(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 4 月 22 日(22.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/044225 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/035 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005245

(22) 国際出願日: 2009 年 10 月 8 日(08.10.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-266183 2008 年 10 月 15 日(15.10.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村田晋一 (MURATA, Shin-ichi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 上田安宏 (UEDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 赤澤慶彦 (AKAZAWA, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 林博史 (HAYASHI, Hiroshi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１三洋化成工業株式会社知的所有権部 Kyoto (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ELECTROLYTE FOR ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITOR UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称 : アルミニウム電解コンデンサ用電解液およびそれを用いたアルミニウム電解コンデンサ

(57) **Abstract**: Provided is an electrolyte for an aluminum electrolytic capacitor, wherein the electrolyte has a high dielectric withstand voltage while maintaining specific conductance, and an aluminum electrolytic capacitor utilizing the same. The electrolyte for the aluminum electrolytic capacitor is formulated by dispersing microparticles (C), which contain an organic polymer (P) that contains hetero atoms, in a solution that is prepared by dissolving an electrolyte (A) in an organic solvent (B). Preferably, at least one anion group selected from a group comprising a carboxyl group, a sulfonic acid group, a sulfuric acid ester anion group, a mono (di)ester phosphate anion group, and a borate ester anion group is used as (P).

(57) 要約: 比電導度を維持しつつ、かつ電解液の耐電圧が高いアルミニウム電解コンデンサ用電解液、およびそれを用いたアルミニウム電解コンデンサを提供する。本発明はヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）を含有した微粒子（Ｃ）が、電解質（Ａ）を有機溶媒（Ｂ）に溶解させた溶液中に分散されてなるアルミニウム電解コンデンサ用電解液であり、（Ｐ）として、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステルアニオン基、リン酸モノ（ジ）エステルアニオン基及びホウ酸エステルアニオン基からなる群より選ばれる少なくとも１種のアニオン基を含有する有機高分子が好ましい。

WO 2010/044225 A1

明　細　書

発明の名称 ：

アルミニウム電解コンデンサ用電解液およびそれを用いたアルミニウム電解コンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム電解コンデンサ用電解液およびそれを用いたアルミニウム電解コンデンサに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、車載電装用電源やデジタル家電の使用電圧の上昇に伴い、高い比電導度を有し、かつ耐電圧が高い電解液が要望されてきている。しかしながら、一般的に、電解液の比電導度が高くなると電解コンデンサの耐電圧は低下する傾向にある。そこで、高い比電導度を有し、かつ高い耐電圧を有する電解コンデンサを得る試みとして、電解液に種々の無機酸化物コロイド粒子を添加して耐電圧を向上させることが検討されている。

[0003] 例えば、電解液にシリカコロイド粒子を添加することにより、電解液の高い比電導度を維持しつつ耐電圧を上昇させることが提案されている（特許文献１参照）。またシリカ以外にもアルミナ（特許文献２参照）、ジルコニア（特許文献３参照）、チタニア（特許文献４参照）、アルミノシリケート（特許文献５参照）、アルミノシリケート被覆シリカ（特許文献６参照）等を添加することも提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平１－２３２７１３号公報

特許文献2：特開平４－１４５６１２号公報

特許文献3：特開平４－１４５６１３号公報

特許文献4：特開平４－１４５６１６号公報

特許文献5：特開平６－２８３３８８号公報

特許文献6：特開平６－３４９６８４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、耐電圧は向上するものの、十分でないという課題があった。

本発明の課題は、高い比電導度を有し、かつ高い耐電圧を有するアルミニウム電解コンデンサ用電解液およびそれを用いたアルミニウム電解コンデンサを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）を含有した微粒子（Ｃ）が、電解質（Ａ）を有機溶媒（Ｂ）に溶解させた溶液中に分散されてなるアルミニウム電解コンデンサ用電解液である。

発明の効果

[0007] 本発明のアルミニウム電解コンデンサ用電解液は、高い比電導度を有し、かつ電解液の耐電圧が高い。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明のアルミニウム電解コンデンサ用電解液は、ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）を含有した微粒子（Ｃ）が、電解質（Ａ）を有機溶媒（Ｂ）に溶解させた溶液中に分散されてなることに特徴がある。微粒子（Ｃ）は溶液中に一部溶解していても構わない。

ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）とは、構成元素として炭素、水素以外の元素、例えば酸素、窒素、硫黄等の元素を含む有機高分子をいう。例えば、重縮合、重付加、付加縮合、および付加重合からなる群より選ばれる少なくとも１種の方法によりモノマーを重合して得られる高分子及び天然高分子が挙げられる。

[0009] 微粒子（Ｃ）が、電解質（Ａ）を有機溶媒（Ｂ）に溶解させた溶液中で溶解しにくく安定に存在するために、ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）と有機

溶剤（Ｂ）との溶解性パラメータ（以下、ＳＰ値と記載する。）の差の絶対値（ΔＳＰ値）が１．０～４．０であることが好ましく、１．２～３．４であることがさらに好ましい。

ＳＰ値はＦｅｄｏｒｓ法によって計算され、次式で表せる。

ＳＰ値（δ）＝（ΔＨ／Ｖ）$^{1/2}$

ただし、式中、ΔＨはモル蒸発熱（ｃａｌ）を、Ｖはモル体積（ｃｍ^3）を表す。

また、ΔＨ及びＶは、「ＰＯＬＹＭＥＲ ＥＮＧＩＮＥＥＲＩＮＧ ＡＮＤ ＦＥＢＲＵＡＲＹ，１９７４，Ｖｏｌ．１４，Ｎｏ．２，ＲＯＢＥＲＴ Ｆ．ＦＥＤＯＲＳ．（１５１～１５３頁）」に記載の原子団のモル蒸発熱の合計（ΔＨ）とモル体積の合計（Ｖ）を用いることができる。この数値が近いもの同士はお互いに混ざりやすく（相溶性が高い）、この数値が離れているものは混ざりにくいことを表す指標である。

[0010] 微粒子（Ｃ）は、体積平均粒径が５～３００ｎｍのものが好ましく、１０～１５０ｎｍのものがより好ましい。この範囲であると、電解液中で微粒子（Ｃ）が会合せず、コロイド状に分散させることができ、また、高い耐電圧を維持することができるので好ましい。

[0011] 微粒子（Ｃ）の重量は、電解液全重量に対して、０．５～２０重量%であることが好ましく、１～１０重量%であることがさらに好ましい。この範囲であると、十分な耐電圧の向上効果が得られ、また、電導度の低下が小さく好ましい。

微粒子（Ｃ）は、ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）以外にシリカやアルミナのような無機化合物、ヘテロ原子を含有しない有機高分子等を含有してもよい。微粒子（Ｃ）中の（Ｐ）以外の含有量は、好ましくは０～３０重量%、より好ましくは０～１０重量%である。微粒子（Ｃ）はすべて（Ｐ）からなることが好ましい。

[0012] 微粒子（Ｃ）を作成する方法として、重縮合重合や重付加重合等で得られた（Ｐ）を該（Ｐ）が溶解する有機溶媒に溶かして水中で乳化分散させる方

法；及び懸濁重合、乳化重合、ソープフリー乳化重合等により直接（Ｐ）からなる微粒子（Ｃ）を得る方法が挙げられる。（Ｐ）を乳化分散させる方法としては、該（Ｐ）自体に疎水基と親水基を導入して自己乳化させる方法と乳化剤を加えて乳化させる方法等がある。乳化剤としては、通常用いられるアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤が使用できる。溶剤としては、有機溶剤と水、有機溶剤と有機溶剤等の組み合わせがあるが、溶媒同士が混ざり合わないことが条件である。

[0013] ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）のうち、重縮合系樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリカーボネート樹脂；重付加系樹脂としてはポリウレタン樹脂；付加縮合系樹脂としては、フェノール樹脂及びメラミン樹脂；付加重合系樹脂としてはビニル重合樹脂；天然高分子としてはセルロース、でんぷん及び蛋白質等が挙げられる。

[0014] ポリエステル樹脂としては、ポリオールとポリカルボン酸（その酸無水物及びその低級アルキルエステルを含む）との重縮合物等が挙げられる。ポリオールとしてはジオールおよび３価以上のポリオールが、ポリカルボン酸としては、ジカルボン酸および３価以上のポリカルボン酸が挙げられる。

[0015] ジオールとしては、アルキレングリコール（エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール等）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等）；脂環式ジオール（１，４－シクロヘキサンジメタノール等）；ビスフェノール類（ビスフェノールＡ等）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド等が挙げられる。

３価以上のポリオールとしては、３～８価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等）が挙げられる。

[0016] ジカルボン酸としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマール酸等）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等）等が

挙げられる。

３価以上のポリカルボン酸としては、炭素数９～２０の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸等）等が挙げられる。

[0017] ポリアミド樹脂としては、ジカルボン酸とポリアミンの重縮合物及びジカルボン酸ジハロゲン化物とポリアミンの重縮合物等が挙げられる。

[0018] ポリカーボネート樹脂としては、芳香族ジヒドロキシ化合物（ビスフェノールＡ等）とホスゲンまたはジフェニルカーボネートの重縮合物等が挙げられる。

[0019] ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物｛水、ポリオール［ジオールおよび３価以上のポリオール］等｝との重付加物が挙げられる。ポリイソシアネートとしては、炭素数（ＮＣＯ基中の炭素を除く、以下同様）６～２０の芳香族ポリイソシアネート、炭素数２～１８の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネート、炭素数８～１５の芳香脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。好ましいものは炭素数６～１５の芳香族ポリイソシアネート、炭素数４～１２の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものは２，４－および／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、水添ＭＤＩ、およびイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）である。

[0020] フェノール樹脂としては、フェノール類と、アルデヒド類との重合物等が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等が挙げられる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、グリオキザール、フタルアルデヒド等が挙げられる。

[0021] メラミン樹脂としては、メラミンとホルムアルデヒドとの重合物等が挙げられる。

[0022] ビニル系樹脂は、ビニル系モノマーを単独重合または共重合したポリマー

である。ビニル系モノマーとしては、下記（１）～（９）が挙げられる。ただし、ビニル系炭化水素のホモポリマーは、ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）ではないので含まれない。

[0023] （１）ビニル系炭化水素

脂肪族ビニル系炭化水素：アルケン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン等；アルカジエン類、例えばブタジエン、イソプレン等。

脂環式ビニル系炭化水素：シクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン等。

芳香族ビニル系炭化水素：スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等。

[0024] （２）カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩

炭素数３～３０の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、例えば（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸等。

[0025] （３）スルホン基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩

炭素数２～１４のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等。

スルホアルキル－（メタ）アクリレートもしくは（メタ）アクリルアミド、例えば、スルホプロピル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、ポリ（ｎ＝５～１５）オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等。

[0026] （４）燐酸基含有ビニル系モノマー及びその塩

（メタ）アクリロイルオキシアルキル（Ｃ１～Ｃ２４）燐酸モノエステル、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、フェニル－２－アクリロイロキシエチルホスフェート等。

（メタ）アクリロイルオキシアルキル（炭素数１～２４）ホスホン酸類、例えば２－アクリロイルオキシエチルホスホン酸等。

なお、上記（２）～（４）の塩としては、例えばアルカリ金属塩（ナトリ

ウム塩、カリウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩等）、アンモニウム塩、アミン塩もしくは４級アンモニウム塩が挙げられる。

[0027] （５）ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー

ヒドロキシスチレン、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルアルコール等。

[0028] （６）含窒素ビニル系モノマー

アミノ基含有ビニル系モノマー：アミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルアミン、４－ビニルピリジン等。

アミド基含有ビニル系モノマー：（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、メタクリルホルムアミド、Ｎ－メチルＮ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルピロリドン等。

ニトリル基含有ビニル系モノマー：（メタ）アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアクリレート等。

４級アンモニウムカチオン基含有ビニル系モノマー：ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジアリルアミン等の３級アミン基含有ビニル系モノマーの４級化物（メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の４級化剤を用いて４級化したもの）等。

[0029] （７）エポキシ基含有ビニル系モノマー

グルシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等。

[0030] （８）ビニルエステル、ビニル（チオ）エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン類

ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、炭素数１～５０のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート［メチル（メタ）ア

クリレート等］、ジアルキルフマレート、ジアルキルマレエート等。

ビニル（チオ）エーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等。

ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン等。

ビニルスルホン、例えばジビニルサルファイド、ビニルエチルスルフォン等。

[0031] （９）その他のビニル系モノマー

イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、ｍ－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアネート等。

[0032] ビニル系モノマーの共重合体としては、上記（１）～（９）の任意のモノマー同士を、２元またはそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが挙げられるが、例えば（メタ）アクリル酸－アクリロニトリル系共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸、スチレン－スチレンスルホン酸共重合体、スチレンスルホン酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレンスルホン酸－無水マレイン酸共重合体、スチレンスルホン酸－（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン－スチレンスルホン酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

[0033] ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、分散安定性の観点から、好ましくは５００以上で、さらに好ましくは２，０００以上、特に好ましくは３，０００以上である。 また、ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）の構造に分子内架橋を含んでいても構わない。

[0034] アルミニウム電解コンデンサのアルミニウム電極箔の表面に形成された誘電体層と（Ｐ）との相互作用の観点から、（Ｐ）は、アニオン基を含有するものが好ましい。アニオン基としては、カルボキシル基、硫酸エステル基、スルホン酸基、リン酸モノ（ジ）エステルアニオン基及びホウ酸エステルアニオン基が挙げられる。

アニオン基を含有させる方法としては、上記ビニル系樹脂で例示したアニオン基を有するモノマーを重合する方法が挙げられる。

また他の方法として、反応性基を有する樹脂とアニオン基を含む化合物を反応させることによりアニオン基を含有させる方法が挙げられる。

例えば、水酸基を有する樹脂にホウ酸エステルを反応させ、ホウ酸エステルアニオン基を含有することができる。

[0035] （Ｐ）中のアニオン基の含量は、電解液の耐電圧の観点から、好ましくは０．００００１～１８．０ｍｅｑ／ｇ、特に好ましくは０．０００２～４．５ｍｅｑ／ｇである。

[0036] 本発明のアルミニウム電解コンデンサ用電解液の電解質（Ａ）は、カチオン（Ｄ）とアニオン（Ｅ）の塩からなる。

＜カチオン（Ｄ）＞

カチオン（Ｄ）としては、第４級アンモニウムカチオン（Ｄ１）、第１～３級アンモニウムカチオン（Ｄ２）、ホスホニウムカチオン（Ｄ３）等が挙げられる。各カチオンは一種または二種以上を併用してもよい。

（Ｄ１）としては、アミジニウムカチオン（Ｄ１１）、テトラアルキルアンモニウムカチオン（Ｄ１２）等が含まれる。

アミジニウムカチオン（Ｄ１１）としては、（Ｄ１１－１）イミダゾリニウムカチオン及び（Ｄ１１－２）イミダゾリウムカチオン等が含まれる。

[0037] （Ｄ１１－１）イミダゾリニウムカチオン

１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリニウム、１，３，４－トリメチル－２－エチルイミダゾリニウム、１，３－ジメチル－２，４－ジエチルイミダゾリニウム、１，２－ジメチル－３，４－ジエチルイミダゾリニウム、１－メチル－２，３，４－トリエチルイミダゾリニウム、１，２，３，４－テトラエチルイミダゾリニウム、１，２，３－トリメチルイミダゾリニウム、１，３－ジメチル－２－エチルイミダゾリニウム、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリニウム、１，２，３－トリエチルイミダゾリニウム、４－シアノ－１，２，３－トリメチルイミダゾリニウム、３－シアノメチル－

１，２－ジメチルイミダゾリニウム、２－シアノメチル－１，３－ジメチルイミダゾリニウム、４－アセチル－１，２，３－トリメチルイミダゾリニウム、３－アセチルメチル－１，２－ジメチルイミダゾリニウム、４－メチルカルボオキシメチル－１，２，３－トリメチルイミダゾリニウム、３－メチルカルボオキシメチル－１，２－ジメチルイミダゾリニウム、４－メトキシ－１，２，３－トリメチルイミダゾリニウム、３－メトキシメチル－１，２－ジメチルイミダゾリニウム、４－ホルミル－１，２，３－トリメチルイミダゾリニウム、３－ホルミルメチル－１，２－ジメチルイミダゾリニウム、３－ヒドロキシエチル－１，２－ジメチルイミダゾリニウム、４－ヒドロキシメチル－１，２，３－トリメチルイミダゾリニウム、２－ヒドロキシエチル－１，３－ジメチルイミダゾリニウム等。

[0038] （Ｄ１１－２）イミダゾリウムカチオン

１，３－ジメチルイミダゾリウム、１，３－ジエチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム、１，２，３－トリメチルイミダゾリウム、１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリウム、１，３－ジメチル－２－エチルイミダゾリウム、１－エチル－２，３－ジメチル－イミダゾリウム、１，２，３－トリエチルイミダゾリウム、１，２，３，４－テトラエチルイミダゾリウム、１，３－ジメチル－２－フェニルイミダゾリウム、１，３－ジメチル－２－ベンジルイミダゾリウム、１－ベンジル－２，３－ジメチル－イミダゾリウム、４－シアノ－１，２，３－トリメチルイミダゾリウム、３－シアノメチル－１，２－ジメチルイミダゾリウム、２－シアノメチル－１，３－ジメチル－イミダゾリウム、４－アセチル－１，２，３－トリメチルイミダゾリウム、３－アセチルメチル－１，２－ジメチルイミダゾリウム、４－メチルカルボオキシメチル－１，２，３－トリメチルイミダゾリウム、３－メチルカルボオキシメチル－１，２－ジメチルイミダゾリウム、４－メトキシ－１，２，３－トリメチルイミダゾリウム、３－メトキシメチル－１，２－ジメチルイミダゾリウム、４－ホルミル－１，２，３－トリメチルイミダゾリウム、３－ホルミルメチル－１，２－ジメチルイミダゾリウ

ム、３－ヒドロキシエチル－１，２－ジメチルイミダゾリウム、４－ヒドロキシメチル－１，２，３－トリメチルイミダゾリウム、２－ヒドロキシエチル－１，３－ジメチルイミダゾリウム等。

[0039] テトラアルキルアンモニウムカチオン（Ｄ１２）としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、スピロ－（１，１’）－ビピロリジニウム及びスピロ－（１，１’）－ビピペリジニウム等が挙げられる。

[0040] 第１～３級アンモニウムカチオン（Ｄ２）としては、第１級として、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、プロピルアンモニウム等；第２級として、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム等；第３級として、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム等が挙げられる。

[0041] ホスホニウムカチオン（Ｄ３）としては、炭素数１～４のアルキルを有するテトラアルキルホスホニウムカチオン｛テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム及びトリエチルメチルホスホニウム等｝が挙げられる。

[0042] 上記カチオン（Ｄ）のうちで、アミジニウムカチオン（Ｄ１１）が好ましく、さらに好ましいのは（Ｄ１１－１）イミダゾリニウムカチオン及び（Ｄ１１－２）イミダゾリウムカチオン、特に好ましくは１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリニウムカチオン、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリニウムカチオン、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムカチオン、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムカチオンである。

[0043] ＜アニオン（Ｅ）＞

電解質（Ａ）を形成するアニオン（Ｅ）としては、電解液に通常用いられる種々の有機酸および無機酸のアニオンが挙げられる。有機酸、無機酸としては、例えば下記の（Ｅ１）～（Ｅ５）が挙げられる。

[0044] （Ｅ１）カルボン酸類

炭素数１～３０のモノカルボン酸：脂肪族モノカルボン酸［飽和モノカルボン酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ウラリル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等）、不飽和モノカルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸等）］；芳香族モノカルボン酸［安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸等］。

炭素数２～１５の２～４価のポリカルボン酸：脂肪族ポリカルボン酸［飽和ポリカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸等）、不飽和ポリカルボン酸（マレイン酸、フマール酸、イタコン酸等）］、芳香族ポリカルボン酸［フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等］、Ｓ含有ポリカルボン酸［チオジプロピオン酸等］。

炭素数２～２０のオキシカルボン酸：脂肪族オキシカルボン酸［グリコール酸、乳酸、酒酪酸、ひまし油脂肪酸等］；芳香族オキシカルボン酸［サリチル酸、マンデル酸等］。

[0045] （Ｅ２）アルキルリン酸エステル

アルキルリン酸エステルアニオンとしては、（Ｅ２－１）モノアルキルリン酸エステルのモノアニオン及びジアニオン、並びに（Ｅ２－２）ジアルキルリン酸エステルのモノアニオンが含まれる。

[0046] （Ｅ２－１）モノアルキルリン酸エステルとして、モノメチルリン酸エステル、モノエチルリン酸エステル、モノプロピルリン酸エステル［モノ（ｎ－プロピル）リン酸エステル、モノ（ｉｓｏ－プロピル）リン酸エステル］、モノブチルリン酸エステル［モノ（ｎ－ブチル）リン酸エステル、モノ（ｉｓｏ－ブチル）リン酸エステル、及びモノ（ｔｅｒｔ－ブチル）リン酸エステル］、モノペンチルリン酸エステル、モノヘキシルリン酸エステル、モノヘプチルリン酸エステル、モノオクチルリン酸エステル［モノ（２－エチルヘキシル）リン酸エステル等］等。

[0047] （Ｅ２－２）ジアルキルリン酸エステルとして、ジメチルリン酸エステル、

ジエチルリン酸エステル、ジプロピルリン酸エステル［ジ（ｎ－プロピル）リン酸エステル、ジ（ｉｓｏ－プロピル）リン酸エステル］、ジブチルリン酸エステル［ジ（ｎ－ブチル）リン酸エステル、ジ（ｉｓｏ－ブチル）リン酸エステル、及びジ（ｔｅｒｔ－ブチル）リン酸エステル］、ジペンチルリン酸エステル、ジヘキシルリン酸エステル、ジヘプチルリン酸エステル、ジオクチルリン酸エステル［ビス（２－エチルヘキシル）リン酸エステル等］等。

[0048] （Ｅ３）スルホン酸

アルキル（炭素数１～１５）ベンゼンスルホン酸（ｐ－トルエンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等）、スルホサリチル酸、メタンスルホン酸、三フッ化メタンスルホン酸等。

[0049] （Ｅ４）無機酸

リン酸、四フッ化ホウ素酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化ヒソ酸等

[0050] （Ｅ５）その他

三フッ化メタンスルホニルイミド等のイミドアニオン、三フッ化メタンスルホニルメチド等のメチドアニオン。

[0051] ＜有機溶媒（Ｂ）＞

有機溶媒（Ｂ）としては、（Ｂ１）アルコール、（Ｂ２）エーテル、（Ｂ３）アミド、（Ｂ４）オキサゾリジノン、（Ｂ５）ラクトン、（Ｂ６）ニトリル、（Ｂ７）カーボネート、（Ｂ８）スルホン及び（Ｂ９）その他の有機溶媒が含まれる。

[0052] （Ｂ１）アルコール

１価アルコール（メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、ベンジルアルコール、アミノアルコール、フルフリルアルコール等）、２価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコール等）、３価アルコール（グリセリン等）、４価以上のアルコール（ヘ

キシトール等）等。

[0053] （Ｂ２）エーテル

モノエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、３－メチルテトラヒドロフラン等）、ジエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等）、トリエーテル（ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等）等。

[0054] （Ｂ３）アミド

ホルムアミド（Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－エチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド等）、アセトアミド（Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－エチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド等）、プロピオンアミド（Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド等）、ピロリドン（Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン等）、ヘキサメチルホスホリルアミド等。

[0055] （Ｂ４）オキサゾリジノン

Ｎ－メチル－２－オキサゾリジノン、３，５－ジメチル－２－オキサゾリジノン等。

[0056] （Ｂ５）ラクトン

γ－ブチロラクトン、α－アセチル－γ－ブチロラクトン、β－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン等。

[0057] （Ｂ６）ニトリル

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリルニトリル、ベンゾニトリル等。

[0058] （Ｂ７）カーボネート

エチレンカーボネート、プロピオンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等。

[0059] （Ｂ８）スルホン

スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン等。

[0060] （Ｂ９）その他の有機溶媒

１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、芳香族溶媒（トルエン、キシレン等）パラフィン溶媒（ノルマルパラフィン、イソパラフィン等）等。

[0061] 有機溶媒は、一種または二種以上を併用してもよい。これらのうち、アルコール、ラクトン及びスルホンが好ましく、さらに好ましくはγ－ブチロラクトン、スルホラン及びエチレングリコールである。

[0062] 電解質（Ａ）の含有量は、比電導度と有機溶媒への溶解度の観点から、電解液全重量に対して、好ましくは２～７０重量%、特に好ましくは４～４０重量%である。

[0063] 本発明の電解液は、電解質（Ａ）を有機溶媒（Ｂ）に溶解させた溶液中に、微粒子（Ｃ）を分散させることで得られる。分散の方法としては、製造スケールにも依るが、例えば、通常の櫂型攪拌羽根を用いて、室温で、容器中で均一に分散するまで攪拌する方法等が挙げられる。微粒子（Ｃ）そのものを溶液中に加えてもよいし、微粒子（Ｃ）の分散液を加えてもよい。水系に分散した微粒子（Ｃ）を使用する場合は、電解液中に分散させた後、蒸留等の方法により電解液中から余分な水分を除去する。

[0064] 本発明の電解液には、さらに水を含有することが好ましい。水を含有すると、コンデンサ部材｛陽極箔である酸化アルミニウム箔等｝の化成性｛陽極箔表面に欠損部分があれば、酸化被膜を形成させてこれを修復する性質｝を向上させることができる。一方、水の含有量が多いと、比電導度が低下してしまう。水の含有量は、電解液全重量に基づいて、好ましくは０．０１～１０重量%、更に好ましくは０．０５～５重量%、特に好ましくは０．１～１重量%である。なお、水分は、ＪＩＳ　Ｋ０１１３：２００５の「８．カールフィッシャー滴定方法、８．１容量滴定方法」に準拠して測定される。

[0065] 本発明の電解液には必要により、電解液に通常用いられる種々の添加剤を添加することができる。該添加剤としては、ホウ酸誘導体（例えば、ホウ酸

、ホウ酸と多糖類〔マンニット、ソルビット等〕との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール〔エチレングリコール、グリセリン等〕との錯化合物等）、ニトロ化合物（例えば、ｏ－ニトロ安息香酸、ｐ－ニトロ安息香酸、ｍ－ニトロ安息香酸、ｏ－ニトロフェノール、ｐ－ニトロフェノール等）等を挙げることができる。その添加量は、比電導度と電解液への溶解度の観点から、電解液全重量に基づいて、好ましくは５重量%以下、特に好ましくは２重量%以下である。

[0066] 本発明の電解液は、アルミニウム電解コンデンサ用として好適である。アルミニウム電解コンデンサとしては、特に限定されず、例えば、捲き取り形のアルミニウム電解コンデンサであって、陽極表面に酸化アルミニウムが形成された陽極（酸化アルミニウム箔）と陰極アルミニウム箔との間に、セパレーターを介在させて捲回することにより構成されたコンデンサが挙げられる。本発明の電解液を駆動用電解液としてセパレーターに含浸し、陽陰極と共に、有底筒状のアルミニウムケースに収納した後、アルミニウムケースの開口部を封口ゴムで密閉してアルミニウム電解コンデンサを構成することができる。

実施例

[0067] 次に本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、水分及び体積平均粒径は以下の方法で測定した。

水分の含有量：平沼産業株式会社製自動水分測定装置ＡＱ－７を用い、カール・フィシャー電量滴定法で測定した。

体積平均粒径：堀場製作所製動的光散乱式粒度分布測定装置ＬＢ－５５０で測定した。

[0068] ＜製造例１＞

ジメチルカーボネート（０．２ｍｏｌ）のメタノール溶液（７４重量%）に、２，４－ジメチルイミダゾリン（０．１ｍｏｌ）を滴下して、１２０℃で１５時間攪拌することで、１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリニウム・メチルカーボネート塩のメタノール溶液を得た。

リン酸トリエチル（０．１ｍｏｌ）を、上記で得た１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリニウム・メチルカーボネート塩（０．１ｍｏｌ）のメタノール溶液に加え、水（０．３ｍｏｌ）を添加し、１００℃×２０時間攪拌することで、リン酸トリエチルを加水分解すると共に、塩交換反応を行い、１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリニウム・ジエチルリン酸エステル塩のメタノール溶液を得た。上記溶液を１．０ｋＰａ以下の減圧度、５０℃で、メタノールの留出がなくなるまで加熱してメタノールを蒸留した後、温度を５０℃から１００℃に上昇させて３０分加熱してモノメチルカーボネート、メタノール及び二酸化炭素（メタノール及び二酸化炭素は、モノメチルカーボネートの熱分解により僅かに生成する。以下、これらを副生物と略する。）を蒸留、除去することで、電解質（Ａ－１）｛１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリニウム・ジエチルリン酸エステル塩｝を得た。収率は９９重量％｛１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリニウム・メチルカーボネート塩（０．１ｍｏｌ）の重量に基づく収率、以下同様。｝であった。

[0069] ＜製造例２＞

数平均分子量２，０００のポリ（１，４－ブタンジオール）３３０ｇ、α，α－ジメチロールプロピオン酸１．３ｇ、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート１０２ｇおよびアセトン４５０ｇを仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、撹拌下８０℃で６時間反応させ、ＮＣＯ末端ウレタンプレポリマーを得た。 得られた該アセトン溶液を４０℃に冷却してトリエチルアミン１．０ｇを加えた。次いで、ポリオキシエチレンセチルエーテル２１．７ｇを水４１２ｇに溶解したものを該アセトン溶液に加えホモミキサーで１分間撹拌して乳化してエマルションを得た後、エチレンジアミン１．０ｇを水３０ｇに溶解したものを該エマルションに加え、鎖伸長反応をさせた後、減圧下でアセトンを留去し、水で濃度調整して、固形分４０％のカルボキシル基を有するヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ－１、Ｍｗ＝１，０００，０００以上）からなる微粒子（Ｃ－１）｛ポリウレタン樹脂エマルション｝分散液を得た。体積平均粒径は７０ｎｍであった。

[0070] ＜実施例１＞

５．０ｇの電解質（Ａ－１）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－１）分散液を固形分として５．０ｇ添加し、０．１～１．０ｋＰａの減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各５重量%及び５重量%であった。

[0071] ＜実施例２＞

５．０ｇの電解質（Ａ－１）を９４．５ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－１）分散液を固形分として０．５ｇ添加し０．１～１．０ｋＰａの減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各０．５重量%及び５重量%であった。

[0072] ＜実施例３＞

５．０ｇの電解質（Ａ－１）を７５．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－１）分散液を固形分として２０．０ｇ添加し０．１～１．０ｋＰａの減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各２０重量%及び５重量%であった。

[0073] ＜製造例３＞

ジメチルカーボネート（０．１ｍｏｌ）のメタノール溶液（３０重量%）に、１－エチル－２－メチルイミダゾリン（０．１ｍｏｌ）を滴下して、１３０℃で７０時間攪拌することで、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリニウム・メチルカーボネート塩のメタノール溶液を得た。

フタル酸（０．１ｍｏｌ）を、上記で得た１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリニウム・メチルカーボネート塩（０．１ｍｏｌ）のメタノール溶

液に加えることで塩交換反応を行い、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩のメタノール溶液を得た。上記溶液を１．０ｋＰａ以下の減圧度、５０℃で、メタノールの留出がなくなるまで加熱してメタノールを蒸留した後、温度を５０℃から１００℃に上昇させて３０分加熱して副生物を蒸留することで、電解質（Ａ－２）｛１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩｝を得た。収率は９９重量%であった。

[0074] ＜実施例４＞

５．０ｇの電解質（Ａ－２）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－１）分散液を固形分として５．０ｇ添加し１．０ｋＰａ以下の減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ－１）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各５重量%及び５重量%であった。

[0075] ＜製造例４＞

水３００ｇ、メタクリル酸メチル４０ｇ、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート２０ｇを仕込み、３００ｒｐｍで攪拌した。次にアゾビスアミジノプロパン塩酸塩を０．１２ｇ仕込み攪拌をしつつ、窒素気流下７０℃で４時間重合を行った。重合にともない、重合系は次第に白濁し乳化状態となった。重合終了後、水で濃度調整して、固形分４０%のリン酸モノエステルアニオン基を有するヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ－２、MW＝２３０，０００）からなる微粒子（Ｃ－２）｛メタクリル酸メチル－２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート共重合体エマルション｝を得た。体積平均粒径は１００ｎｍであった。

[0076] ＜実施例５＞

５．０ｇの電解質（Ａ－１）を９０．０ｇの　７９．０ｇの電解質（Ａ－１）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトン／スルホラン（重量比：７／３）混合溶媒に溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－２）分散液を固形分として５．０ｇ添加し１．０ｋＰａ以下の減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加

熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ－２）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各５重量%及び５重量%であった。

[0077] ＜製造例５＞

数平均分子量２，０００のポリ（３－メチル－１，５－ペンタン／ヘキサメチレン）カーボネートジオール（３－メチル－１，５－ペンタンジオール／ヘキサメチレンジオールのモル比＝９０／１０）３３０ｇ、α，α－ジメチロールプロピオン酸１．３ｇ、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート１０２ｇおよびアセトン４５０ｇを仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下８０℃で６時間反応させ、ＮＣＯ末端ウレタンプレポリマーを得た。 得られた該アセトン溶液を４０℃に冷却してトリエチルアミン１．０ｇを加えた。次いで、ポリオキシエチレンセチルエーテル２１．７ｇを水４１２ｇに溶解したものを該アセトン溶液に加えホモミキサーで１分間攪拌して乳化してエマルションを得た後、エチレンジアミン１．０ｇを水３０ｇに溶解したものを該エマルションに加え、鎖伸長反応をさせた後、減圧下でアセトンを留去し、水で濃度調整して、固形分４０%のカルボキシル基を有するヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ－３、Ｍｗ＝１，０００，０００以上）からなる微粒子（Ｃ－３）{ポリウレタン樹脂エマルション}分散液を得た。体積平均粒径は４０ｎｍであった。

[0078] ＜実施例６＞

７８．０ｇの電解質（Ａ－１）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトン／エチレングリコール（重量比：６／４）混合溶媒に溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－３）分散液を固形分として５．０ｇ添加し、０．１～１．０ｋＰａの減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ－３）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各５重量%及び５重量%であった。

[0079] ＜製造例６＞

公知の方法（例えば特開２００５－１９７６６６号公報）により合成した

１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩（０．１ｍｏｌ）をフラスコにとり、撹拌下においてフタル酸（０．１ｍｏｌ）を０℃、３０分かけて徐々に滴下した。滴下に伴い炭酸ガスが発生した。泡の発生がおさまった後、反応液をロータリーエバポレーターに移し、溶剤を全量除去し、黄色透明の液状（０．１ｍｏｌ）の１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウム・フタル酸塩（Ａ－３）を得た。

[0080] ＜製造例７＞

水３００ｇ、アクリル酸３０ｇ、スチレン３０ｇを仕込み、３００ｒｐｍで攪拌した。次にアゾビスアミジノプロパン塩酸塩を０．１２ｇ仕込み攪拌をしつつ、窒素気流下７０℃で４時間重合を行った。重合にともない、重合系は次第に白濁し乳化状態となった。重合終了後、水で濃度調整して、固形分４０%のカルボキシル基を有するヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ－４、Ｍｗ＝３７，０００）からなる微粒子（Ｃ－４）｛スチレン－アクリル酸共重合体エマルション｝を得た。体積平均粒径は９０ｎｍであった。

[0081] ＜実施例７＞

５．０ｇの電解質（Ａ－３）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－４）分散液を固形分として５．０ｇ添加し１．０ｋＰａ以下の減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ－４）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各５重量%及び５重量%であった。

[0082] ＜製造例８＞

公知の方法（例えば特開２００５－１９７６６６号公報）により合成した１－エチル－３－メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩（０．１ｍｏｌ）にフタル酸（０．１ｍｏｌ）を０℃、３０分かけて徐々に滴下した。滴下に伴い炭酸ガスが発生した。泡の発生がおさまった後、反応液をロータリーエバポレーターに移し、溶剤を全量除去し、黄褐色透明の液状の１－エチル－３－メチルイミダゾリウム・フタル酸塩（Ａ－４）（０．１ｍｏｌ）を得た

。

[0083] ＜製造例９＞

エチレン－酢酸ビニルコポリマー（ＥＶ ５６０、三井・デュポン ポリケミカル株式会社）１２５ｇにＫＯＨメタノール溶液３７５ｇを加え、還流撹拌下で鹸化し、ついでトルエンで分液抽出してトルエンを脱溶剤することによって精製し、エチレン－ビニルアルコールコポリマー１００ｇを得た。

エチレン－ビニルアルコールコポリマー１００ｇ、ホウ酸トリメチル１ｇ、トリエチルアミン１ｇおよびアセトン１５０ｇを仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、次いで、該アセトン溶液をγ－ブチロラクトンに加えホモミキサーで１分間攪拌して乳化してエマルションを得た後、減圧下でアセトンを留去し、固形分４０%のホウ酸エステルアニオンを有するヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ－５、Ｍｗ＝５６００）からなる微粒子（Ｃ－５）｛エチレン－ビニルアルコールコポリマー－ホウ酸メチル・トリエチルアミン塩｝分散液を得た。体積平均粒径は１２０ｎｍであった。

[0084] ＜実施例８＞

５．０ｇの電解質（Ａ－４）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－５）分散液を固形分として５．０ｇ添加し、０．１～１．０ｋＰａの減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ－５）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各５重量%及び５重量%であった。

[0085] ＜製造例１０＞

ドデカンジオール２０２ｇとコハク酸１２０ｇとｐ－トルエンスルホン酸ナトリウム０．１ｇをトルエン３００ｇに溶解し、６０℃に加熱してエステル化し、該トルエン溶液を水に加え再沈殿を行い、白色固体のカルボキシル基含有ポリエステルを得た。該白色固体を酢酸エチルに溶解し、水に加えて再沈殿処理を３回行うことで精製した。

得られたポリエステル４０ｇを酢酸エチル５０ｇに仕込み、反応系を窒素

ガスで置換したのち、次いで、該酢酸エチル溶液を水に加えホモミキサーで１分間攪拌して乳化してエマルションを得た後、減圧下で酢酸エチルを留去し、固形分４０%のカルボキシル基を有するヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ－６、Ｍｗ＝８０００）からなる微粒子（Ｃ－６）｛ポリエステル｝分散液を得た。体積平均粒径は１１０ｎｍであった。

[0086] ＜実施例９＞

５．０ｇの電解質（Ａ－１）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトン／スルホラン（重量比：７／３）混合溶媒に溶解させた。そこに微粒子（Ｃ－６）分散液を固形分として５．０ｇ添加し、０．１～１．０ｋＰａの減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、本発明の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。微粒子（Ｃ－６）の濃度、電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して各５重量%及び５重量%であった。

[0087] ＜比較例１＞

５．０ｇの電解質（Ａ－１）を９５．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させることで、比較用の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。電解質（Ａ）の重量は、電解液全重量に対して５重量%であった。電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して５重量%であった。

[0088] ＜比較例２＞

９３．０ｇの電解質（Ａ－１）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させた。そこに固形分としてシリカヒドロゾル（体積平均粒径５０ｎｍ）分散液を５．０ｇ添加し０．１～１．０ｋＰａの減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、比較用の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して５重量%であった。

[0089] ＜比較例３＞

５．０ｇの電解質（Ａ－２）を９５．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させることで、比較用の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して５重量%であった。

[0090] ＜比較例４＞

５．０ｇの電解質（Ａ－２）を９０．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させた。そこに固形分としてシリカヒドロゾル（体積平均粒径５０ｎｍ）分散液を５．０ｇ添加し０．１～１．０ｋＰａ以下の減圧度、８０℃で、水の留出がなくなるまで加熱した後、比較用の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して５重量%であった。

[0091] ＜比較例５＞

５．０ｇの電解質（Ａ－３）を９５．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させることで、比較用の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して５重量%であった。

[0092] ＜比較例６＞

５．０ｇの電解質（Ａ－４）を９５．０ｇのγ－ブチロラクトンに溶解させることで、比較用の電解液を得た。水の含有量は０．１重量%であった。電解質（Ａ）の濃度は、電解液全重量に対して５重量%であった。

[0093] 実施例１～９、比較例１～６で得た電解液を用い、下記の方法で比電導度、耐電圧を測定し、その結果を表１に記載した。併せて、（Ｐ）と（Ｂ）とのＳＰ値の差の絶対値（ΔＳＰ値）も表１に記載した。

比電導度：東亜電波工業株式会社製電導度計ＣＭ－４０Ｓを用い、３０℃での比電導度を測定した。

耐電圧：陽極に１０ｃｍ２の高圧用化成エッチングアルミニウム箔、陰極に１０ｃｍ２のプレーンなアルミニウム箔を用い、２５℃において、定電流法（２ｍＡ）を負荷したときの電解液の耐電圧を測定した。

[0094]

[表1]

		比電導度 mS／cm	耐電圧 V	ΔSP値
実施例	1	3.8	450	1.4
	2	4	390	1.4
	3	3.7	460	1.4
	4	4.8	280	1.4
	5	3.5	470	3.4
	6	3.8	460	3.2
	7	4.6	260	1.3
	8	4.1	270	1.8
	9	3.8	440	2.8
比較例	1	3.8	340	−
	2	3.1	370	11.1
	3	4.8	120	−
	4	3.9	190	11.1
	5	5.3	110	−
	6	4.9	110	−

[0095] 表１の実施例１～３、５～６、９と比較例１～２を比較すると、電解質（Ａ－１）を含む電解液に微粒子（Ｃ）を分散させることで、高い比電導度を有し、かつ高い耐電圧を有する電解液を得ることができることが明らかとなった。

表１の実施例４と比較例３～４、実施例７と比較例５、実施例８と比較例６を比較すると、電解質（Ａ－２、Ａ－３、Ａ－４）を含む電解液に微粒子（Ｃ）を分散させることで、高い比電導度を有し、かつ高い耐電圧を有する

電解液を得ることができることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明の電解液を使用することで、比電導度を維持しつつ、かつ耐電圧が高いアルミニウム電解コンデンサを実現できる。したがって、市場における使用電源の高耐電圧化が進むなかで、この発明の電解液の市場価値は非常に大きい。

請求の範囲

[請求項1] ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）を含有した微粒子（Ｃ）が、電解質（Ａ）を有機溶媒（Ｂ）に溶解させた溶液中に分散されてなるアルミニウム電解コンデンサ用電解液。

[請求項2] 微粒子（Ｃ）の重量が、電解液全重量に対して０．５～２０重量%である請求項１に記載の電解液。

[請求項3] 微粒子（Ｃ）の体積平均粒径が、５～３００ｎｍである請求項１又は２に記載の電解液。

[請求項4] ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）がアニオン基を含有する有機高分子である請求項１～３のいずれか１項に記載の電解液。

[請求項5] アニオン基が、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステルアニオン基、リン酸モノ（ジ）エステルアニオン基及びホウ酸エステルアニオン基からなる群より選ばれる少なくとも１種のアニオン基である請求項４に記載の電解液。

[請求項6] ヘテロ原子含有有機高分子（Ｐ）と有機溶剤（Ｂ）との溶解性パラメータの差の絶対値が１．０～４．０である請求項１～５のいずれか１項に記載の電解液。

[請求項7] 電解質（Ａ）を構成するカチオン（Ｄ）が、アミジニウムカチオン（Ｄ１）である請求項１～６のいずれか１項に記載の電解液。

[請求項8] アミジニウムカチオン（Ｄ１）が、１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリニウムカチオン、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリニウムカチオン、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムカチオンおよび１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムカチオンからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項７に記載の電解液。

[請求項9] 有機溶媒（Ｂ）が、γ－ブチロラクトン、スルホランおよびエチレングリコールからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１～８のいずれか１項に記載の電解液。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の電解液を用いてなるアルミニ

ウム電解コンデンサ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/005245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/035(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01G9/035

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-34257 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 December, 2009 (08.12.09)	22 December, 2009 (22.12.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００５２４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/035(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/035

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2008-34257 A（三洋化成工業株式会社）2008.02.14，全文，全図（ファミリーなし）	1-10

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０８．１２．２００９	国際調査報告の発送日 ２２．１２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｒ　９２９８ 重田　尚郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５６５