前躯体中浸泡规定量的上述准备的电解质样品原液,制成电解电容器原件。将该原件装入规定的铝制壳体内,用封口构件密封住该壳体。随后,将具有该原件的壳体进行加热,使原件内部的电解质原液硬化。以此制作方法,根据实施例1制作20个电解电容器样品。制作这些样品时,调整上述箔-隔离物的卷绕圈数使所有20个的定都额为400WV 470 μF 。使这些样品在施加425V的电压下老化1小时。

根据上述实施例1以和电解电容器样品制作方法相同的方法,制作实施例4、5、7、8、9、12、14、15和比较例1和2的电解质样品,即,以和[I-1]中说明相同的方法,首先准备具有表1各实施例组成的各电解质样品原液,用时以在该[I-2]开头中说明相同的方法,根据各实施例和比较例分别制作20个电解电容器样品。

对如此制作的电解电容器样品,测定它们的初期特性,和利用105 $^{\circ}\text{C}$ 波动负载试验在5000小时时刻的特性。作为波动负载试验方法,是在DC电压上叠加上60Hz的波动电流,像形成定额电压那样设定上述DC电压,在规定的温度(此处为105 $^{\circ}\text{C}$)下研究特性变化的方法。这些用JIS(日本工业规格)C-5102中记载的测定方法进行测定,其测定结果示于表5。这些数值是20个样品的平均值。例如,根据实施例1制作的20个电解电容器,初期的 $\tan\delta$ (介电损失)为4.6%、IC(漏电流)为20 μA 、105 $^{\circ}\text{C}$ 波动负载试验5000小时时, ΔC (容量变化率)为-0.6%、 $\tan\delta$ 为6.8%、LC为11 μA 、20个样品没有一个有外观异常现象。

从表5所示结果可知,对于比较例1和2中各20个样品,在老化中产生短路,不能制作出正常的电解电容器,与其相反,实施例1和实施例4、5、7、8、9、12、14、15的电解电容器,初期特性稳定,105 $^{\circ}\text{C}$ 下波动负载试验5000小时后,也不产生短路、和开阀等不良现象。由此判断含有由本实施形态的丙烯酸系衍生物形成共聚物基质的电解电容器驱动用高分子电解质复合体具有很大的耐热

性效果。

实施例组II

[II-1, 实施例18-30的电解质组成及其特性]

作为根据本实施形态的实施例，制作13种高分子电解质复合体样品，作为
5 比较例，制作固体电解质样品（比较例3）和电解液样品（比较例4和5），合计
制作16种电解质样品。这些的组成和特性测定结果示于表6。和上述[I-1]的情况
一样，作为式（1）和式（5）的丙烯酸系衍生物实例，表2和表3中所示中用作
本[II-2]中的一部分实施例示于表6。

实施例18~30和比较例3、4和5的各电解质样品，和以上[I-1]说明的相同，
10 将表6中各实施例组成栏中所示的材料，以表6中所示配合比进行混合，准备电
解质样品原液，将这种电解质样品原液20 g装入壳体内，封好盖后，在规定的
温度和时间硬化，制成各电解质样品。对于实施例18~25和比较例3，和[I-1]
的情况一样，将加热硬化后各电解质样品中的水分调整为2wt%。另一方面，关
于含有硼酸系材料的实施例26~30和比较例4和5，将各电解质样品中的水分调整
15 到25wt%。

用阻抗测量仪测定如此制作的16个电解质样品的离子传导率。使用和实施
例组I中相同密闭瓶的火花产生电压测定方法，测定该16个电解质样品的火花产
生电位，它们的特性测定结果示于表6。例如，实施例18的电解质样品，离子传
导率为1.2ms/cm，火花产生电压为550V。

20 从表6所示结果可知，与比较例3、4和5比较，实施例18~30的电解质样品
与使用相同溶剂和相同溶质的比较例相比，可大幅度提高火花产生电压。

[II-2, 使用上述实施例电解质的电解电容器特性]

表1和表6示出的电解质中，在表7和表8中使用了相同的实施例编号，对每
种电解质准备20个铝电解电容器样品，测定初期特性，并进行寿命试验。

25 其中，关于表7所示各电解电容器样品的制作方法，使用的电解质构成材
料是与表1和表7中实施例编号相同的表6中实施例编号的，作为隔离物，使用马
尼拉纸，而且改变其单位面积重量，进而将阳极氧化的600V施加电压变成300V
，与其相对应，将各电解电容器样品的定额，从400WV，470 μ F变成160WV、
330 μ F。除此之外，以和上述[I-2]中记载的相同制作方法进行制作。此处所说
30 的单位面积重量是密度和厚度之乘积。

关于表8中所示各电解电容器样品的制作方法，使用的电解质构成材料是和代替表1中的表8中实施例编号相同的表6中实施例编号的，作为隔离物，取代牛皮纸，使用40 μ m厚、孔隙率和种类不同的多孔质树脂薄膜，将各电解电容器样品的定额400WV，470 μ F变成400WV，330 μ F，除此之外，以和上述[I-2] 5 中记载的相同方法进行制作。此处所说的孔隙率是 $[1 - (\text{隔离物的密度} / \text{该隔离物材料的真空度})] \times 100 (\%)$ 的值，将此值作为隔离物的孔隙率。

关于如此制作的电解电容器样品，测定它们的初期特性、和根据DC负载试验5000小时时的特性。表7情况的DC负载试验设定在125℃的温度下，表8情况的DC负载试验设定在95℃的温度下，以和上述105℃的DC负载试验相同的方法，利用施加DC电压实施负荷试验。此处，和105℃的情况不同，在DC电压上不叠加波动电流。这些特性，根据JIS-C-5102的测定方法进行测定。其测定结果分别示于表7和表8。这些数值是20个样品的平均值。如表7所示，例如，根据实施例18，使用了单位面积重量为12.0g/m²，密度为0.3g/cm²的隔离物的20个电解电容器的情况，初期的tan δ（介电损失）为2.9%，LC（漏电流）为30 μ A， 15 125℃下DC负载试验5000小时时，ΔC（容量变化率）为00.8%，tan δ为6.1%，LC为13 μ A，20个样品没有一个样品有外观异常现象。

如表8所示，例如，根据实施例26，使用了孔隙率40%聚乙烯树脂薄膜隔离物的20个电解电容器样品的情况，初期的tan δ（介电损失）为24.1%，LC（漏电流）为24 μ A，95℃下DC负载试验5000小时时，ΔC（容量变化率）为0.5% 20 ，tan δ为6.7%，LC为9 μ A，20个样品没有一个样品有外观异常现象。

由表7和表8的结果可知，本实施形态的实施例18~30的铝电解电容器，与各比较例相比，电解电容器驱动用电解质的电特性一样，但在高温下的DC负载试验中，使用了单位面积重量小的隔离物的比较例3和使用了孔隙率25%我孔质树脂隔离物的比较例4，都产生了短路，与其相反，本实施形态的各实施例样品都非常稳定，但确实存在着差异。 25

使用了孔隙率25%的牛皮纸制隔离物的比较例没有发生短路，负载试验前后的特性变化率却显著增大，与其相反，本实施形态的各实施例，试验后仍保持着稳定的特性。

从表7可知，隔离物的单位面积重量为0.01~55g/m²时，各特性呈现出很好的数值，低于0.01g/m²或超过55g/m²时，电解电容器样品产生短时，或者tan δ数 30

值变得过大。

从表8可知，使用了多孔树脂薄膜的隔离物的孔隙率为10~90%时，各特性呈现出很好的数值，但低于10%或超过90%时，电解电容器发生短路，或者， $\tan \delta$ 数值变得过大。此处，作为具体的样品虽然没有示出，但用无纺布代替多孔
5 质树脂薄膜时，可以确认和多孔质树脂薄膜一样，孔隙率为10~90%时，各特性也能呈现出好的数值。

由这些结果可知，至少具有1种在以式(1)~式(4)表示的丙烯酸系衍生物末端带有轻基化合物的第1单体，和至少具有1种以式(5)~式(16)表示丙烯酸系衍生物化合物的第2单体，含有由以上两种单体共聚物基质的驱动用电解
10 质，与以前的电解液相比，降低了离子传导率，由于使用单位面积重量低的隔离物和多孔质树脂隔离物，仍能充分降低 $\tan \delta$ -ESR和阻抗。

用本实施形态的驱动用电解质(表5的实施例1、实施例4和实施例5，及表7的实施例18)和比较例(比较例4)的电解电容器样品，向电极箔的合成能力进行比较，为了比较合成能力，在各电解电容器的阴阳极之间施加恒电流为
15 2mA/10cm²的电压，此时，在合成作用进行期间，使阴阳极间的电压上升，提高该电压，直到该电介质膜能承受的电压，随后开始产生火花，电压开始不稳定，其结果示于图2。使用本实施形态的驱动用电解质时，与比较例相比，显示出具有100V以上高的合成能力。由此可知，即使在高温环境下，仍能获得提高耐
20 短路性。其结果，即使使用单位面积重量低的隔离物和多孔质树脂膜，仍能获得优良的耐用特性。

为了使表5、表7和表8所示效果更明确，对于表5的实施例1和实施例4、表7的实施例18、表8的实施例26(使用孔隙率40%聚乙烯树脂制隔离物)和比较例5的铝电解电容器样品，在上述试验结束后，进行分解，研究阴极箔的容量和外观，结果示于表9。

25 正如由表9所明确的那样，比较例5在试验后的阴极箔，初期容量比减少到1/2以下，而且表面变成黑色，与其相反，实施例1，4，18，26的阴极箔，几乎观察不到容量发生变化，也示见变色。

由以上可以确认本发明的电容器驱动用电解质具有电解质和含有丙烯酸系衍生物共聚物，即使在高温环境下仍具有能保护阴极箔表面的特性。上述电解
30 质具有极性溶剂、和由无机酸或有机酸或其盐中至少1种形成的溶质。上述共聚

物是由第1单体和第2单体的聚合物形成的共聚物基质。而第1单体是由丙烯酸系衍生物末端具有羟基并具有1个聚合性不饱和双键的单官能单体组中至少1种所形成。第2单体是由丙烯酸系衍生物具有数个聚合性不饱和双键的多官能单体组中至少1个所形成。从而能提供在高温具有长寿命稳定性的铝电解电容器。

- 5 虽然在上述实施例没有示出,但仍可以确认,即使在4~100WV的电解电容器中使用本实施形态的驱动用电解质,仍能获得同样的效果。

表1

	构成材料	组成 wt%	离子传导率 mS/cm	火花发生电压 (V)
实施例1	乙烯乙二醇 安息香酸氨 式(1),表2中-No.1 式(5),表3中-No.11	80 10 8 2	2.2	580
实施例2	乙烯乙二醇 安息香酸氨 式(1),表2中-No.1 式(5),表3中-No.11	80 10 8 2	2.1	480
实施例3	乙烯乙二醇 安息香酸氨 式(1),表2中-No.1 式(5),表3中-No.11	80 10 8 2	2.0	480
实施例4	乙烯乙二醇 壬二酸2氨 式(1),表2中-No.1 式(5),表3中-No.12 式(16), $R^1:-CH_3$, $n=1$	78 10 10 2 0.02	2.0	460
实施例5	乙烯乙二醇 马来酸2氨 式(2), $R^1:-CH_3$, $n=1$ 式(6), $R^3:-CH_3$	76 10 12 2	3.2	458
实施例6	乙烯乙二醇 四甲胺 式(2), $R^1:-CH_3$, $n=1$	76 10 12	3.6	300

	式 (6), R ³ -CH ₃	2		
实施例7	乙二醇 己二酸2氨 式 (3), R ¹ -CH ₃ 式 (5), 表3中-No.12	8 70 10 10 2	20	265
实施例8	乙二醇 己二酸2氨 式 (1), 表2中-No.9 式 (5), 表3中-No.13	70 10 15 5	3.1	420
实施例9	乙二醇 1, 7-辛烷二羧酸氨 式 (4), R ¹ -CH ₃ , n=2 式 (5), 表3中-No.12 式 (16), R ¹ -CH ₃ , n=1	66 10 22 2 0.01	2.4	465
实施例10	硫烷 1, 7-辛烷二羧酸氨 式 (4), R ¹ -CH ₃ , n=2 式 (5), 表3中-No.12 式 (16), R ¹ -CH ₃ , n=1	64 12 22 2 0.01	2.6	320
实施例11	硫烷 1, 7-辛烷二羧酸氨 式 (4), R ¹ -CH ₃ , n=2 式 (5), 表3中-No.12 式 (16), R ¹ -CH ₃ , n=2	66 10 22 2 0.01	2.5	420
实施例12	硫烷 1, 6-辛烷羧酸氨 式 (2), R ¹ -CH ₃ , n=1 式 (9), R ¹ -CH ₃	78 10 10 2	2.5	420
实施例13	硫烷 1, 6-辛烷羧酸氨 式 (2), R ¹ -CH ₃ , n=1 式 (15), R ¹ -CH ₃ R ¹ -CH ₄ , 0, n=2	78 10 12 1	2.3	430

实施例14	硫烷 安息香酸氨 式 (3), R ¹ :-CH ₃ 式 (10), R ¹ :-CH ₃	77 10 9 1	2.0	470
实施例15	硫烷 安息香酸氨 式 (1), 表2中-No.1 式 (14), R ¹ :-CH ₃ , R ⁴ (CH ₂) ₆ -	80 10 12 1	2.5	460
实施例16	硫烷 安息香酸氨 式 (1), 表2中-No.1 式 (11), R ¹ :-CH ₃	80 10 9 1	2.4	450
实施例17	硫烷 安息香酸氨 式 (1), 表2中-No.1 式 (12) R ¹ :-CH ₃ , n=2 R ⁴ :-CH ₄ , 0, n=2	80 10 9 1	2.1	450
比较例1	聚乙烯氧化物 钴酸锂	90 10	0.003	50
比较例2	乙烯乙二醇 壬二酸氨 烷基纤维素	75 10 15	2.3	100

表2 式(1)表示的化合物具体结构例

No.	R ¹	AO ¹	
		AO ¹ (加成mol数) 聚合状态	Mw (分子量)
1	CH ₃ -	EO(1.0) -	130
2	CH ₃ -	EO(2.0) -	174
3	CH ₃ -	EO(4.5) -	284
4	CH ₃ -	EO/PO(3.5/2.5) 无规	363
5	CH ₃ -	EO (8.0) -	420
6	CH ₃ -	EO/TMO(8.4/2.7) 无规	600
7	CH ₃ (CH ₂) ₂ -	EO/PO(14.8/6.0) 块状	1100
8	CH ₃ -	EO/PO(85.2/15.5) 无规	4700
9	CH ₃ -	EO (8.0) -	500

表3 式(5)表示的化合物具体结构例

No.	末端	AO ²	
	R ¹	AO ² (加成mol数) 聚合状态	Mw (分子量)
10	CH ¹ -	EO(2) -	242
11	CH ₃ -	EO(4) -	330
12	CH ₃ -	EO(9) -	466
13	C ₂ H ₇ -	EO/BO(51.1/10.4) 无规	3000
14	H-	EO/PO(14.6/6.0) 无规	1700
15	CH ₃ -	EO(13) -	726
16	C ₂ H ₅ -	EO/PO(14.8/6.0) 块状	1100

表4

第1单体: 第2单体 (重量比)	有无形成基质	离子传导率 (ms/cm)	火花发生电压 (V)
100:1	无	-	-
100:3	有	2.5	540
100:10	有	2.3	560
100:25 (实施例1)	有	2.2	580
100:50	有	2.1	580
50:100	有	2.0	580
10:100	有	1.9	590
3:100	有	1.6	590
1:100	无	-	-

表5

	初期特性		105°C波动负载5000小时			
	$\tan \delta$	(LC μ A)	$\Delta C(\%)$	$\tan \delta (\%)$	(LC μ A)	外观的状况
实施例1	4.6	20	-0.6	6.8	11	无
实施例4	4.6	21	-0.2	7.0	10	无
实施例5	4.5	25	-0.8	7.2	13	无
实施例7	4.5	22	-0.6	7.0	12	无
实施例8	4.6	25	-0.5	6.9	12	无
实施例9	4.7	17	-0.5	7.0	12	无
实施例12	4.6	19	-0.5	7.2	10	无
实施例14	4.6	22	-0.5	7.2	11	无
实施例15	4.5	21	-0.6	7.3	12	无
比较例1	20/20老化中短路					
比较例2	20/20老化中短路					

表6

	构成材料	组成 wt%	离子传导率 mS/cm	火花发生电压 (V)
实施例18	乙烯乙二醇 癸二酸氨 式(1), 表2中-No.3 式(5), 表3中-No.12	75 10 10 5	1.2	550
实施例19	丙烯酸碳酸酯 酞酸1, 2, 3, 4-四甲基咪唑啉 式(1), 表2中-No.4 式(4), R ¹ :-CH ₃ , n=1 式(5), 表3中-No.11	85 10 10 2 3	2.0	410
实施例20	丙烯酸碳酸酯 酞酸1, 2, 3, 4-四甲基咪唑啉 式(1), 表2中-No.4 式(4), R ¹ :-CH ₃ , n=1 式(5), 表3中-No.11	75 10 10 2 3	2.8	280
实施例21	γ-丁丙酯 1-甲基-3-乙基-咪唑啉 式(1), 表2中-No.4 式(4), R ¹ :-CH ₃ , n=1 式(5), 表3中-No.11	70 15 10 2 3	2.5	350
实施例22	γ-丁丙酯 马来酸氢单甲基三乙胺 式(5), 表2中-No.9 式(8), R ¹ :-CH ₃ , R ² :-CH ₃ , l=2, n=1 , m=2	75 10 10 5	2.4	405
实施例23	γ-丁丙酯 三甲胺 式(5), 表2中-No.3 式(8), R ¹ :-CH ₃ , R ² :-CH ₃ l=2, m=2, n=2	73 12 10 5	3.0	350
实施例24	乙烯乙二醇 酞酸氢单甲基三乙胺 式(2), R ¹ :-CH ₃ , n=1 式(7), R ¹ :-CH ₃ , R ² :-CH ₃ 式(5), 表3中-No.11 式(16), R ¹ :-CH ₃ , n=1	75 10 10 3 2 0.01	2.2	470

实施例25	乙烯乙二醇	70	2.8	320
	丙胺	15		
	式 (2), R ¹ :-CH ₃ , n=1	10		
	式 (7), R ¹ :-CH ₃ , R ² :-CH ₃	3		
	式 (5), 表3中-No.11	2		
	式 (16), R ¹ :-CH ₃ , n=1	0.01		
实施例26	乙烯乙二醇	69	0.5	530
	硼酸氨	20		
	式 (2), R ¹ :-CH ₃ , n=1	10		
	式 (11), R ¹ :-CH ₃	1		
实施例27	乙烯乙二醇	70	0.6	520
	硼酸氨	15		
	式 (1), 表2中-No.9	12		
	式 (8), R ¹ :-CH ₃ , R ² :-CH ₃ l=2, m=2, n=2	3		
实施例28	乙烯乙二醇	70	0.6	550
	硼酸氨	15		
	式 (3), R ¹ :-CH ₃ ,	12		
	式 (5), 表2中-No.15	3		
实施例29	乙烯乙二醇	60	0.6	540
	硼酸氨	25		
	式 (1), 表2中-No.3	13		
	式 (14), R ¹ :-CH ₃ , R ⁴ : -(CH ₂) ₆	2		
实施例30	乙烯乙二醇	71	0.6	550
	硼酸氨	15		
	式 (4) R ¹ :-CH ₃ , n=1	2		
	式 (1), 表2中-No.3	10		
	式 (13), R ¹ :-CH ₃ , R ⁴ : -(CH ₂) ₆	2		
比较例3	乙烯己二醇	70	0.8	450
	1, 7-辛烷二羧酸氨	10		
	β-1, 3-葡萄糖	10		
	烷基纤维素	10		
比较例4	乙烯己二醇	78	0.8	410
	硼酸氨	10		
	硼酸	7		
	聚乙烯乙二醇分子量: 1000	5		
比较例5	乙烯己二醇	75	0.9	500
	硼酸氨	15		
	聚乙烯乙二醇分子量: 1000	10		

表7 160WV330 μ F的电容器试验结果

	初期特性		隔离物单位面积重 (g/m ²)	125°CDC负荷5000小时后			
	tan δ (%)	Lc (μ A)		Δ C (%)	Tan δ (%)	LC (μ A)	备注
实施例4	20.0	30	70.0	-1.0	30.0	14	tan δ 过大
实施例4	10.0	30	55.0	-1.0	17.0	14	无外观异常
实施例4	4.5	35	30.0	-1.0	8.0	13	无外观异常
实施例18	2.9	30	12.0	-0.8	6.1	13	无外观异常
实施例19	3.1	31	3.0	-0.7	6.3	12	无外观异常
实施例22	2.9	30	1.5	-0.8	6.4	12	无外观异常
实施例24	2.1	29	0.1	-0.6	6.3	11	无外观异常
实施例4	1.9	28	0.01	-0.5	6.0	12	无外观异常
实施例4	1.5	29	0.005	全短路			
比较例3	8.0	30	32.5	全短路			

表8

	初期特性		隔离物单位面积重 (g/m ²)	125°CDC负荷5000小时后			
	tan δ (%)	Lc (μ A)		Δ C (%)	Tan δ (%)	LC (μ A)	备注
实施例26	20.0	24	聚乙烯树脂(5%)	-1.5	35.0	18	tan δ 过大
实施例26	18.0	23	聚乙烯树脂(10%)	-1.0	25.0	17	无外观异常
实施例26	4.1	24	聚乙烯树脂(40%)	-0.6	6.7	9	无外观异常
实施例26	4.5	25	聚乙烯树脂(50%)	-1.2	8.0	19	无外观异常
实施例26	3.2	22	聚乙烯树脂(70%)	-1.1	5.5	17	无外观异常
实施例26	2.9	25	聚乙烯树脂(90%)	-1.0	5.0	18	无外观异常
实施例26	2.2	24	聚乙烯树脂(95%)	全部短路			
实施例27	4.2	26	聚氨酯树脂(30%)	-0.5	6.9	10	无外观异常
实施例28	4.1	30	聚酯树脂(40%)	-0.5	7.1	9	无外观异常
实施例29	4.3	25	聚丙烯树脂(50%)	-0.5	7.1	10	无外观异常
实施例30	3.9	25	聚乙烯对酞酸树脂 (40%)	-0.5	7.2	9	无外观异常
比较例4	6.1	25	聚乙烯树脂(25%)	全部短路			
比较例5	8.1	22	牛皮纸(25%)	-3.8	20.2	11	无外观异常

表9 试验结束的阴极箔耐压和电容的评价

	初期电容比(初期1)	阴极箔外观
实施例1	0.93	无异常
实施例4	0.93	无异常
实施例18	0.92	无异常
实施例26	0.95	无异常
比较例5	0.48	变成黑色

- 5 正如以上所述, 本发明的电容器驱动用电解质, 其构成是具有电解质和含有丙烯酸系衍生物共聚物的丙烯酸系高分子, 该电解质具有极性溶剂和由无机

酸或有机酸或其盐中至少1种形成的溶质，该共聚物是由第1单体和第2单体的聚合物形成的共聚物基质，而该第1单体是由丙烯酸系衍生物末端具有羟基并具有1个聚合性不饱和双键的单官能单体组中至少1种所形成，而第2单体是由丙烯酸系衍生物具有数个聚合性不饱和双键的多官能单体组中至少1种所形成。通过如此上述构成，本发明与以前的驱动用电解液相比，就漏液和耐热性方面具有良好的特性，与以前的驱动用离子传导性高分子相比，由于不使用金属盐等，耐短路性呈现出大幅度提高，所以加大了其工业价值。

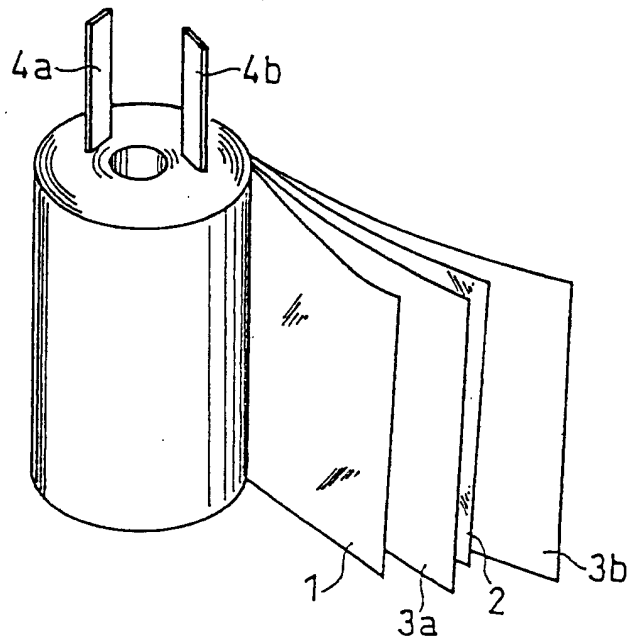


图 1

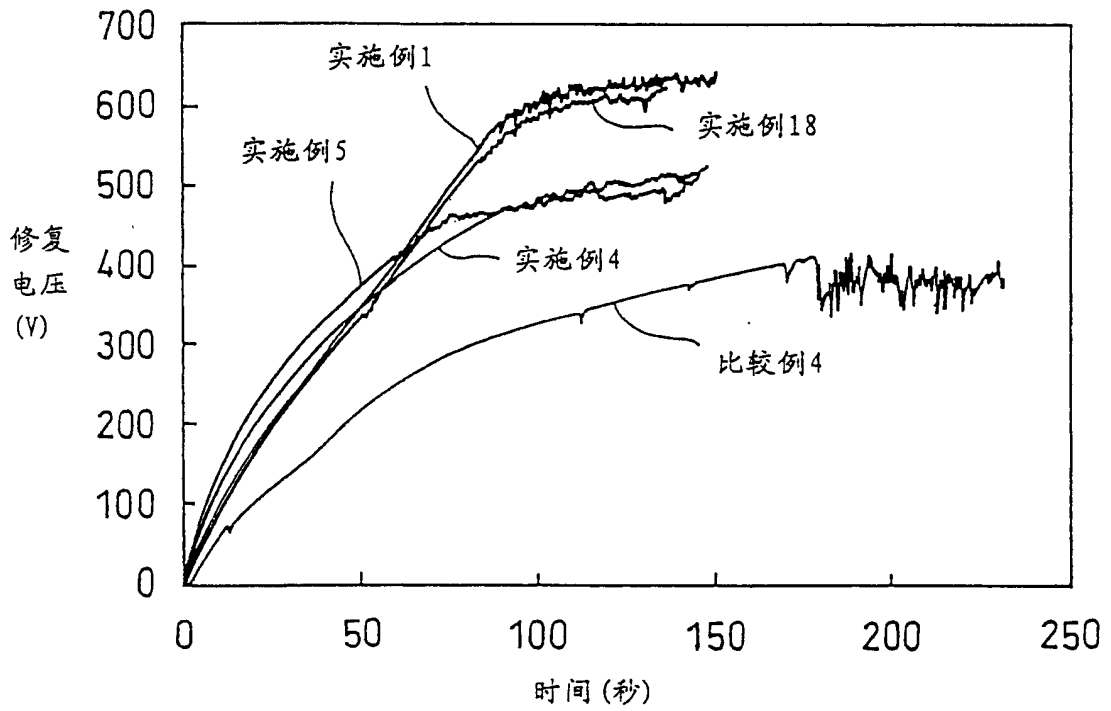


图 2