

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6422165号
(P6422165)

(45) 発行日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 G 9/035 (2006.01) H O 1 G 9/035

請求項の数 8 (全 20 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-559746 (P2015-559746) (86) (22) 出願日 平成26年11月27日 (2014.11.27) (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/081435 (87) 国際公開番号 W02015/114931 (87) 国際公開日 平成27年8月6日 (2015.8.6) 審査請求日 平成29年8月24日 (2017.8.24) (31) 優先権主張番号 特願2014-13735 (P2014-13735) (32) 優先日 平成26年1月28日 (2014.1.28) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000236953 富山薬品工業株式会社 東京都中央区日本橋本町一丁目2番6号 (74) 代理人 100090918 弁理士 泉名 謙治 (74) 代理人 100082887 弁理士 小川 利春 (72) 発明者 工藤 将士 茨城県神栖市砂山14番2号 富山薬品工業株式会社 鹿島工場内 (72) 発明者 歩仁内 広平 茨城県神栖市砂山14番2号 富山薬品工業株式会社 鹿島工場内</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ駆動用電解液

(57) 【特許請求の範囲】

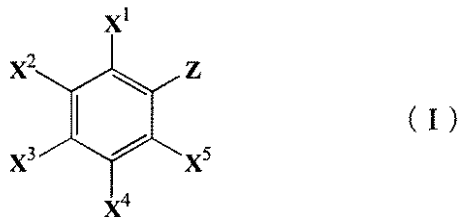
【請求項1】

カルボキシル基を含む少なくとも2つの基が置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環を有し、かつ上記カルボキシル基を含む少なくとも1つの基が酸素原子を介してベンゼン環若しくはナフタレン環に置換されている化合物の塩が、有機溶媒中に溶解されていることを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項2】

前記化合物が、下記式(I)で表わされる化合物である、請求項1に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【化1】



R₁COOH (I I)

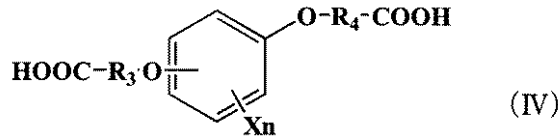
OR₂COOH (I I I)

(Zは、式(III)で表わされる基であり、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分岐の炭素数1~20のアルキレン基である。 $X^1 \sim X^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、カルボキシル基、アシル基、式(II)又は式(III)で表わされる基であり、かつ $X^1 \sim X^5$ のうち少なくとも一つが、式(II)、式(III)又はカルボキシル基である。)

【請求項3】

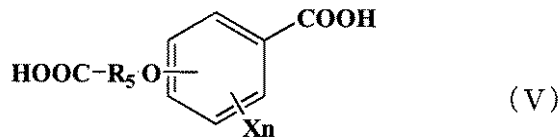
前記化合物が、下記式(IV)又は式(V)で表される、請求項1又は2に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【化2】



10

【化3】



20

(R_3 、 R_4 、 R_5 は、それぞれ独立して、炭素数1~20のアルキレン基であり、 X は、水素、又は分岐してもよく置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基若しくはアルコキシ基、シクロアルキル基、又はアリール基であり、 n は1~4である。)

【請求項4】

前記化合物の塩が、アンモニウム塩、第1級~第4級アミン塩、アルカリ金属塩又は、含窒素複素環式化合物塩である、請求項1~3のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項5】

前記化合物の塩を、電解液中に、0.1~20.0重量%含有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

30

【請求項6】

前記有機溶媒が、多価アルコール、又は多価アルコールのモノ若しくはジアルキルエーテルを主溶媒とする、請求項1~5のいずれか1項に記載の電解コンデンサの駆動用電解液。

【請求項7】

電解液が、10重量%以下の水分含有量を有する、請求項1~6のいずれか1項に記載のアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液。

【請求項8】

耐電圧が160~500Vの中高圧用のルミニウム電解コンデンサである、請求項1~7のいずれか1項に記載のアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解コンデンサの駆動用電解液、特に、中高圧用のアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、中高圧用のアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液としては、一般にエチレングリコールなどを主溶媒に、ほう酸又はその塩類を加えた電解液が使用されてきた。し

50

かしながら、ほう酸は85以上の高温において主溶媒のエチレングリコールなどと容易にエステル化反応を起こして多量の水を生じる。このため、誘電体であるアルミニウム酸化皮膜を著しく水和劣化させ、また、その蒸気圧の高さから、防爆弁の開弁及び外装ケースの変形等を引き起こし、使用環境105以上でコンデンサの寿命を短くする原因となっていた。そこで、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸又はその塩を含む電解液が使用されてきた（非特許文献1）。

【0003】

しかし、アジピン酸、セバシン酸等のジカルボン酸は、導電率自体は高いものの、主溶媒であるエチレングリコールなどに対する溶解性が乏しいため、電解液への添加量を低く抑えなければならない。その結果、電解液の導電率が小さくなり、また、高温条件下では導電率の減少等、経時劣化が大きく、満足するコンデンサ特性が得られないという問題点がある。

10

【0004】

一方、安息香酸や置換安息香酸のようなベンゼン環に対して直接カルボン酸が置換された芳香族モノカルボン酸は、高温条件下での安定性が高く経時劣化が緩和される利点があるものの、化成性が低下するだけでなく、満足する導電率と耐電圧を同時に得られないという問題がある（特許文献1及び特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】日本特開2002-373833号公報

【特許文献2】日本特開2013-149638号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】「電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ」（1997年、日本蓄電器工業社発行）387頁～402頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のように、これまでに種々の検討がなされているが、耐電圧性及び高温長寿命特性、及びコンデンサの生産性を満足する中高圧用のアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液は得られていない。

30

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は、耐電圧性、高温長寿命特性に優れ、かつコンデンサの生産性の高い電解コンデンサの駆動用電解液、特に、中高圧用アルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意研究を続けたところ、下記を要旨とする本発明に到達したものである。

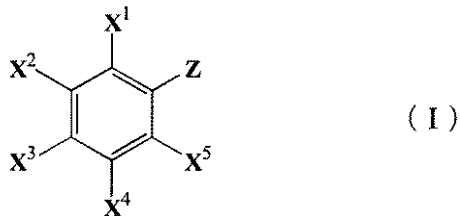
40

【0010】

(1)カルボキシル基を含む少なくとも2つの基が置換されたベンゼン環若しくはナフタレン環を有し、かつ上記カルボキシル基を含む少なくとも1つの基が酸素原子を介してベンゼン環若しくはナフタレン環に置換されている化合物の塩が、有機溶媒中に溶解されていることを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液。

(2)前記化合物が、下記式(I)で表わされる化合物である、上記(1)に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【化 1】

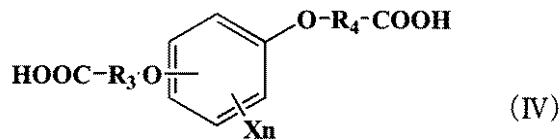


10

(Z は、式 (I I I) で表わされる基であり、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分岐の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基である。 $X^1 \sim X^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、カルボキシル基、アシル基、式 (I I) 又は式 (I I I) で表わされる基であり、かつ $X^1 \sim X^5$ のうちの少なくとも一つが、式 (I I)、式 (I I I) 又はカルボキシル基である。)

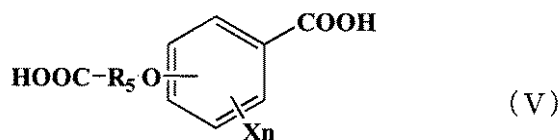
(3) 前記化合物が、下記式 (IV) 又は式 (V) で表される、上記 (1) 又は上記 (2) に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【化 2】



20

【化 3】



30

(R_3 、 R_4 、 R_5 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、 X は、水素、又は分岐してもよく置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基若しくはアルコキシ基、シクロアルキル基、又はアリール基であり、 n は 1 ~ 4 である。)

(4) 前記化合物の塩が、アンモニウム塩、第 1 級 ~ 第 4 級アミン塩、アルカリ金属塩又は、含窒素複素環式化合物塩である、上記 (1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

(5) 前記化合物の塩を、電解液中に、0.1 ~ 20.0 重量%含有する、上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

(6) 前記有機溶媒が、多価アルコール、又は多価アルコールのモノ若しくはジアルキルエーテルを主溶媒とする、上記 (1) ~ (5) のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサの駆動用電解液。

40

(7) 電解液が、10 重量%以下の水分含有量を有する、上記 (1) ~ (6) のいずれか 1 項に記載のアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液。

(8) 耐電圧が 160 ~ 500V の中高压用のルミニウム電解コンデンサである、上記 (1) ~ (7) のいずれか 1 項に記載のアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、耐電圧性、高温寿命特性に優れ、酸化被膜を形成する時間 (化成時間) が短く、かつコンデンサの生産性が高い、電解コンデンサ駆動用の新規な電解液、特に

50

、中高圧用のアルミニウム電解コンデンサ駆動用の電解液が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の電解コンデンサ駆動用電解液は、カルボキシル基を含む少なくとも1つの基が置換されたベンゼン環を有する化合物であり、該カルボキシル基を含む基が、炭素原子又は酸素原子を介してベンゼン環に置換されている化合物（以下、特定芳香族カルボン酸ともいう。）と塩基成分とから構成される塩が、溶質として、有機溶媒中に溶解されてなる。

本発明における特定芳香族カルボン酸は、上記式（I）で示される化合物が好ましい。上記式（I）中、Zは、上記式（II）で表わされるカルボキシアルキル基、又は上記式（III）で表わされるカルボキシアルキルオキシ基である。式（II）及び（III）における R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、炭素数1～20、好ましくは2～15、特に好ましくは3～11のアルキレン基である。該アルキレン基は、直鎖、若しくは分岐してもよく、また、その水素原子は、置換されていてもよい。

本発明における特定芳香族カルボン酸の具体例としては、実施例の表1-1～表1-6に例示の芳香族カルボン酸の他に、パラトリル酢酸、2-フェニル酪酸、1,4-フェニレン二酢酸、2-(4-イソブチルフェニル)プロピオン酸等が挙げられる。

【0013】

式（I）中の置換基 $X^1 \sim X^5$ は、水素、又は置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状の炭素数1～20、好ましくは炭素数1～15を有するアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、カルボキシル基、上記式（II）で表わされるカルボキシアルキル基、上記式（III）で表わされるカルボキシアルキルオキシ基、カルボキシアリール基、又はアシル基である。なかでも、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、上記式（II）で表わされるカルボキシアルキル基、又は、上記式（III）で表わされるカルボキシアルキルオキシ基が好ましい。

また、 $X^1 \sim X^5$ の個数は1～5が好ましいが、より好ましくは1～3である。さらには、そのうち1個がカルボキシル基、上記式（II）で表わされるカルボキシアルキル基、又は、上記式（III）で表わされるカルボキシアルキルオキシ基であるのが好ましい。

【0014】

本発明における特定芳香環カルボン酸は、なかでも、カルボキシル基を含む2つの基が置換されたベンゼン環を有する化合物であり、該2つの基の一方又は両方が、酸素原子を介してベンゼン環に置換されている化合物が好ましい。ここで、ベンゼン環に置換されるカルボキシル基を含む基は、少なくとも2つ、必要に応じて、3から5であってもよい。

かかるカルボキシル基を含む2つの基を有する特定芳香族カルボン酸は、上記式（IV）又は式（V）で示される化合物が好ましい。

【0015】

上記式（IV）及び式（V）中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立して、炭素数1～20、好ましくは炭素数2～15、特にこのましくは炭素数3～11のアルキレン基である。アルキレン基は分岐してもよく、また、その水素原子は置換されていてもよい。Xは、水素、又は分岐していてもよく置換されていてもよい炭素数1～10、好ましくは炭素数1～4を有する、アルキル基若しくはアルコキシ基、シクロアルキル基、又はアリール基である。なかでも、アルキル基若しくはアルコキシ基が好ましい、nは1～4、好ましくは1又は2である。

【0016】

上記式（IV）又は式（V）で示される化合物の好ましい具体例は、 R_3 、 R_4 及び R_5 が、それぞれ炭素数1～12のアルキル基であり、さらに、置換基Xがメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャルブチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ターシャルブトキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基又はベンゾイル基である

10

20

30

40

50

【0017】

また、上記式(IV)又は式(V)で示される化合物の塩の好ましい具体例は、上記した好ましい具体例の化合物のアンモニウム塩、第1級、第2級、第3級若しくは第4級アンモニウム塩、又はアルカリ金属塩である。なかでも、アンモニウム塩、又は第1級、第2級、若しくは第3級アンモニウム塩が好ましく、アンモニウム塩が特に好ましい。

【0018】

本発明における塩基成分は、上記特定芳香族カルボン酸とともに、好ましくは、アンモニウム塩、第1級、第2級、第3級若しくは第4級アミン塩、含窒素複素環式化合物塩、又はアルカリ金属塩を形成する塩基化合物が挙げられる。

これらの塩基化合物としては、特定芳香族カルボン酸の塩の種類に応じて、アンモニア、第1級、第2級、第3級若しくは第4級アミンが挙げられる。

上記第1級、第2級若しくは第3級アンモニウム塩の好ましい例としては、モノエチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジメチルエチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、トリブチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、トリエタノールアンモニウム塩などが挙げられる。

また、第4級アンモニウム塩の好ましい例としては、テトラメチルアンモニウム塩、トリメチルエチルアンモニウム塩、N-メチルピロリジニウム塩、N-エチルピロリジニウム塩などが挙げられる。

含窒素複素環式化合物塩としては、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム塩、2-エチル-1,3,4-トリメチルイミダゾリニウム塩、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム塩が挙げられる。

アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩が例示される。

なかでも、アンモニウム塩、又は第1級、第2級、若しくは第3級アミン塩が好ましく、アンモニウム塩又はジメチルアミン塩が特に好ましい。

【0019】

本発明の電解液で使用される有機溶媒としては、メタノール、エタノール等の1価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール；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、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の多価アルコールのモノ若しくはジアルキルエーテルエチルアルコール；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類； γ -ブチロラクトン、 ϵ -パレロラクトン等の環状エステル；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物；プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、スチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート類；アセトニトリル、ブチロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル等のニトリル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のフラン類；などが挙げられる。

中でも、多価アルコール、又は多価アルコールのモノ若しくはジアルキルエーテルが好ましく、多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、又はポリエチレングリコールが特に好ましい。

また、多価アルコールのモノ又はジアルキルエーテルとしては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、又はジエチレングリコールジメチルエーテルが好ましく、これらは50重量%以上、特に70重量%以上含有する有機溶媒が好適であり、100重量%であってもよい。

本発明では、これらの有機溶媒は、溶質の溶解性や電導度、温度特性等を向上させるために2種以上混合して使用することもできる。

【0020】

本発明のコンデンサ駆動用電解液は、上記特定芳香族カルボン酸の塩を予め調製し、これを上記有機溶媒に溶解することにより得られる。また、上記特定芳香族カルボン酸の塩を形成する原材料又は前駆体成分を、有機溶媒中に同時に又は順次添加して反応させることにより得ることもできる。本発明のコンデンサ駆動用電解液には、上記特定芳香族カルボン酸の塩とともに、特定芳香族カルボン酸が存在してよい。

例えば、上記特定芳香族カルボン酸と、アンモニア、又はアミン化合物とを、有機溶媒中に添加して反応せしめることにより目的とする本発明の電解液を得ることができる。また、本発明のコンデンサ駆動用電解液を得るに際しては、必要に応じて、加温、攪拌などの溶解を促進し、また均一な溶液を得るための手段を施すことができる。

【0021】

この場合、上記特定芳香族カルボン酸と、塩基であるアンモニア、第1級～第3級アミン、水酸化第4級アンモニウム若しくは水酸化アルカリとの添加比率により電解液中の、遊離芳香族カルボン酸とカルボン酸塩の存在比率を制御するのが好ましい。通常、遊離芳香族カルボン酸の当量と塩基の当量がほぼ等しいことが好ましい。この結果、電解液は、特定芳香族カルボン酸が全て塩であり、遊離カルボン酸を含まないのが好ましい。遊離カルボン酸とカルボン酸塩の存在比率は、得られる電解液のpHを制御して行うことができる。電解液のpHは2～10が好ましく、3～8がさらに好ましい。

【0022】

本発明のコンデンサ駆動用電解液における上記特定芳香族カルボン酸の塩の含有量は、好ましくは0.1～20重量%である。かかる含有量の場合、電導性を損なうことなく、使用耐電圧を高め、しかも広範囲の使用温度に耐え、高温での長寿命を有する電解液が得られる。上記含有量が20重量%を越えるのは、溶解性等から好ましくない。なかでも、上記特定芳香族カルボン酸の塩の含有量は、より好ましくは、1～15重量%、特に好ましくは1～10重量%である。

【0023】

本発明のコンデンサ駆動用電解液には、少量の水が含まれていてもよい。該電解液の水分含有量は、例えば、0.1～90重量%の範囲であってもよい。なかでも、本発明の中高圧用のアルミニウム電解コンデンサの場合は、水分含有量は10重量%以下が望ましい。水分量が10重量%を超えると、不良率、及び防爆弁作動率が上昇するようになる。この場合、電解液中の水分量は5重量%以下がさらに好ましい。

【0024】

本発明のコンデンサ駆動用電解液には、上記特定芳香族カルボン酸若しくはその塩に加えて、通常コンデンサ駆動用電解液に使用されている、既知の電解質を添加できる。かかる電解質の例としては、有機カルボン酸等の有機酸若しくはその塩、無機酸若しくはその塩等が挙げられる。これらの電解質は、単独でも、又は2種以上であってもよい。

有機カルボン酸等の有機酸としては、蓚酸、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、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸等の脂肪族直鎖ジカルボン酸；3-メチルアジピン酸、2-ヘキシルアジピン酸、2-メチルアゼライン酸、1,6-デカンジカルボン酸、5,6-デカンジカルボン酸等の脂肪族側鎖ジカルボン酸；ギ酸、酢酸、ノナン酸、ヘプタン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸などの不飽和ジカルボン酸；安息香酸、メチル安息香酸、エチル安息香酸、ジメチル安息香酸、ジエチル安息香酸、*t*-ブチル安息香酸、サリチル酸、メチルサリチル酸などの芳香族カルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；ポロジサリチル酸、ポロジグリコール酸、ポロジフタル酸、ポロジシュウ酸等のポロジ塩；等が挙げられる。

無機酸としては、ホウ酸、リン酸、亜リン酸、ジ亜リン酸、ポリリン酸、ケイ酸、タンゲステン酸等が挙げられる。また、2価以上の無機酸では、リン酸モノエチル、リン酸ジブチルのようなその一部をエステル化された酸も使用することができる。

【0025】

上記有機酸又は無機酸の塩としては、種々のものが挙げられる。例えば、アンモニウム塩の他、モノエチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジメチルエチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、トリブチルアンモニウム塩、トリスブチルアンモニウム塩、トリエタノールアンモニウム塩などが好まし例として挙げられる。また、第4級アンモニウム塩の好ましい例としては、テトラメチルアンモニウム塩、トリメチルエチルアンモニウム塩、N-メチルピロリジニウム塩、N-エチルピロリジニウム塩などが挙げられる。含窒素複素環式化合物塩としては、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム塩、2-エチル-1,3,4-トリメチルイミダゾリニウム塩、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム塩などが挙げられる、アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。

10

上記塩の塩基成分としては、上記特定芳香族カルボン酸で使用の塩基成分と同様のものを用いることができる。

本発明のコンデンサ駆動用電解液では、有機酸又は無機酸の塩の形成に使用する塩基成分は、芳香族カルボン酸と同じ塩基成分でも、異なった塩基成分でもよい。

【0026】

また、酸化被膜の保護や耐圧の向上、化成性向上、寿命特性の改善を目的として各種の添加剤を含有することができる。添加剤の例としては、マンニトール、ソルビトール等の多価アルコール、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の高分子化合物、シリカやアルミナ等の無機微粒子、エチレンジアミン四酢酸や尿素のような含窒素有機化合物等が挙げられる。

20

これらは単体として使用することもできるが、電解質や添加剤である酸のエステルや錯体としたものも使用することもできる。

これらの添加剤の添加量としては、添加剤単体で0.01~10重量%が好ましく、0.05~5重量%がより好ましい。

【0027】

また、コンデンサ内部に発生した水素ガスによる内部圧力の上昇を抑制する目的で、芳香族ニトロ化合物を1種以上添加することができる。かかる芳香族ニトロ化合物の例としては、ニトロアニソール、ニトロトルエン、ニトロクレゾール、ニトロフェニル酢酸、ニトロアセトアニリド、ニトロベンジルアルコール、ニトロアセトフェノン、ニトロアニリン、ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、メチルニトロ安息香酸、ニトロクメン、ニトロテレフタル酸、ニトロイソフタル酸、ニトロフェネトールなどが挙げられる。なかでも、ニトロアニソール、ニトロベンジルアルコール、ニトロアセトフェノン、ニトロアセトアニリド、ニトロ安息香酸、又はニトロフェノールが好ましい。これらは、単体として添加しても十分な効果が得られるが、必要に応じて、マレイン酸ジメチル等の不飽和カルボニル化合物を添加することで、より高い効果が得られる。芳香族ニトロ化合物の添加量としては0.01~10重量%が好ましく、0.5~5重量%がより好ましい。

30

【0028】

本発明のコンデンサ駆動用電解液は、種々の電解コンデンサに使用できるが、なかでも中高圧用のアルミニウム電解コンデンサの駆動液として有用である。本発明において、中高圧用のアルミニウム電解コンデンサとは、定格電圧(耐電圧)が160~500V、好ましくは300~500Vのアルミニウム電解コンデンサを意味する。

40

本発明のコンデンサ駆動用電解液は、定格電圧が350~500Vの電解コンデンサの駆動液として好適であり、なかでも定格電圧400~500Vの高圧用電解コンデンサの駆動液として有用である。

本発明のコンデンサ駆動用電解液を用いる電解コンデンサの形状には特に制限がなく、ネジ端子形、基板自立形及びリード形いずれでもよい。

電解コンデンサの定格静電容量範囲にも特に制限はなく、0.1~47000 μ Fの範囲が例示でき、30~30000 μ Fの範囲が好ましい。

【実施例】

【0029】

50

以下、本発明を実施例に基づき、更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定して解釈されるものではない。

【 0 0 3 0 】

実施例 1

ガラス製容器に特定芳香族カルボン酸 (A - 1) 4 . 6 部をエチレングリコール 9 5 部に投入し、2 0 ~ 3 0 にて攪拌させながらアンモニアガス 0 . 4 部を吹き込んだ。そのまま約 1 時間攪拌を続けることで塩濃度 5 重量 % の電解液を調製した。また、アンモニアガスの吹き込み量は吹き込み前後の電解液の重量を測定することで算出することができる。

【 0 0 3 1 】

実施例 2 ~ 1 6 及び 1 9 ~ 3 8

実施例 1 において特定芳香族カルボン酸 (A - 1) の代わりに各特定芳香族カルボン酸 (A - 2) ~ (A - 1 6) 及び (A - 1 9) ~ (A - 3 8) とした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、実施例 2 ~ 1 6 及び 1 9 ~ 3 8 の本発明の電解液を得た。

【 0 0 3 2 】

実施例 1 7

実施例 1 において特定芳香族カルボン酸 (A - 1) の代わりに特定芳香族カルボン酸 (A - 3) 、塩基をジエチルアミンとした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、実施例 1 7 の本発明の電解液を得た。

【 0 0 3 3 】

実施例 1 8

実施例 1 において特定芳香族カルボン酸 (A - 1) の代わりに特定芳香族カルボン酸 (A - 3) 、溶媒をプロピレングリコールとした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、実施例 1 8 の本発明の電解液を得た。

【 0 0 3 4 】

実施例 3 9

実施例 1 において特定芳香族カルボン酸 (A - 1) の代わりに特定芳香族カルボン酸 (A - 1 9) 、塩基をジメチルアミンとした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、実施例 3 9 の本発明の電解液を得た。

【 0 0 3 5 】

実施例 4 0

実施例 1 において特定芳香族カルボン酸 (A - 1) の代わりに特定芳香族カルボン酸 (A - 1 9) 、塩基をトリイソブチルアミンとした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、実施例 4 0 の本発明の電解液を得た。

【 0 0 3 6 】

実施例 4 1

実施例 1 において特定芳香族カルボン酸 (A - 1) の代わりに特定芳香族カルボン酸 (A - 1 9) 、溶媒をエチレングリコールとジエチレングリコールの比が 3 : 1 なる混合溶媒とした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、実施例 4 1 の本発明の電解液を得た。

【 0 0 3 7 】

実施例 4 2

実施例 1 において特定芳香族カルボン酸 (A - 1) の代わりに特定芳香族カルボン酸 (A - 2 6) 、塩基をジメチルアミン、溶媒をジエチレングリコールとした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、実施例 4 2 の本発明の電解液を得た。

【 0 0 3 8 】

比較例 1 ~ 3

実施例 1 において特定芳香族カルボン酸 (A - 1) の代わりにセバシン酸、1 , 6 - デカンジカルボン酸及び安息香酸とした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、比較例 1 ~ 3 の電解液を得た。

【 0 0 3 9 】

10

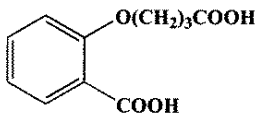
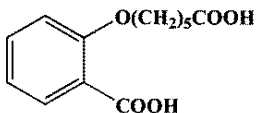
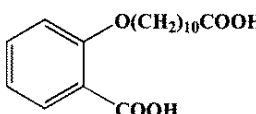
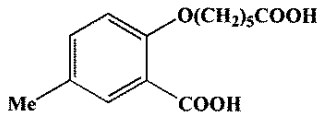
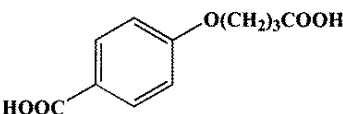
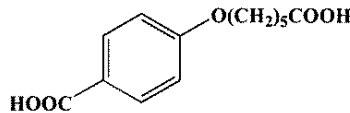
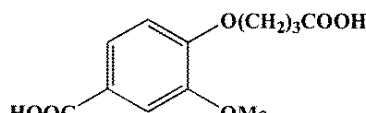
20

30

40

50

【表 1 - 1】

	酸	塩基	溶媒
実施例 1	 (A-1)	アンモニア	エチレングリコール
実施例 2	 (A-2)	アンモニア	エチレングリコール
実施例 3	 (A-3)	アンモニア	エチレングリコール
実施例 4	 (A-4)	アンモニア	エチレングリコール
実施例 5	 (A-5)	アンモニア	エチレングリコール
実施例 6	 (A-6)	アンモニア	エチレングリコール
実施例 7	 (A-7)	アンモニア	エチレングリコール

10

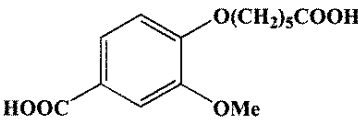
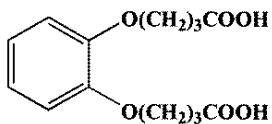
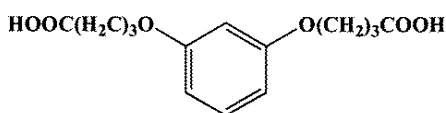
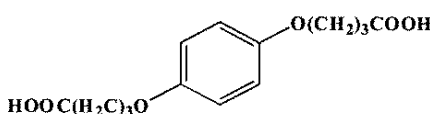
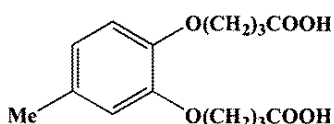
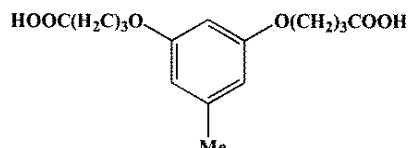
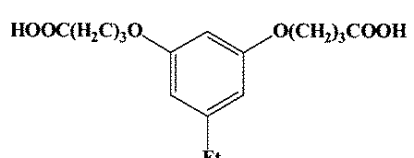
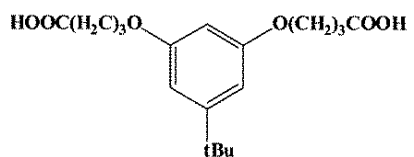
20

30

40

【 0 0 4 0 】

【表 1 - 2】

実施例 8	 <p>(A-8)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 9	 <p>(A-9)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 10	 <p>(A-10)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 11	 <p>(A-11)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 12	 <p>(A-12)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 13	 <p>(A-13)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 14	 <p>(A-14)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 15	 <p>(A-15)</p>	アンモニア	エチレングリコール

10

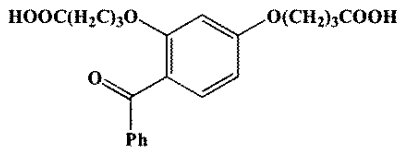
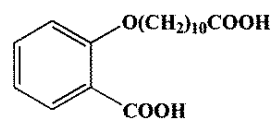
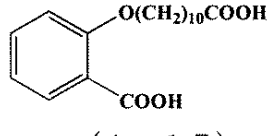
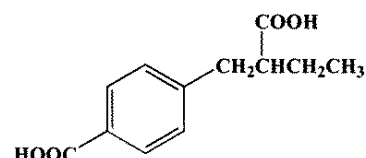
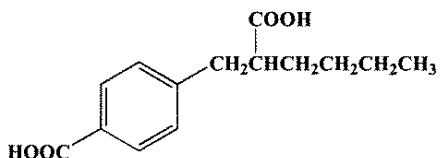
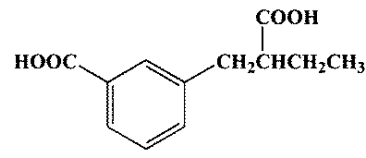
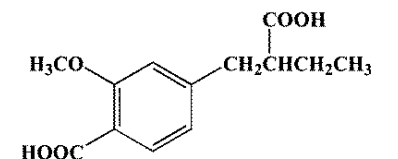
20

30

40

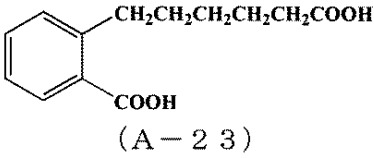
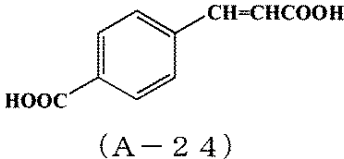
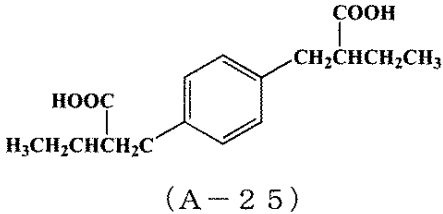
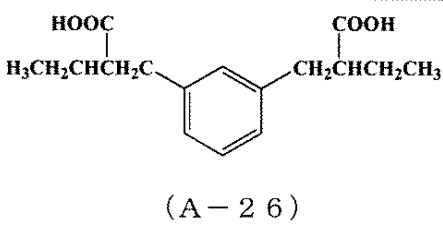
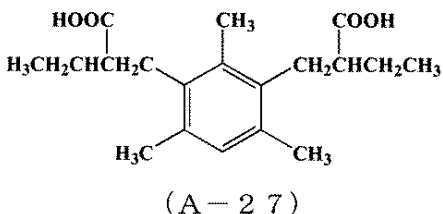
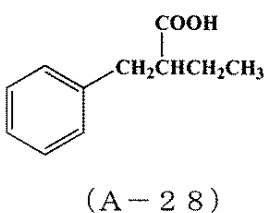
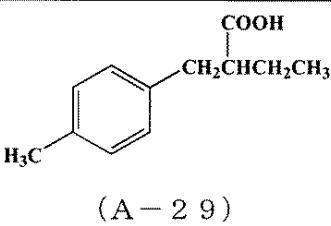
【 0 0 4 1 】

【表 1 - 3】

実施例 16	 <p>(A-16)</p>	アンモニア	エチレングリコール	
実施例 17	 <p>(A-17)</p>	ジエチルアミン	エチレングリコール	10
実施例 18	 <p>(A-17)</p>	アンモニア	プロピレングリコール	
実施例 19	 <p>(A-19)</p>	アンモニア	エチレングリコール	20
実施例 20	 <p>(A-20)</p>	アンモニア	エチレングリコール	30
実施例 21	 <p>(A-21)</p>	アンモニア	エチレングリコール	
実施例 22	 <p>(A-22)</p>	アンモニア	エチレングリコール	40

【 0 0 4 2 】

【表 1 - 4】

実施例 23	 <p>(A-23)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 24	 <p>(A-24)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 25	 <p>(A-25)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 26	 <p>(A-26)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 27	 <p>(A-27)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 28	 <p>(A-28)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 29	 <p>(A-29)</p>	アンモニア	エチレングリコール

10

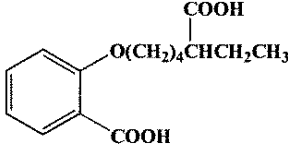
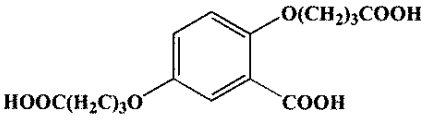
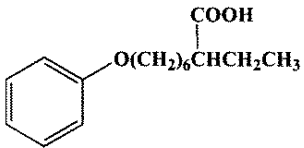
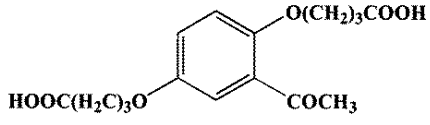
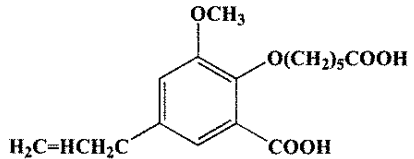
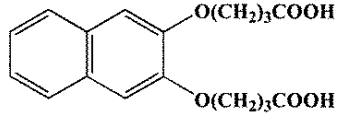
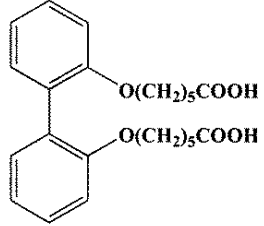
20

30

40

【 0 0 4 3 】

【表 1 - 5】

実施例 30	 <p>(A-30)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 31	 <p>(A-31)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 32	 <p>(A-32)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 33	 <p>(A-33)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 34	 <p>(A-34)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 35	 <p>(A-35)</p>	アンモニア	エチレングリコール
実施例 36	 <p>(A-36)</p>	アンモニア	エチレングリコール

10

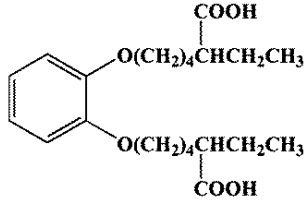
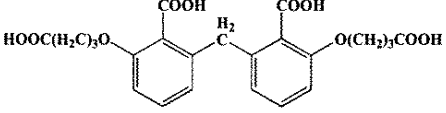
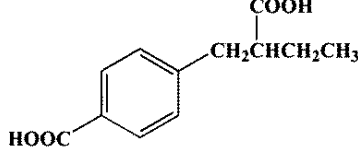
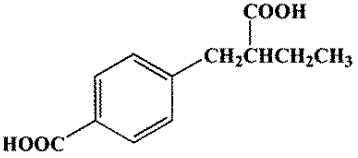
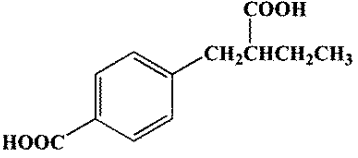
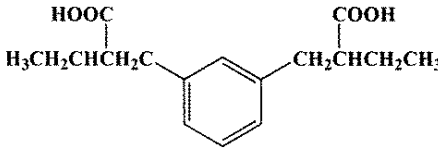
20

30

40

【 0 0 4 4 】

【表 1 - 6】

実施例 37	 <p>(A-37)</p>	アンモニア	エチレングリコール	
実施例 38	 <p>(A-38)</p>	アンモニア	エチレングリコール	10
実施例 39	 <p>(A-19)</p>	ジメチルアミン	エチレングリコール	20
実施例 40	 <p>(A-19)</p>	トリイソブチルアミン	エチレングリコール	
実施例 41	 <p>(A-19)</p>	アンモニア	エチレングリコール:ジエチレングリコール 3:1	30
実施例 42	 <p>(A-26)</p>	ジメチルアミン	ジエチレングリコール	
比較例 1	セバシン酸	アンモニア	エチレングリコール	40
比較例 2	1、6-デカンジカルボン酸	アンモニア	エチレングリコール	
比較例 3	安息香酸	アンモニア	エチレングリコール	

【0045】

上記実施例 1 ~ 42 及び比較例 1 ~ 3 の電解液を用いて、以下に示す方法にて火花発生電圧、導電率、化成時間及び 1000 時間後の導電率維持率を測定した。その結果を表 2 - 1 及び表 2 - 2 に記載した。

【0046】

火花発生電圧、化成時間

エーディーシー社製 7352Eを用い、陽極に化成エッチングアルミニウム箔、陰極にプレーンなアルミニウム箔を使用し、105℃にて電流密度0.25 mA/cm²の定電流を負荷させたときの火花発生電圧を測定した。

化成時間(アルミニウムの酸化被膜を形成する時間)は、火花発生電圧測定時の1分あたりの昇電圧を計算した値であり、以下の方法にて算出した。

化成時間 (V/min) = (火花発生電圧) / (火花発生電圧に到達した時間)

【0047】

導電率、導電率維持率

東亜ディーケーケー社製 CM-30Rを用い、容器を30℃恒温槽中にて温度を一定に保ち導電率の測定を行った。その後、電解液を105℃の恒温槽にて1000時間保管し、保管後の導電率も同様に測定した。また、導電率維持率は以下の方法にて算出した。

導電率維持率 (%) = 100 × { (高温保管後の導電率) / (高温保管前の導電率) }

【0048】

【表 2 - 1】

	初期特性			1000 時間後
	火花発生電圧 (V) at 105°C	導電率 (mS/cm) at 30°C	化成時間 (V/min)	導電率維持率 [%]
実施例 1	400	1.98	223	43.5
実施例 2	430	1.78	129	43.2
実施例 3	480	1.48	197	43.1
実施例 4	450	1.63	158	43.2
実施例 5	400	2.05	214	42.5
実施例 6	430	1.99	187	42.4
実施例 7	400	1.95	178	44.5
実施例 8	450	1.65	173	44.2
実施例 9	455	1.66	160	32.4
実施例 10	440	1.78	139	29.5
実施例 11	460	1.52	213	27.8
実施例 12	450	1.49	116	35.6
実施例 13	455	1.61	148	28.5
実施例 14	460	1.54	142	28.5
実施例 15	465	1.48	153	29.3
実施例 16	450	1.25	223	35.6
実施例 17	500	0.82	182	89.5
実施例 18	510	0.68	180	48.2
実施例 19	470	1.51	202	72.3
実施例 20	480	1.22	175	76.4
実施例 21	470	1.53	149	73.4
実施例 22	480	1.44	204	82.7
実施例 23	470	1.46	182	45.9
実施例 24	420	2.04	115	43.3
実施例 25	480	1.41	185	88.2
実施例 26	480	1.43	139	86.3
実施例 27	485	1.22	118	87.6
実施例 28	500	1.02	110	88.3
実施例 29	510	1.00	140	88.1
実施例 30	470	1.65	120	84.2

10

20

30

40

【表 2 - 2】

	初期特性			1000 時間後
	火花発生電圧 (V) at 105°C	導電率 (mS/cm) at 30°C	化成時間 (V/min)	導電率維持率 [%]
実施例 3 1	430	1.77	220	58.4
実施例 3 2	510	0.87	160	83.7
実施例 3 3	430	1.82	232	44.1
実施例 3 4	450	1.31	128	46.5
実施例 3 5	450	1.33	158	40.2
実施例 3 6	500	1.11	124	48.2
実施例 3 7	490	1.25	159	89.6
実施例 3 8	470	1.58	143	47.2
実施例 3 9	500	1.20	194	92.1
実施例 4 0	480	1.44	168	82.6
実施例 4 1	490	1.31	194	84.2
実施例 4 2	520	0.74	124	90.8
比較例 1	460	1.74	174	23.4
比較例 2	470	1.51	125	34.8
比較例 3	400	2.08	42	52.4

【 0 0 4 9 】

表 2 - 1 及び表 2 - 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 4 2 の電解液は、高い火花発生電圧を有し、なお且つ、高い熱安定性及び化成性を併せ持っていることが分かる。また、塩が 3 級アミン塩、4 級アミン塩、アルカリ金属塩及び含窒素複素環式化合物塩でも同じ傾向を示す。

【 0 0 5 0 】

また、実施例 3 の電解液の 3 つの塩濃度における、導電率と火花発生電圧の測定を行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 3】

	塩濃度	火花発生電圧(V) at 105 °C	導電率(mS/cm) at 30 °C
実施例 4 3	3	500	1.16
実施例 4 4	5	480	1.48
実施例 4 5	10	460	2.35

【 0 0 5 2 】

表 3 で明らかなように、特定芳香族カルボン酸の塩濃度を变化させても高い火花発生電圧及び導電率を得られることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 3 】

本発明のコンデンサ駆動用電解液は、種々の電解コンデンサに使用できるが、なかでも中高圧用のアルミニウム電解コンデンサの駆動液として有用である。

なお、2014年1月28日に出願された日本特許出願2014-013735号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 小島 義弘
茨城県神栖市砂山14番2号 富山薬品工業株式会社 鹿島工場内
- (72)発明者 代田 大祐
埼玉県富士見市水谷東3丁目11番地1 富山薬品工業株式会社 生産技術センター内
- (72)発明者 相川 修也
埼玉県富士見市水谷東3丁目11番地1 富山薬品工業株式会社 生産技術センター内
- (72)発明者 中村 知洋
埼玉県富士見市水谷東3丁目11番地1 富山薬品工業株式会社 生産技術センター内

審査官 多田 幸司

- (56)参考文献 特開平02-148818(JP,A)
特開平05-047603(JP,A)
特開平07-335497(JP,A)
特開2004-71727(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01G 9/035