(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0128837
(43) 공개일자 2024년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/028 (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *C08L 79/00* (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 9/028 (2013.01)
C08G 61/12 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2024-7020240
(22) 출원일자(국제) 2022년09월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/034952
(87) 국제공개번호 WO 2023/119762
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-207275 2021년12월21일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(72) 발명자
야마다, 히로키
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
후지타, 미요
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
오쿠보, 다카시
일본 1057325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 내
(74) 대리인
장수길, 최인호, 오현식

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법 및 고체 전해 콘덴서의 제조 방법**

(57) 요 약

정전 용량이 크고, 또한 등가 직렬 저항이 낮은 고체 전해 콘덴서가 얻어지는 고체 전해 콘덴서용의 중합체 분산액의 제조 방법 및 상기 중합체 분산액을 사용한 고체 전해 콘덴서의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법은, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자 및 다가 음이온의 적어도 어느 것을 포함하는 액 중에서, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체를 중합하여, 중합체 함유액을 얻는 공정 (1)과, 상기 중합체 함유액에 제1 분산 처리를 실시하여, 분산액 (a)를 얻는 공정 (2)와, 상기 분산액 (a)에 전기 전도율 향상제를 첨가하여, 제2 분산 처리를 실시하여, 분산액 (b)를 얻는 공정 (3)을 포함한다.

(52) CPC특허분류
C08L 65/00 (2013.01)
C08L 79/00 (2013.01)
H01G 9/0029 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자 및 다가 음이온의 적어도 어느 것을 포함하는 액 중에서, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체를 중합하여, 중합체 함유액을 얻는 공정 (1)과,

상기 중합체 함유액에 제1 분산 처리를 실시하여, 분산액 (a)를 얻는 공정 (2)와,

상기 분산액 (a)에 전기 전도율 향상제를 첨가하여, 제2 분산 처리를 실시하여, 분산액 (b)를 얻는 공정 (3)을 포함하는,

고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전기 전도율 향상제가, 테트라히드로푸란, γ-부티로락톤, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디메틸술폭시드 및 소르비톨로부터 선택되는 1종 이상인, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전기 전도율 향상제의 첨가량이, 상기 분산액 (a)의 고형분 1질량부당 1 내지 30질량부인, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정 (3)에 있어서, 알칼리성 화합물을 더 첨가하는, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 5

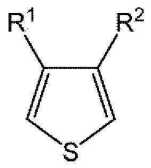
제4항에 있어서, 상기 알칼리성 화합물이, 모르폴린, 4-에틸모르폴린 및 4-(2-히드록시에틸)모르폴린으로부터 선택되는 1종 이상인, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체가, 피롤류, 아닐린류 및 티오펜류로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 티오펜류의 화합물이 하기 식 (1)로 표시되는, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.



(1)

(식 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬티오기, 또는 R^2와 R^3이 서로 결합하여 형성된, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 3 내지 10의 지환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 6 내지 10의 방향환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 내지 10의 산소 원자 함유 복소환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 내지 10의 황 원자 함유 복소환, 혹은 치환기를 가져도 되는

탄소 원자수 2 내지 10의 황 원자 및 산소 원자 함유 복소환이다.)

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다가 음이온이, 술폰산 또는 그의 염을 포함하는 기를 2개 이상 갖는 중합체인, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다가 음이온 중의 음이온성기의 비율이, 상기 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체 1몰에 대하여 0.25 내지 30몰인, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정 (1)에 있어서, 물을 포함하는 액 중에서, 퍼옥소디황산 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 산화제를 사용하여, 상기 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체를 중합하는, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액을, 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속을 포함하는 다공성 양극체에 부착시키는 공정 (4)와,

상기 다공성 양극체에 부착된 상기 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액으로부터, 분산매를 제거하여, 고체 전해질층을 형성하는 공정 (5)를 포함하는,

고체 전해 콘덴서의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체 전해 콘덴서용의 공액계 도전성 중합체를 함유하는 분산액의 제조 방법 및 고체 전해 콘덴서의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전해 콘덴서는, 일반적으로, 알루미늄, 탄탈, 니오븀 등의 밸브 금속을, 양극박 및 음극박으로서 구비하고, 양극박과 음극박 사이에 전해질이 개재된 구성을 갖고 있다. 양극박의 밸브 금속은, 정전 용량을 크게 하기 때문에, 에칭 처리 등에 의해 표면적이 증대되고, 그 표면에, 유전체 산화피막이 형성되어 있다.

[0003] 또한, 등가 직렬 저항(ESR)을 낮게 할 수 있는 점에서, 예를 들어 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자를 포함하는 고체 전해질을 사용한 고체 전해 콘덴서의 사용도 확대되고 있다.

[0004] 도전성 고분자를 포함하는 고체 전해질의 형성 방법으로서는, 전해 콘덴서 소자에 도전성 고분자를 얻기 위한 단량체 용액과 산화제 용액을 함침시켜, 전해 콘덴서 소자 내에서 산화 중합이나 전해 중합시켜 고체 전해질을 형성하는 방법이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0005] 또한, 도전성 고분자의 입자의 수분산액을, 양극체의 유전체 산화피막에 침투시켜 건조시키는, 웨트 프로세스에 의한 고체 전해질의 형성 방법도 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 2에는, 분산액 중의 도전성 고분자의 응집체를 초음파 조사에 의해 미립자화하여 분산시킴으로써, 정전 용량이 크고, ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서가 얻어지는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-123630호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2013-55308호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재되어 있는 전해 콘덴서 소자 내에서의 중합 반응에서는, 도전성 고분자가 응집된 해면 상태로 형성되기 때문에, 고체 전해질의 균일성이 떨어져, 도전성이 저하되기 쉽다.

[0008] 또한, 근년, 차량 탑재 전장화가 진행되어, 전자 제어에서의 고출력화가 요구되고, 차량용 전자 제어 장치에 있어서의 콘덴서에 있어서는, 더한층의 정전 용량의 향상 및 ESR의 저하가 요망되고 있다. 그러나, 특허문헌 2에 기재되어 있는 도전성 고분자의 미립자의 분산액을 사용하여 제조된 고체 전해 콘덴서라도, 반드시 만족시킬 수 있는 정전 용량 및 ESR이라고는 할 수 없었다.

[0009] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것이고, 정전 용량이 크고, 또한 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서가 얻어지는 고체 전해 콘덴서용의 중합체 분산액의 제조 방법 및 상기 중합체 분산액을 사용한 고체 전해 콘덴서의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 중합체 분산액의 제조에 있어서, 전기 전도율 향상제의 첨가 후에도 분산 처리를 행함으로써, 해당 중합체 분산액을 사용하여 제조한 고체 전해 콘덴서가, 정전 용량이 향상되고, 또한 ESR이 저하되는 것을 알아낸 것에 기초한다.

[0011] 본 발명은 이하의 수단을 제공한다.

[0012] [1] 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자 및 다가 음이온의 적어도 어느 것을 포함하는 액 중에서, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체를 중합하여, 중합체 함유액을 얻는 공정 (1)과, 상기 중합체 함유액에 제1 분산 처리를 실시하여, 분산액 (a)를 얻는 공정 (2)와, 상기 분산액 (a)에 전기 전도율 향상제를 첨가하여, 제2 분산 처리를 실시하여, 분산액 (b)를 얻는 공정 (3)을 포함하는, 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0013] [2] 상기 전기 전도율 향상제가, 테트라히드로푸란, γ-부티로락톤, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디메틸술폭시드 및 소르비톨로부터 선택되는 1종 이상인, [1]에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

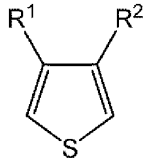
[0014] [3] 상기 전기 전도율 향상제의 첨가량이, 상기 분산액 (a)의 고형분 1질량부당 1 내지 30질량부인, [1] 또는 [2]에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0015] [4] 상기 공정 (3)에 있어서, 알칼리성 화합물을 더 첨가하는, [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0016] [5] 상기 알칼리성 화합물이, 모르폴린, 4-에틸모르폴린 및 4-(2-히드록시에틸)모르폴린으로부터 선택되는 1종 이상인, [4]에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0017] [6] 상기 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체가, 피롤류, 아닐린류 및 티오펜류로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는, [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0018] [7] 상기 티오펜류의 화합물이 하기 식 (1)로 표시되는, [6]에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0019] 

(1)

[0020] (식 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬티오기, 또는 R^2와 R^3이 서로 결합하여 형성된, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 3 내지 10의 지환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 6 내지 10의 방향환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 내지 10의 산소 원자 함유 복소환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 내지 10의 황 원자 함유 복소환, 혹은 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 내지 10의 황 원자 및 산소 원자 함유 복소환이다.)

[0021] [8] 상기 다가 음이온이, 술폰산 또는 그의 염을 포함하는 기를 2개 이상 갖는 중합체인 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0022] [9] 상기 다가 음이온 중의 음이온성기의 비율이, 상기 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체 1몰에 대하여 0.25 내지 30몰인 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0023] [10] 상기 공정 (1)에 있어서, 물을 포함하는 액 중에서, 퍼옥소디황산 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 산화제를 사용하여, 상기 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체를 중합하는, [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법.

[0024] [11] [1] 내지 [10] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액을, 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속을 포함하는 다공성 양극체에 부착시키는 공정 (4)와, 상기 다공성 양극체에 부착된 상기 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액으로부터, 분산매를 제거하여, 고체 전해질층을 형성하는 공정 (5)를 포함하는, 고체 전해 콘덴서의 제조 방법.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 정전 용량이 크고, 또한 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서가 얻어지는 고체 전해 콘덴서용의 중합체 분산액을 제조할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 중합체 분산액을 사용하여, 정전 용량이 크고, 또한 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서의 제조 방법도 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 먼저, 본 명세서에 있어서의 용어 및 표기에 대한 정의 및 의의를 이하에 나타낸다.

[0028] 「다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자」에 있어서의 「다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화되었다」란, 다가 음이온이 시드 입자에 배위되고, 해당 시드 입자 표면을 덮고 있는 상태를 의미한다.

[0029] 「고형분」이란, 액 중의 수분을 증발시킨 증발 잔분을 의미하고, 「고형분 농도」는, 실시예에 기재된 측정 방법에 의해 측정된다.

[0030] 화합물명에 붙이는 「류」란, 당해 화합물 구조를 포함하는 화합물군을 의미하고, 치환기를 갖는 당해 화합물도 포함하고, 예를 들어 피롤류란, 피롤 구조를 포함하는 화합물군을 가리킨다.

[0031] 「(메트)아크릴산」이란, 아크릴산 및 메타크릴산의 총칭이다. 마찬가지로, 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 총칭이고, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및 메타크릴로일의 총칭이다.

[0032] [고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법]

[0033] 본 실시 형태의 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액의 제조 방법은, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자 및 다가 음이온의 적어도 어느 것을 포함하는 액 중에서, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체를 중합하여, 중합체 함유액을 얻는 공정 (1)과, 상기 중합체 함유액에 제1 분산 처리를 실시하여, 분산액 (a)를 얻는 공정 (2)와, 분산액 (a)에 전기 전도율 향상제를 첨가하여, 제2 분산 처리를 실시하여, 분산액 (b)를 얻는 공정 (3)을 포함한다.

[0034] 전기 전도율 향상제의 첨가 전의 제1 분산 처리뿐만 아니라, 첨가 후의 제2 분산 처리를 거침으로써, 정전 용량이 크고, 또한 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서의 고체 전해질의 형성에 적합한 중합체 분산액을 제조할 수 있다.

[0035] 〔공정 (1)〕

[0036] 본 실시 형태의 중합체 분산액의 제조 방법에 있어서의 공정 (1)에서는, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자 및 다가 음이온의 적어도 어느 것을 포함하는 액 중에서, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체를 중합하여, 중합체 함유액을 얻는다.

[0037] 중합체 함유액에는, 중합체로서 공액계 도전성 중합체와 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자와의 복합체 및/또는 공액계 도전성 중합체와 다가 음이온의 복합체가 포함될 수 있다.

[0038] <공액계 도전성 중합체>

[0039] 본 실시 형태의 중합체 분산액 및 중합체 함유액에 있어서의 중합체는, 공액계 도전성 중합체가 포함된다. 공액계 도전성 중합체는, 주쇄에 π 공액계를 갖는 유기 고분자 화합물이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 공액계 도전성 중합체는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다. 또한, 후술하는 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체의 단독 중합체여도 되고, 2종 이상의 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체를 공중합한 공중합체여도 된다.

[0040] 공액계 도전성 중합체로서는, 예를 들어 폴리피롤류, 폴리티오펜류, 폴리이소티아나프텐류, 폴리아세틸렌류, 폴리페닐렌류, 폴리페닐렌비닐렌류, 폴리아닐린류, 폴리아센류, 폴리티오펜비닐렌류 및 이것들의 공중합체 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 취급 용이성이나 입수 용이성 등의 관점에서, 폴리피롤류, 폴리티오펜류, 폴리아닐린류가 바람직하고, 폴리티오펜류가 보다 바람직하다.

[0041] 또한, 공액계 도전성 중합체는, 고도전성의 관점에서, 알킬기, 카르복시기, 술포기, 알콕시기, 수산기, 시아노기 등의 치환기를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0042] 폴리피롤류로서는, 예를 들어 폴리피롤, 폴리(N-메틸피롤), 폴리(3-메틸피롤), 폴리(3-에틸피롤), 폴리(3-n-프로필피롤), 폴리(3-부틸피롤), 폴리(3-옥틸피롤), 폴리(3-데실피롤), 폴리(3-도데실피롤), 폴리(3,4-디메틸피롤), 폴리(3,4-디부틸피롤), 폴리(3-카르복시피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시에틸피롤), 폴리(3-메틸-4-카르복시부틸피롤), 폴리(3-히드록시피롤), 폴리(3-메톡시피롤), 폴리(3-에톡시피롤), 폴리(3-부톡시피롤), 폴리(3-헥실옥시피롤), 폴리(3-메틸-4-헥실옥시피롤), 폴리(3-메틸-4-헥실옥시피롤) 등을 들 수 있다.

[0043] 폴리티오펜류로서는, 예를 들어 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3-헥실티오펜), 폴리(3-헵틸티오펜), 폴리(3-옥틸티오펜), 폴리(3-데실티오펜), 폴리(3-도데실티오펜), 폴리(3-옥타데실티오펜), 폴리(3-브로모티오펜), 폴리(3-클로로티오펜), 폴리(3-요오도티오펜), 폴리(3-시아노티오펜), 폴리(3-페닐티오펜), 폴리(3,4-디메틸티오펜), 폴리(3,4-디부틸티오펜), 폴리(3-히드록시티오펜), 폴리(3-메톡시티오펜), 폴리(3-에톡시티오펜), 폴리(3-부톡시티오펜), 폴리(3-헥실옥시티오펜), 폴리(3-헵틸옥시티오펜), 폴리(3-옥틸옥시티오펜), 폴리(3-데실옥시티오펜), 폴리(3-도데실옥시티오펜), 폴리(3-옥타데실옥시티오펜), 폴리(3,4-디히드록시티오펜), 폴리(3,4-디메톡시티오펜), 폴리(3,4-디에톡시티오펜), 폴리(3,4-디프로폭시티오펜), 폴리(3,4-디부톡시티오펜), 폴리(3,4-디헥실옥시티오펜), 폴리(3,4-디헵틸옥시티오펜), 폴리(3,4-디옥틸옥시티오펜), 폴리(3,4-디데실옥시티오펜), 폴리(3,4-디도데실옥시티오펜), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-프로필렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-부틸렌디옥시티오펜), 폴리(3-메틸-4-메톡시티오펜), 폴리(3-메틸-4-에톡시티오펜), 폴리(3-카르복시티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시에틸티오펜), 폴리(3-메틸-4-카르복시부틸티오펜), 폴리(3,4-에틸렌옥시티아티오펜) 등을 들 수 있다.

[0044] 폴리아닐린류로서는, 예를 들어 폴리아닐린, 폴리(2-메틸아닐린), 폴리(3-이소부틸아닐린), 폴리(2-아닐린술폰산), 폴리(3-아닐린술폰산) 등을 들 수 있다.

[0045] 공액계 도전성 중합체는, 상기한 화합물 중에서도, 고도전성의 관점에서, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(N-메틸피롤), 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3-메톡시티오펜), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 바람직하고, 또한, 우수한 내열성의 관점에서, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 보다 바람직하다.

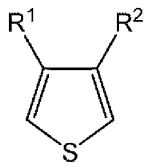
[0046] <공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체>

[0047] 공액계 도전성 중합체를 얻기 위한 단량체, 즉, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체는, 피롤류, 아닐린류 및 티오펜류로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 화합물이 갖는 치환기 X로서는, 예를 들어 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬기, 탄소 원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소 원자수 5 내지 10의 헤테로아릴기, 탄소 원자수 1 내지 18의 알콕시기, 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬티오기, 카르복시기, 수산기, 할로겐 원자, 시아노기 등을 들 수 있고, 또한 이들 2개 이상의 치환기 X가 축합 등에 의해 서로 결합

하여 환을 형성하고 있어도 된다. 또한, 이들 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기 및 알킬티오기는, 예를 들어 카르복시기, 수산기, 할로겐 원자, 시아노기 등의 더한층의 치환기 Y를 갖고 있어도 된다.

[0048] 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체로서는, 예를 들어 피롤, N-메틸피롤, 3-메틸피롤, 3-에틸피롤, 3-n-프로필피롤, 3-부틸피롤, 3-옥틸피롤, 3-데실피롤, 3-도데실피롤, 3,4-디메틸피롤, 3,4-디부틸피롤, 3-카르복실피롤, 3-메틸-4-카르복실피롤, 3-메틸-4-카르복시에틸피롤, 3-메틸-4-카르복시부틸피롤, 3-히드록시피롤, 3-메톡시피롤, 3-에톡시피롤, 3-부톡시피롤, 3-헥실옥시피롤, 3-메틸-4-헥실옥시피롤, 3-메틸-4-헥실옥시피롤 등의 피롤류; 티오펜, 3-메틸티오펜, 3-에틸티오펜, 3-프로필티오펜, 3-부틸티오펜, 3-헥실티오펜, 3-헵틸티오펜, 3-옥틸티오펜, 3-데실티오펜, 3-도데실티오펜, 3-옥타데실티오펜, 3-브로모티오펜, 3-클로로티오펜, 3-요오도티오펜, 3-시아노티오펜, 3-페닐티오펜, 3,4-디메틸티오펜, 3,4-디부틸티오펜, 3-히드록시티오펜, 3-메톡시티오펜, 3-에톡시티오펜, 3-부톡시티오펜, 3-헥실옥시티오펜, 3-헵틸옥시티오펜, 3-옥틸옥시티오펜, 3-데실옥시티오펜, 3-도데실옥시티오펜, 3-옥타데실옥시티오펜, 3,4-디히드록시티오펜, 3,4-디메톡시티오펜, 3,4-디에톡시티오펜, 3,4-디프로폭시티오펜, 3,4-디부톡시티오펜, 3,4-디헥실옥시티오펜, 3,4-디헵틸옥시티오펜, 3,4-디옥틸옥시티오펜, 3,4-디데실옥시티오펜, 3,4-디도데실옥시티오펜, 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 3,4-프로필렌디옥시티오펜, 3,4-부틸렌디옥시티오펜, 3-메틸-4-메톡시티오펜, 3-메틸-4-에톡시티오펜, 3-카르복시티오펜, 3-메틸-4-카르복시티오펜, 3-메틸-4-카르복시에틸티오펜, 3-메틸-4-카르복시부틸티오펜, 3,4-에틸렌옥시티아티오펜 등의 티오펜류; 아닐린, 2-메틸아닐린, 3-이소부틸아닐린, 2-아닐린술폰산, 3-아닐린술폰산 등의 아닐린류 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독이어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0049] 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체는, 상기한 화합물 중에서도, 도전성이 높은 공액계 도전성 중합체를 얻는 관점에서, 하기 식 (1)로 표시되는 티오펜류의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.



(1)

[0050]

[0051] 식 (1) 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬티오기, 또는 R^2와 R^3이 서로 결합하여 형성된, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 3 내지 10의 지환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 6 내지 10의 방향환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 내지 10의 산소 원자 함유 복소환, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 내지 10의 황 원자 함유 복소환, 혹은 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 내지 10의 황 원자 및 산소 원자 함유 복소환이다.

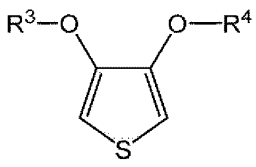
[0052] 여기서 말하는 치환기는, 상술한 치환기 Y와 마찬가지이고, 예를 들어 카르복시기, 수산기, 할로겐 원자, 시아노기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄소 원자수에는, 치환기 Y의 탄소수는 포함하지 않는 것으로 한다(이하, 마찬가지.).

[0053] 산소 원자 함유 복소환으로서는, 예를 들어 옥시란환, 옥세탄환, 푸란환, 히드로푸란환, 피란환, 피론환, 디옥산환, 트리옥산환 등을 들 수 있다.

[0054] 황 원자 함유 복소환으로서는, 예를 들어 티이란환, 티에탄환, 티오펜환, 티안환, 티오피란환, 티오피릴륨환, 벤조티오피란환, 디티안환, 디티올란환, 트리티안환 등을 들 수 있다.

[0055] 황 원자 및 산소 원자 함유 복소환으로서는, 예를 들어 옥사티올란환, 옥사티안환 등을 들 수 있다.

[0056] 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체는, 식 (1)로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 식 (2)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.



(2)

[0057]

[0058] 식 (2) 중, R^3 및 R^4는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기, 또는 R^3과 R^4가 서로 결합하여 형성된, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 3 내지 6의 산소 원자 함유 복소환이다.

[0059] R^3 및 R^4는, R^3과 R^4가 서로 결합하여 형성된, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 3 내지 6의 산소 원자 함유 복소환인 것이 바람직하다.

[0060] 산소 원자 함유 복소환으로서는, 예를 들어 디옥산환, 트리옥산환 등을 들 수 있고, 바람직하게는 디옥산환이다.

[0061] 여기서 말하는 치환기는, 상술한 치환기 Y와 마찬가지이고, 예를 들어 카르복시기, 수산기, 할로겐 원자, 시아노기 등을 들 수 있다.

[0062] 공액계 도전성 중합체를 얻는 중합 반응은, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체와, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자 및 다가 음이온의 적어도 어느 것을 포함하는 액(이하, 간단히, 단량체액이라고도 한다.) 중에서 행해진다.

[0063] 단량체액은, 균일한 중합 반응을 행하는 관점에서, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체가 용해, 유화 또는 분산되어 있는 것인 것이 바람직하다. 단량체액의 조제는, 예를 들어 호모 믹서나 호모지나이저 등의 교반기에 의한 교반, 초음파 조사 등에 의해 행할 수 있다.

[0064] 단량체액 중에는, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자 및 다가 음이온의 어느 한쪽만이 포함되어 있어도 되고, 또한 양쪽이 포함되어 있어도 된다.

[0065] 단량체액이, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자를 포함하는 경우, 중합체의 응집 억제의 관점에서, 다가 음이온을 더 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자 및 다가 음이온을 포함하는 것이 바람직하고, 시드 입자를 보호 콜로이드화하는 것과 동일한 다가 음이온을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 시드 입자와 별도로 첨가되는 다가 음이온의 양은, 사용하는 다가 음이온의 합계 100질량% 중, 바람직하게는 99질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 내지 90질량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 80질량%이다.

[0066] 단량체액의 조제에 사용되는 분산매로서는, 예를 들어 물; N-비닐피롤리돈, 헥사메틸포스포르아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 아미드류; 크레졸, 페놀, 크실레놀 등의 페놀류; 디프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 디글리세린, 이소프렌글리콜, 부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 네오펜틸글리콜 등의 다가 알코올류; 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 카르보네이트류; 디옥산, 디에틸에테르, 프로필렌글리콜디알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜디알킬에테르, 폴리프로필렌글리콜디알킬에테르 등의 에테르류; 3-메틸-2-옥사졸리디논 등의 복소환 화합물; 아세토니트릴, 글루타로디니트릴, 메톡시아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴류를 들 수 있다. 분산매는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 분산매는, 물을 포함하는 것이 바람직하고, 이 경우의 분산매 100질량% 중의 물의 함유량은, 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 50질량%, 더욱 바람직하게는 100질량%이다.

[0067] 또한, 단량체액의 조제에 사용되는 분산매는, 조제의 용이성의 관점에서, 후술하는 시드 입자의 제조에 사용되는 분산매와 동일한 종류인 것이 바람직하다.

[0068] 단량체액 100질량부 중의 분산매의 함유량은, 중합 반응 시의 적당한 점도 및 반응성의 관점에서, 바람직하게는 1 내지 99.9질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 99질량부, 더욱 바람직하게는 30 내지 98질량부이다.

[0069] <다가 음이온>

[0070] 다가 음이온이란, 음이온성기를 2개 이상 갖는 중합체이다. 다가 음이온은, 시드 입자의 표면에 배위되어 보호 콜로이드를 형성하고, 또한 공액계 도전성 중합체에 대한 도펀트로서 기능한다.

[0071] 음이온성기로서는, 예를 들어 술폰산 또는 그의 염을 포함하는 기, 인산 또는 그의 염을 포함하는 기, 1치환 인산에스테르기, 카르복실산 또는 그의 염을 포함하는 기, 1치환 황산에스테르기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 강산성기가 바람직하고, 술폰산 또는 그의 염을 포함하는 기, 인산 또는 그의 염을 포함하는 기가 보다 바람직하고, 술폰산 또는 그의 염을 포함하는 기가 더욱 바람직하다.

[0072] 염으로서는, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 암모늄 등의 염을 들 수 있다.

[0073] 음이온성기는, 다가 음이온을 구성하는 중합체의 주쇄에 결합되어 있어도 되고, 측쇄에 결합되어 있어도 된다. 음이온성기가 측쇄에 결합되어 있는 경우, 공액계 도전성 중합체에 대하여 높은 도프 효과를 얻는 관점에서, 음이온성기는 측쇄 말단에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0074] 다가 음이온은, 음이온성기 이외의 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0075] 치환기는, 다가 음이온을 구성하는 중합체의 주쇄에 결합되어 있어도 되고, 측쇄에 결합되어 있어도 된다. 측쇄에 치환기가 결합되어 있는 경우, 해당 치환기의 특성을 발휘시키는 관점에서, 치환기는 측쇄 말단에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0076] 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 수산기, 알콕시기, 시아노기, 페닐기, 히드록시페닐기, 에스테르기, 알케닐기, 이미드기, 아미드기, 아미노기, 옥시카르보닐기, 카르보닐기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 알킬기, 수산기, 시아노기, 히드록시페닐기, 옥시카르보닐기가 바람직하고, 알킬기, 수산기, 시아노기가 보다 바람직하다.

[0077] 알킬기는, 분산매에 대한 용해성 및 분산성, 공액계 도전성 중합체와의 상용성 및 분산성 등을 높게 하는 작용을 기대할 수 있다. 분산매에 대한 용해성, 공액계 도전성 중합체에 대한 분산성, 입체 장애 등의 관점에서, 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기가 바람직하다.

[0078] 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기 등의 쇄상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0079] 수산기는, 다른 수소 원자 등과의 수소 결합을 형성하기 쉽게 하고, 분산매에 대한 용해성, 공액계 도전성 중합체와의 상용성, 분산성 및 접착성을 높게 하는 작용을 기대할 수 있다. 수산기는, 다가 음이온을 구성하는 중합체의 주쇄에 결합한 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 말단에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0080] 시아노기 및 히드록시페닐기는, 공액계 도전성 중합체와의 상용성, 분산매에 대한 용해성 및 내열성을 높게 하는 작용을 기대할 수 있다. 시아노기는, 다가 음이온을 구성하는 중합체의 주쇄, 중합체의 주쇄에 결합한 탄소 원자수 1 내지 7의 알킬기 말단, 또는 중합체의 주쇄에 결합한 탄소 원자수 2 내지 7의 알케닐기 말단에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0081] 옥시카르보닐기는, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기가 바람직하고, 다가 음이온을 구성하는 중합체의 주쇄에 직접 또는 다른 관능기를 통해 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0082] 다가 음이온을 구성하는 중합체의 주쇄의 조성은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 다가 음이온을 구성하는 중합체의 주쇄 구조로서는, 예를 들어 폴리알킬렌, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 합성이나 입수 용이성 등의 관점에서, 폴리알킬렌이 바람직하다.

[0083] 폴리알킬렌은, 구성 단위가 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 중합체이고, 주쇄 구조에 탄소-탄소 이중 결합이 포함되어 있어도 된다.

[0084] 폴리알킬렌으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리펜텐, 폴리헥센, 폴리비닐알코올, 폴리비닐페놀, 폴리(3,3,3-트리플루오로프로필렌), 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등을 들 수 있다.

[0085] 폴리이미드로서는, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물, 비페닐테트라카르복실산 이무수물, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2,3,3-테트라카르복시디페닐에테르 이무수물, 2,2-[4,4'-디(디카르복시페닐옥시)페닐]프로판 이무수물 등의 산 무수물과, 옥시디아닐린, 파라페닐렌디아민, 메타페닐렌디아민, 벤조페논디아민 등의 디아민의 중축합에 의해 얻어지는 것을 들 수 있다.

[0086] 폴리아미드로서는, 예를 들어 폴리아미드6, 폴리아미드6,6, 폴리아미드6,10 등을 들 수 있다.

[0087] 폴리에스테르로서는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다.

[0088] 다가 음이온으로서는, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체의 분산매에 대한 분산성을 향상시키는 점에서, 상술한 바와 같이, 음이온성기로서 술폰산 또는 그의 염을 포함하는 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0089] 술폰산을 포함하는 기, 즉, 술포기($-SO_3H$)를 갖는 다가 음이온으로서는, 예를 들어 폴리비닐술폰산, 폴리스티렌술폰산, 폴리알릴술폰산, 폴리아크릴산에틸술폰산, 폴리아크릴산부틸술폰산, 폴리(2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산), 폴리이소프렌술폰산 및 이것들의 공중합체 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 고도전성의 관점에

서, 폴리스티렌술폰산, 폴리이소프렌술폰산, 폴리아크릴산에틸술폰산, 폴리아크릴산부틸술폰산이 바람직하고, 폴리스티렌술폰산이 보다 바람직하다. 또한, 수용성 등의 관점에서, 술포기가 술폰산염기로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 예를 들어 폴리스티렌술폰산나트륨이 적합하게 사용된다.

[0090] 다가 음이온은, 단량체액의 분산매에 대한 용해성, 공액계 도전성 중합체에 대한 도프 효과의 관점에서, 중량 평균 분자량이, 바람직하게는 1000 내지 1000000, 보다 바람직하게는 5000 내지 500000, 더욱 바람직하게는 50000 내지 300000이다.

[0091] 또한, 여기서 말하는 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산 분자량이다. 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법으로 측정된 값이다.

[0092] 다가 음이온은, 예를 들어 일본 특허 공개 제2005-76016호 공보 등에 기재되어 있는 공지된 제조 방법에 의해 제조할 수 있고, 또한 시판품을 사용할 수도 있다.

[0093] 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체의 중합에 사용되는 다가 음이온은, 중합체의 도전성 및 단량체액 중에서의 분산성의 관점에서, 시드 입자의 보호 콜로이드화에 사용되는 것, 중합 개시 전에 단량체액 중에 미리 투입해 두는 것 및/또는 중합 반응 중에 첨가하는 것의 합계량이, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체 1몰당, 음이온성기가 0.25 내지 30몰이 되는 양인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 25몰, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 20몰이 되는 양이다.

[0094] 또한, 공액계 도전성 중합체 100질량부에 대한 다가 음이온의 사용량은, 중합체의 도전성 및 단량체액 중에서의 분산성의 관점에서, 바람직하게는 10 내지 30000질량부, 보다 바람직하게는 20 내지 25000질량부, 더욱 바람직하게는 50 내지 20000질량부이다.

[0095] <시드 입자>

[0096] 시드 입자는 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화되는 입자이다.

[0097] 시드 입자는, 예를 들어 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래되는 구성 단위를 포함하는 중합체 입자가 바람직하다. 중합체 입자의 바람직한 예로서, 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어지는 단독 중합체 또는 공중합체의 입자를 들 수 있다. 중합체 입자에 사용되는 중합체는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상 병용되어도 되고, 또한 결정성 또는 비정질성의 어느 것이어도 된다. 결정성의 경우에는, 결정화도가 50% 이하인 것이 바람직하다.

[0098] 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 중합성의 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합을 갖고 있는 것이면 되고, 예를 들어 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트; 스티렌, α-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; 비닐피롤리돈 등의 복소환식 비닐 화합물; 히드록시알킬(메트)아크릴레이트; 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트 등의 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트; 아세트산비닐, 알칸산비닐 등의 비닐에스테르; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌 등의 모노올레핀; 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 공액 디올레핀; (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 등의 α,β-불포화 모노 또는 디카르복실산; 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 화합물; 아크롤레인, 다이아세톤아크릴아미드 등의 카르보닐기 함유 비닐 화합물 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 단량체는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0099] 에틸렌성 불포화 단량체는, 가교성 단량체를 포함하고 있어도 되고, 이들 에틸렌성 불포화 단량체끼리, 또한 활성 수소기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물과 조합하여 가교시켜도 된다. 가교 공중합체로 함으로써, 이것을 사용한 고체 전해질의 내수성, 내습성 및 내열성 등이 향상되기 쉬워진다.

[0100] 에틸렌성 불포화 단량체 중의 가교성 단량체의 함유량은, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 35질량% 이하, 더욱 바람직하게는 25질량% 이하이다.

[0101] 또한, 여기서 말하는 가교성 단량체란, 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합을 2개 이상 갖는 화합물, 또는 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 갖고, 또한 기타의 반응성기를 1개 이상 갖는 화합물을 가리킨다.

[0102] 가교성 단량체로서는, 예를 들어 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 α,β-에틸렌성 불포화 화합물; 비닐트리에톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 가수 분해성 알콕시실릴기 함유 α,β-에틸렌성 불포화 화합물; 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트 등의 다관능 비닐 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 카르보닐기 함유 α,β-에틸렌성 불포화 화합물(케톤기 함유의 것) 등의 가교성 단량체를, 폴리히드라진 화합물(특히, 옥살

산디히드라지드, 숙신산디히드라지드, 아디프산디히드라지드, 폴리아크릴산히드라지드 등의 2개 이상의 히드라지드기를 갖는 것)과 조합하여 가교시켜도 된다.

[0103] 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자를 포함하는 액은, 수지 에멀션으로서 얻을 수 있다. 수지 에멀션은, 상압 또는 내압 반응기에서, 라디칼 중합 반응으로 제조할 수 있고, 뱃치식, 반연속식 또는 연속식의 어느 방법이어도 된다. 안정된 중합 반응 및 시드 입자의 균일성 등의 관점에서, 다가 음이온 함유액에, 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 시드 입자 원료액을 연속적 또는 단속적으로 첨가하여 중합시키는 것이 바람직하다.

[0104] 수지 에멀션의 제조에 사용되는 다가 음이온 및 에틸렌성 불포화 단량체의 배합량은, 중합 반응 시의 증점의 억제 및 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자의 안정성의 관점에서, 다가 음이온 100질량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 단량체가, 바람직하게는 10 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 20 내지 90질량부, 더욱 바람직하게는 30 내지 80질량부이다.

[0105] 수지 에멀션 중의 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자의 입자경은, 시드 입자의 분산성 및 침강하기 어려움 등의 관점에서, 체적 기준에서의 50% 메디안 직경(d_{50})이, 바람직하게는 0.01 내지 10㎛, 보다 바람직하게는 0.05 내지 1㎛이고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.8㎛이다.

[0106] 또한, d_{50}은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구해진다.

[0107] 다가 음이온 함유액 및 시드 입자 원료액의 용매 또는 분산매는, 수성 매체가 바람직하고, 물, 또는 물과 수용성 용매의 혼합 용매가 보다 바람직하다. 혼합 용매 중에서의 수용성 용매의 비율은, 안정된 중합 반응의 관점에서, 30질량% 이하가 바람직하다.

[0108] 수용성 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 아세톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜류, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 등의 에테르류 등을 들 수 있다.

[0109] 다가 음이온이 시드 입자 및 수지 에멀션의 안정성에 기여하지만, 안정된 중합 반응의 관점에서, 필요에 따라, 유화제나 지방족 아민 등을 중합계 내에 첨가해도 된다. 유화제 및 지방족 아민의 종류나 사용량은, 다가 음이온의 사용량 및 에틸렌성 불포화 단량체의 조성 등에 따라 적절히 조정된다. 유화제 및 지방족 아민은, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0110] 유화제로서는, 예를 들어 알킬황산에스테르염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬술포숙신산염, 알킬디페닐에테르디술폰산염, 폴리옥시알킬렌알킬황산염, 폴리옥시알킬렌알킬인산에스테르 등의 음이온성 계면 활성제; 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌알킬페놀에테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌소르비탄 지방산 에스테르 등의 비이온성 계면 활성제를 들 수 있다.

[0111] 지방족 아민으로서는, 예를 들어 옥틸아민, 라우릴아민, 미리스틸아민, 스테아릴아민, 올레일아민 등의 제1급 아민; 디옥틸아민, 디라우릴아민, 디스테아릴아민, 디올레일아민 등의 제2급 아민; N,N-디메틸라우릴아민, N,N-디메틸미리스틸아민, N,N-디메틸파루미틸아민, N,N-디메틸스테아릴아민, N,N-디메틸베헤닐아민, N,N-디메틸올레일아민, N-메틸디데실아민, N-메틸디올레일아민 등의 제3급 아민 등을 들 수 있다.

[0112] 또한, 안정된 중합 반응의 관점에서, 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈 등의 수용성 고분자를, 제조하는 공액계 도전성 중합체의 특성을 손상시키지 않는 범위 내에 있어서, 중합계 내에 첨가해도 된다.

[0113] 라디칼 중합 반응의 중합 개시제는, 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 과산화수소, 과황산, 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨 등의 무기 과산화물류; 벤조일퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물류; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 아조 화합물류 등을 들 수 있다. 또한, 이들 중합 개시제에, 나트륨술폭실레이트포름알데히드, 아스코르브산류, 아황산염, 타르타르산 또는 그의 염, 황산철(II) 등과 조합하여, 레독스 중합을 행해도 된다. 또한, 필요에 따라, 알코올류, 머캅탄류 등의 연쇄 이동제를 사용해도 된다.

[0114] 라디칼 중합 반응에 있어서의 반응 온도는, 통상, 10 내지 100℃이고, 바람직하게는 30 내지 90℃이다. 반응 시간은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 원료의 양, 중합 개시제의 종류 및 반응 온도 등에 따라 적절히 조정된다.

[0115] 라디칼 중합 반응에 의해 얻어진 수지 에멀션은, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자를 안정적으로 유지하는 관점에서, 탈염해 두는 것이 바람직하다. 탈염의 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 투석법, 원심 분리 세정법, 이온 교환 수지를 사용한 이온 교환법 등을 들 수 있다.

[0116] <중합체 함유액>

[0117] 중합체 함유액을 얻기 위한, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체의 중합 반응은, 산화제의 존재하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0118] 산화제로서는, 예를 들어 퍼옥소디황산, 퍼옥소디황산암모늄, 퍼옥소디황산나트륨, 퍼옥소디황산칼륨 등의 퍼옥소디황산염; 3불화붕소 등의 금속 할로겐 화합물; 염화제2철, 황산제2철, 염화제2구리 등의 전이 금속 화합물; 산화은, 산화세슘 등의 금속 산화물; 과산화수소, 오존 등의 과산화물; 과산화벤조일 등의 유기 과산화물; 산소 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 퍼옥소디황산, 퍼옥소디황산염, 전이 금속 화합물이 바람직하고, 퍼옥소디황산염, 전이 금속 화합물이 보다 바람직하다. 산화제는 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0119] 산화제의 사용량은, 중합 반응의 적당한 촉진의 관점에서, 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 50 내지 1500질량부, 보다 바람직하게는 70 내지 1000질량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 500질량부이다.

[0120] 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체의 중합 반응 시의 온도는, 적당한 반응 속도 및 반응액의 점도 상승의 억제의 관점에서, 통상, 5 내지 80℃로 하고, 바람직하게는 10 내지 60℃, 보다 바람직하게는 15 내지 40℃로 한다. 온도는, 반응의 진행에 따라, 적절히 변화시켜도 된다.

[0121] 공액계 도전성 중합체의 구성 단위가 되는 단량체의 중합 반응은, 반응계의 균일화 및 중합체의 응집 억제의 관점에서, 교반하면서 행하는 것이 바람직하다. 교반 방법은, 반응계의 균일화가 도모되는 한, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 하이쉐어 믹서 등을 사용하여, 단량체액을 순환시켜 교반하는 방법 등을 들 수 있다.

[0122] 〔공정 (2)〕

[0123] 공정 (2)에서는, 공정 (1)에서 얻어진 중합체 함유액에 제1 분산 처리를 실시하여, 분산액 (a)를 얻는다.

[0124] 제1 분산 처리는, 중합체 함유액 중의 중합체의 응집 입자를 1차 입자로 해쇄하는 것을 목적하는 것이다. 분산 처리에 사용하는 장치로서는, 예를 들어 호모지나이저, 볼 밀, 하이쉐어 믹서, 초음파 분산 장치 등을 들 수 있다. 예를 들어, 전단 속도 5000s^{-1} 이상의 강한 전단력을 부여하여 교반하거나, 고압 호모지나이저 등을 사용하거나, 주파수 15 내지 100㎑ 정도의 초음파 조사에 의해 분산 처리를 행하는 것이 바람직하다. 분산 처리는, 플로식이어도 되고 뱃치식이어도 되고, 또한 복수회 행해도 된다.

[0125] 고압 호모지나이저를 사용하는 경우, 압력은, 분산 처리의 효율화 및 분산액의 온도 상승의 억제의 관점에서, 바람직하게는 1 내지 200㎫, 보다 바람직하게는 2 내지 150㎫, 더욱 바람직하게는 5 내지 100㎫이다.

[0126] 고압 호모지나이저를 사용한 분산 처리에 있어서의 합계 처리 시간은, 분산 처리의 효율화의 관점에서, 바람직하게는 15 내지 900분, 보다 바람직하게는 30 내지 600분, 더욱 바람직하게는 60 내지 300분이다.

[0127] 분산 처리가 분산액의 온도 상승을 수반하는 경우, 냉각기를 사용해도 된다. 냉각기는, 온도 상승을 제어할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 플레이트형 열교환기, 스파이럴식 열교환기, 튜브식 열교환기, 투입식 열교환기, 재킷 탱크 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 열교환 효율이나 장치 사이즈의 관점에서, 플레이트형식 열교환기, 스파이럴식 열교환기가 바람직하다.

[0128] 제1 분산 처리에 의해 얻어지는 분산액 (a)는 공정 (3)에 있어서의 제2 분산 처리를 효과적으로 행하는 관점에서, 중합체를 포함하는 고형분 농도가, 바람직하게는 0.2 내지 15질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 8질량%이다.

[0129] 분산액 (a)는 고형분 농도의 조정을 위해 희석해도 된다. 희석은, 분산 처리 전, 도중 및 후의 어느 타이밍이어도 된다. 분산 처리의 효율화 및 재응집의 억제의 관점에서, 분산 처리의 도중에 희석하고, 분산 처리를 복수회로 나누어 행하는 것이 바람직하다.

[0130] 희석에 사용하는 분산매는, 분산성의 현저한 변화를 회피하는 관점에서, 단량체액의 조제에 사용된 분산매와 동일한 것이 바람직하고, 물 또는 수성 매체가 보다 바람직하다.

[0131] 분산액 (a)는 고형분의 분산성을 유지하는 관점에서, 제1 분산 처리 후에 탈염해 두는 것이 바람직하다. 탈염의 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 투석법, 원심 분리 세정법, 이온 교환법 등을 들 수 있다.

[0132] 〔공정 (3)〕

[0133] 공정 (3)에서는, 공정 (2)에서 얻어진 분산액 (a)에 전기 전도율 향상제를 첨가하여, 제2 분산 처리를 실시하여, 분산액 (b)를 얻는다.

[0134] 제2 분산 처리는, 제1 분산 처리를 실시한 분산액 (a)에, 전기 전도율 향상제를 첨가한 후에, 다시 실시되는 분산 처리이다. 제2 분산 처리를 실시함으로써, 정전 용량이 크고, 또한 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서의 고체 전해질의 형성에 적합한 분산액 (b)가 얻어진다. 이와 같이 고체 전해질의 성능이 향상되는 것은, 분산액 (b) 중에서, 중합체, 다가 음이온 및 전기 전도율 향상제가, 제2 분산 처리를 거침으로써, 어떤 양호한 상호 작용이 발휘되기 때문이라고 생각된다.

[0135] 또한, 공정 (2)를 거치는 일 없이, 공정 (3)을 행한 경우, 전기 전도율 향상제가 첨가된 상태에서, 응집한 중합체 입자를 1차 입자까지 충분히 해쇄하는 것은 곤란하여, 균일한 분산 상태의 분산액을 얻을 수 없다.

[0136] 제2 분산 처리에 사용하는 장치 및 분산 처리 방법은, 제1 분산 처리와 마찬가지여도 된다.

[0137] 고압 호모지나이저를 사용하는 경우, 압력은, 제1 분산 처리와 마찬가지여도 된다.

[0138] 또한, 고압 호모지나이저를 사용한 제2 분산 처리의 합계 처리 시간은, 분산액 (a) 중의 중합체는 제1 분산 처리에서 입자의 응집이 풀어져 있는 점에서, 제1 분산 처리에 있어서의 합계 처리 시간보다도 짧아도 된다. 분산 처리의 효율화 및 분산액의 온도 상승의 억제의 관점에서, 제1 분산 처리의 합계 처리 시간보다도 짧은 것이 바람직하다. 고압 호모지나이저를 사용한 제2 분산 처리의 합계 처리 시간은, 본 발명의 효과 및 분산 처리의 효율화를 양립시키는 관점에서, 바람직하게는 20 내지 150분, 보다 바람직하게는 30 내지 120분, 더욱 바람직하게는 40 내지 90분이다.

[0139] 분산 처리가 분산액의 온도 상승을 수반하는 경우의 냉각도, 제1 분산 처리와 마찬가지로 행할 수 있다.

[0140] 제2 분산 처리에 의해 얻어지는 분산액 (b)는 고체 전해 콘덴서의 고체 전해질의 제조 효율의 관점에서, 고형분 농도가, 바람직하게는 0.2 내지 15질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 8질량%이다.

[0141] 분산액 (b)는 고형분 농도의 조정을 위해 희석해도 된다. 희석은, 분산 처리 전, 도중 및 후의 어느 타이밍이어도 된다. 분산 처리의 효율화의 관점에서, 분산 처리 전에 희석하는 것이 바람직하다.

[0142] 희석에 사용하는 분산매는, 분산성의 현저한 변화를 회피하는 관점에서, 단량체액의 조제에 사용된 분산매와 동일한 것이 바람직하고, 물 또는 수성 매체가 보다 바람직하다.

[0143] <전기 전도율 향상제>

[0144] 전기 전도율 향상제는, 분산액 (a)의 전기 전도율을 향상시킬 목적으로 첨가된다.

[0145] 전기 전도율 향상제로서는, 예를 들어 테트라히드로푸란 등의 에테르류; γ-부티로락톤, γ-발레로락톤 등의 락톤류; 카프로락탐, N-메틸카프로락탐, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸피롤리돈, N-옥틸피롤리돈, 피롤리돈 등의 아미드류 또는 락탐류; 테트라메틸렌술폰, 디메틸술폭시드 등의 술폰류 또는 술폭시드류; 수크로오스, 글루코오스, 프룩토오스, 락토오스 등의 당류 및 그의 유도체; 소르비톨, 만니톨 등의 당알코올류; 숙신이미드, 말레이미드 등의 이미드류; 2-푸란카르복실산, 3-푸란카르복실산 등의 푸란류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 폴리알코올류 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 에테르류, 락톤류, 아미드류 또는 락탐류, 당알코올류, 폴리알코올류가 바람직하고, 폴리알코올류가 특히 바람직하다. 구체적인 화합물로서는, 전기 전도율의 향상의 관점에서, 테트라히드로푸란, γ-부티로락톤, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디메틸술폭시드, 소르비톨이 바람직하고, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜이 보다 바람직하다. 전기 전도율 향상제는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0146] 전기 전도율 향상제의 첨가량은, 분산액 (a)의 전기 전도율의 향상 및 점도 상승의 억제의 관점에서, 분산액

(a)의 고형분 1질량부당, 바람직하게는 1 내지 30질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 25질량부, 더욱 바람직하게는 7 내지 20질량부 첨가한다.

[0147] <알칼리성 화합물>

[0148] 분산액 (b)는 pH 조정 및 접촉하는 금속 등의 부식 억제의 관점에서, 알칼리성 화합물이 첨가되어 있어도 된다.

[0149] 알칼리성 화합물은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 유기 또는 무기 알칼리성 화합물을 사용할 수 있다. 알칼리성 화합물은, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 알칼리성 화합물은, 공정 (3)에 있어서 첨가하는 것이 바람직하다.

[0150] 유기 알칼리성 화합물로서는, 예를 들어 방향족 아민, 지방족 아민, 복소환식 아민, 알칼리 금속 알콕시드 등을 들 수 있다.

[0151] 방향족 아민으로서는, 피리딘류, 이미다졸류, 피리미딘류, 피라진류, 트리아진류 등의 질소 함유 헤테로아릴류를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 용해성 등의 관점에서, 피리딘류, 이미다졸류, 피리미딘류가 바람직하다.

[0152] 지방족 아민으로서는, 예를 들어 에틸아민, n-옥틸아민, 디에틸아민, 디이소부틸아민, 메틸에틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 알릴아민, 2-에틸아미노에탄올, 2,2'-이미노디에탄올, N-에틸에틸렌디아민 등을 들 수 있다.

[0153] 복소환식 아민으로서는, 아제티딘류, 피롤리딘류, 피페리딘류, 피페라진류, 모르폴린류, 티오모르폴린류 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 범용성의 관점에서 모르폴린류가 바람직하다.

[0154] 모르폴린류의 구체예로서는, 모르폴린, 4-메틸모르폴린, 4-에틸모르폴린, 4-n-프로필모르폴린, 4-이소프로필모르폴린, 4-n-부틸모르폴린, 4-이소부틸모르폴린, 4-펜틸모르폴린, 4-헥실모르폴린, (R)-3-메틸모르폴린, (S)-3-메틸모르폴린, cis-2,6-디메틸모르폴린, 4-(1-시클로헥세닐)모르폴린, 1-모르폴리노-1-시클로펜텐, 4-페닐모르폴린, 4-(p-톨릴)모르폴린, 4-(2-아미노에틸)모르폴린, 4-(3-아미노프로필)모르폴린, 2-모르폴리노아닐린, 4-모르폴리노아닐린, 4-(2-모르폴리노에톡시)아닐린, 4-(4-피리딜)모르폴린, 4-아미노모르폴린, 4-(2-히드록시프로필)모르폴린, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 4-(3-히드록시프로필)모르폴린, 2-히드록시-3-모르폴리노프로판술폰산, 2-모르폴리노에탄술폰산, 3-모르폴리노프로판술폰산, 4-아세틸모르폴린, 4-아세토아세틸모르폴린, 4-아크릴로일모르폴린, 4-알릴모르폴린, 페닐모르폴린, 3-(모르폴리노)프로피온산에틸, 4-포르밀모르폴린, 4-(4-포르밀페닐)모르폴린 및 이것들의 염을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 입수 용이성 및 취급성 등의 관점에서, 모르폴린, 4-에틸모르폴린, 4-n-부틸모르폴린, 4-이소부틸모르폴린, 4-페닐모르폴린, 4-(2-히드록시프로필)모르폴린, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 4-(3-히드록시프로필)모르폴린이 바람직하고, 모르폴린, 4-에틸모르폴린 및 4-(2-히드록시에틸)모르폴린으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0155] 알칼리 금속 알콕시드로서는, 예를 들어 나트륨메톡시드, 나트륨에톡시드 등의 나트륨알콕시드; 칼륨알콕시드; 칼슘알콕시드 등을 들 수 있다.

[0156] 무기 알칼리성 화합물로서는, 예를 들어 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 암모니아 등을 들 수 있다.

[0157] 분산액 (a)로의 알칼리성 화합물의 첨가량은, 분산액 (b)가 접촉하는 금속 등의 부식 억제 및 중합체로부터의 다가 음이온의 탈도프의 억제 등의 관점에서, 분산액 (a)의 pH가, 바람직하게는 3 내지 13, 보다 바람직하게는 3 내지 8, 더욱 바람직하게는 4 내지 7이 되는 양으로 한다.

[0158] <다른 첨가제>

[0159] 분산액 (b)는 고체 전해 콘덴서용에 적합한 물성을 부여하는 관점에서, 전기 전도율 향상제 및 알칼리성 화합물에 해당하지 않는 다른 첨가제가 첨가되어 있어도 된다. 다른 첨가제는, 분산액 (b)의 전기 전도율이나 점도에 현저한 악영향을 미치지 않는 한, 종류 및 첨가량은 특별히 한정되는 것은 아니다. 다른 첨가제는, 공정 (2)에서 첨가되어도 된다.

[0160] 다른 첨가제로서는, 예를 들어 수용성 고분자 화합물, 수분산성 화합물, 계면 활성제, 소포제, 커플링제, 산화 방지제 등을 들 수 있다. 다른 첨가제는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0161] 수용성 고분자 화합물 및 수분산성 화합물은, 분산액 (b)의 점도 조정이나 도포 성능을 향상시키는 작용을 발휘할 수 있다.

[0162] 수용성 고분자 화합물 및/또는 수분산성 화합물을 첨가하는 경우, 합계한 첨가량은, 분산액 (b)의 전기 전도율이나 점도에 현저한 악영향을 미치는 일 없이, 상기 작용을 발휘하는 범위 내로 하는 관점에서, 분산액 (b) 중의 고형분 1질량부에 대하여, 바람직하게는 50질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.01 내지 40질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20질량부이다.

[0163] 수용성 고분자 화합물로서는, 예를 들어 폴리옥시알킬렌류, 수용성 폴리우레탄, 수용성 폴리에스테르, 수용성 폴리아미드, 수용성 폴리이미드, 수용성 폴리아크릴, 수용성 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 폴리옥시알킬렌류가 바람직하다.

[0164] 폴리옥시알킬렌류로서는, 예를 들어 올리고폴리에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 모노클로르히드린, 디에틸렌글리콜 모노클로르히드린, 올리고에틸렌글리콜 모노클로르히드린, 트리에틸렌글리콜 모노브롬히드린, 디에틸렌글리콜 모노브롬히드린, 올리고에틸렌글리콜 모노브롬히드린, 폴리에틸렌글리콜, 글리시딜에테르류, 폴리에틸렌글리콜글리시딜에테르류, 폴리에틸렌옥시드, 트리에틸렌글리콜·디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜·디메틸에테르, 디에틸렌글리콜·디메틸에테르, 디에틸렌글리콜·디에틸에테르·디에틸렌글리콜·디부틸에테르, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌디옥시드, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드 등을 들 수 있다.

[0165] 여기서 말하는 수분산성 화합물이란, 친수성이 낮은 화합물의 일부가 친수성이 높은 관능기로 치환된 것, 또는 친수성이 낮은 화합물의 주위에 친수성이 높은 관능기를 갖는 화합물이 흡착된 것(예를 들어, 에멀션 등)이며, 수중에서 침전되지 않고 분산되는 것이다.

[0166] 수분산성 화합물로서는, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 실리콘 수지 및 이들의 에멀션 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴 수지와 폴리에스테르나 폴리우레탄 등의 블록 공중합체나 그래프트 공중합체 등을 들 수 있다.

[0167] 계면 활성제로서는, 예를 들어 카르복실산염, 술폰산염, 황산에스테르염, 인산에스테르염 등의 음이온 계면 활성제; 아민염, 제4급 암모늄염 등의 양이온 계면 활성제; 카르복시베타인, 아미노카르복실산염, 이미다졸륨베타인 등의 양성 계면 활성제; 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드 등의 비이온 계면 활성제 등을 들 수 있다.

[0168] 소포제로서는, 예를 들어 실리콘 수지, 폴리디메틸실록산, 실리콘 오일 등을 들 수 있다.

[0169] 산화 방지제로서는, 예를 들어 페놀계 산화 방지제, 아민계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 비타민류 등을 들 수 있다.

[0170] [고체 전해 콘덴서의 제조 방법]

[0171] 본 실시 형태의 고체 전해 콘덴서의 제조 방법은, 상술한 본 실시 형태의 제조 방법에 의해 얻어진 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액을, 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속을 포함하는 다공성 양극체에 부착시키는 공정 (4)와, 다공성 양극체에 부착된 분산액으로부터, 분산매를 제거하여, 고체 전해질층을 형성하는 공정 (5)를 포함한다.

[0172] 본 실시 형태의 제조 방법으로 얻어진 중합체 분산액을 사용하여, 상기와 같은 공정에서 고체 전해질층을 형성함으로써, 정전 용량이 크고, 또한 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 적합하게 제조할 수 있다.

[0173] 〔공정 (4)〕

[0174] 공정 (4)에서는, 본 실시 형태의 제조 방법에 의해 얻어진 고체 전해 콘덴서용 중합체 분산액을, 표면에 유전체 피막을 갖는 밸브 금속을 포함하는 다공성 양극체에 부착시킨다.

[0175] 밸브 금속으로서는, 예를 들어 알루미늄, 베릴륨, 비스무트, 마그네슘, 게르마늄, 하프늄, 니오븀, 안티몬, 규소, 주석, 탄탈, 티타늄, 바나듐, 텅스텐, 지르코늄 및 이들 금속 중 적어도 하나를 포함하는 합금 또는 화합물을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 범용성의 관점에서, 알루미늄, 니오븀, 탄탈이 바람직하다.

[0176] 다공성 양극체는, 공지된 방법으로, 다공성의 밸브 금속의 표면에 유전체 피막을 형성함으로써 제조할 수 있다.

[0177] 다공성의 밸브 금속은, 예를 들어 고비표면적의 밸브 금속 분말의 소결이나, 밸브 금속박을 에칭함으로써 얻어진다.

[0178] 유전체 피막은, 예를 들어 다공성의 밸브 금속의 인산염 용액 중에서의 양극 산화에 의해, 다공성의 밸브 금속

의 표면에, 유전체 산화피막으로서 형성할 수 있다. 양극 산화에 있어서의 화성 전압은, 유전체 산화피막의 두께나 콘덴서의 내전압에 따라 설정되고, 바람직하게는 1 내지 800V, 보다 바람직하게는 1 내지 500V, 보다 바람직하게는 1 내지 300V이다.

[0179] 다공성 양극체로의 중합체 분산액의 부착은, 예를 들어 도포, 분무, 침지 등의 공지의 방법으로 행할 수 있다. 이들 방법 중에서도, 중합체 분산액을 다공성 양극체에 골고루 균일하게 침투시켜, 부착시킬 수 있는 점에서, 침지시키는 방법이 바람직하다. 또한, 다공성 양극체의 구멍 내 등의 세부까지 중합체 분산액을 충분히 침투시키기 위해, 감압 하에서 함침시켜도 된다.

[0180] 다공성 양극체에 중합체 분산액을 침지에 의해 부착시키는 경우, 중합체 분산액의 분산매의 종류나 점도 등에 따라 다르기도 하지만, 통상, 10 내지 35℃ 정도의 중합체 분산액에, 10초 내지 5분 정도, 다공성 양극체를 중합체 분산액에 침지시킨다.

[0181] 〔공정 (5)〕

[0182] 공정 (5)에서는, 공정 (4)에서 얻어진 다공성 양극체에 부착된 중합체 분산액으로부터, 분산매를 제거하여, 고체 전해질층을 형성한다.

[0183] 여기서 말하는 분산매의 제거란, 분산매가 전혀 없는 상태로 하는 것만을 의미하는 것은 아니고, 고체 전해 콘덴서의 제조에 지장을 초래하는 경우가 없는 범위 내에서 분산매가 일부 잔존해 있어도 된다.

[0184] 분산매의 제거는, 제거 효율의 관점에서, 가열 처리에 의한 건조가 바람직하다. 가열 조건은, 분산매의 비점이나 휘발성, 중합체의 산화 열화 등을 고려하여 적절히 설정되고, 통상, 실온 내지 300℃, 바람직하게는 40 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 50 내지 200℃에서 5초 내지 수 시간, 가열 처리한다. 가열 장치로서는, 예를 들어 핫 플레이트, 오븐, 열풍 건조기 등을 사용할 수 있고, 건조의 효율화의 관점에서, 감압 하에서 건조시켜도 된다.

[0185] 고체 전해질층의 두께의 균일화 등의 관점에서, 공정 (5) 후, 다시, 공정 (4), 공정 (5)를 차례로 반복해도 되고, 공정 (4) 및 공정 (5)의 반복 조작을 2회 이상 행해도 된다. 또한, 공정 (4)를 2회 이상 행한 후, 공정 (5)를 행해도 된다.

[0186] 또한, 공정 (5)에서 형성된 고체 전해질층에, 임의의 전해액을 함침시켜도 된다.

[0187] 고체 전해질층에 함침시키는 전해액으로서는, 전해 콘덴서용의 공지된 전해액을 사용할 수 있고, 예를 들어 염을 포함하고 있어도 되는 극성 유기 용매를 들 수 있다.

[0188] 염으로서는, 예를 들어 암모늄염; 테트라메틸암모늄염, 트리에틸메틸암모늄염, 테트라에틸암모늄염 등의 제4급 암모늄염; 에틸디메틸이미다졸리늄염, 테트라메틸이미다졸리늄염 등의 아미디늄염; 메틸아민염, 에틸아민염, 프로필아민염 등의 제1급 아민염; 디메틸아민염, 디에틸아민염, 에틸메틸아민염, 디부틸아민염 등의 제2급 아민염; 트리메틸아민염, 트리에틸아민염, 트리부틸아민염, 에틸디메틸아민염, 에틸디이소프로필아민염 등의 제3급 아민염; 나트륨염; 칼륨염 등을 들 수 있다.

[0189] 염을 구성하는 산으로서는, 예를 들어 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 피멜산, 수베르산, 세바스산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 말레산, 아디프산, 벤조산, 톨루일산, 에난트산, 말론산, 1,6-데칸디카르복실산, 1,7-옥탄디카르복실산, 아젤라산, 레조르신산, 플로로글루신산, 갈산, 겐티스산, 프로토카테큐산, 피로카테큐산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 카르복실산; 술폰산 등의 유기산을 들 수 있다. 또한, 붕산, 인산, 아인산, 차아인산, 탄산, 규산 등을 들 수 있다. 또한, 보로디살리실산, 보로디옥살산, 보로디글리콜산, 보로디말론산, 보로디숙신산, 보로디아디프산, 보로디아젤라산, 보로디벤조산, 보로디말레산, 보로디락트산, 보로디말산, 보로디타르타르산, 보로디시트르산, 보로디프탈산, 보로디(2-히드록시)이소부티르산, 보로디레조르신산, 보로디메틸살리실산, 보로디나프토산, 보로디만델산, 보로디(3-히드록시)프로피온산 등의 붕소 착체 등도 들 수 있다.

[0190] 전해액의 극성 유기 용매로서는, 프로톤성 용매를 사용할 수 있고, 예를 들어 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 시클로부탄올, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 벤질알코올 등의 1가 알코올류;로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메톡시프로필렌글리콜, 디메톡시프로판올, 폴리에틸렌글리콜이나 폴리옥시에틸렌글리세린 등의 알킬렌옥시드 부가물 등의 다가 알코올류 및 옥시알코올 화합물류 등을 들 수 있다.

[0191] 또한, 극성 유기 용매로서 비프로톤성 용매도 사용할 수 있고, 예를 들어 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술

폰, 술포란, 3-메틸술포란, 2,4-디메틸술포란 등의 술폰류; N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-에틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, 헥사메틸포스포릭아미드 등의 아미드류; γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, δ-발레로락톤, N-메틸-2-피롤리돈, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 이소부틸렌카르보네이트 등의 락톤류 및 환상 아미드류; 아세토니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, 글루타로니트릴 등의 니트릴류; 디메틸술폭시드 등의 옥시드류 등을 들 수 있다.

[0192] 전해액은 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제로서는, 예를 들어 붕산과 만니트나 소르비트 등의 다당류의 착화합물; 붕산과 다가 알코올의 착화합물; 붕산에스테르류; o-니트로벤조산, m-니트로벤조산, p-니트로벤조산, o-니트로페놀, m-니트로페놀, p-니트로페놀, p-니트로벤질알코올 등의 니트로류; 인산에스테르류 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0193] 본 실시 형태의 고체 전해 콘덴서의 제조 방법에 있어서는, 공정 (4) 및 (5)를 거치는 것 이외는, 공지된 고체 전해 콘덴서의 제조 공정과 마찬가지로 행할 수 있다. 따라서, 기존의 콘덴서 소자에 있어서, 본 실시 형태의 고체 전해 콘덴서의 제조 방법을 적용함으로써, 종래보다도, 정전 용량이 크고, 또한 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 제조할 수 있다.

[0194] **실시예**

[0195] 이하, 실시예 및 비교예에 의해, 본 실시 형태를 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0196] [측정 방법]

[0197] 실시예 및 비교예에 있어서의 각종 물성의 측정 방법은 이하와 같다.

[0198] 〔중량 평균 분자량〕

[0199] 폴리스티렌술폰산나트륨의 중량 평균 분자량(Mw)은 겔 침투 크로마토그래피로, 이하의 측정 조건에서 측정한 표준 폴리스티렌 환산 분자량으로서 구했다.

[0200] <측정 조건>

[0201] 측정 장치: 「Shodex(등록 상표) GPC 101」, 쇼와 덴코 가부시키가이샤제

[0202] 사용 칼럼: 「OHpak SB-806M HQ」, 쇼와 덴코 가부시키가이샤제

[0203] 칼럼 온도: 40℃

[0204] 용출액: 물

[0205] 용출 속도: 1mL/분

[0206] 표준 시료: 폴리스티렌

[0207] 〔유리 전이 온도〕

[0208] 유리 전이 온도는, 시드 입자를 질소 가스 분위기 하에서 건조시킨 시료에 대하여, JIS K 7121: 2012에 준거하여, 시차 주사 열량 측정(DSC: Differential scanning calorimetry)에 의해 구했다. 알루미늄팬에 밀봉한 시료를, 시차 주사 열량계(「EXSTAR DSC/SS7020」, 가부시키가이샤 히타치 하이테크 사이언스사제; 질소 가스 분위기 하, 승온 속도 20℃/분; 온도 범위 0 내지 150℃)에 의해 측정했다. 얻어진 DSC 곡선의 시프트하기 전(저온측)의 베이스 라인과, 유리 전이의 변곡점에서의 접선의 교점의 온도를, 시드 입자의 유리 전이 온도 Tg[℃]로서 구했다.

[0209] 〔입경〕

[0210] 시드 입자의 입경은, 입자경 분포 측정 장치(마이크로트랙(등록 상표) UPA형, 닛키소 가부시키가이샤제)에서 측정한 50% 체적 누적 입자경(d_{50})으로 나타낸다.

[0211] 〔고형분 농도〕

[0212] 각종 액의 고형분 농도는, 시료 약 10g을 칭량하여, 적외선 수분계(「FD-720」, 가부시키가이샤 케트 가가쿠 겐

큐쇼제; 가열 조건 110℃/30분)에 의해 수분량을 측정하여, 증발 잔분을 고형분으로서 산출했다.

[0213] 〔pH〕

[0214] 분산액 (a)의 pH는, pH미터(「HM-30G」, 도아 DKK 가부시키가이샤제; 25℃)에 의해 측정했다.

[0215] [고체 전해 콘덴서용 분산액의 제조]

[0216] 〔실시예 1〕

[0217] <시드 입자 함유액의 제조>

[0218] 스티렌 86g, 2-에틸헥실아크릴레이트 49g, 디비닐벤젠 15g 및 폴리스티렌술폰산나트륨(「폴리너스(등록 상표) PS-5」, 도소·파인캠 가부시키가이샤제; Mw 약 120000; 이하, 동일하다.) 22질량% 수용액 500g을 교반 혼합하여, 단량체액 (1)을 조제했다.

[0219] 한편, 폴리스티렌술폰산나트륨 22질량% 수용액 1000g을 교반하면서 80℃로 승온하고, 이것에 과황산칼륨 2g을 첨가하여, 단량체액 (2)를 조제했다.

[0220] 단량체액 (2)에, 단량체액 (1) 및 과황산칼륨 2.5질량% 수용액 40g을, 각각, 2시간 및 2.5시간에 걸쳐서 적하하고, 80℃에서 2시간 유지한 후, 실온(25℃)까지 냉각하였다.

[0221] 얻어진 반응액에, 양이온 교환 수지(「앰버라이트(등록 상표) IR120B-H」, 오르가노 가부시키가이샤제; 이하, 동일하다.) 1500mL 및 음이온 교환 수지(「앰버라이트(등록 상표) IRA410-OH」, 오르가노가부시키가이샤제; 이하, 동일하다.) 1500mL를 첨가하여, 12시간 교반한 후, 이온 교환 수지를 여과 분별했다. 순수를 첨가하여, 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자(Tg 30℃, 입경(d_{50}) 0.46㎛)를 포함하는 시드 입자 함유액을 얻었다(고형분 농도 15.0질량%). 상기 공정에 의해 다가 음이온에 의해 보호 콜로이드화된 시드 입자가 생성되었다.

[0222] <단량체액 1의 제조>

[0223] 1L 폴리에틸렌제 용기 내에서, 순수 223.2g, 폴리스티렌술폰산나트륨 12질량% 수용액 31.5g 및 상기 시드 입자 함유액 34.0g을, 32℃에서 교반 혼합했다. 이것에, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 2.80g을 첨가하고, 호모 믹서(「로보 믹스(등록 상표)」, 프라이믹스 가부시키가이샤제; 4000rpm; 이하, 동일하다.)에 의해 30분간 유화 혼합하여, 단량체액 1(시드 입자 있음)을 얻었다(3,4-에틸렌디옥시티오펜 1몰당, 사용한 폴리스티렌술폰산나트륨 합계량 중의 술폰산나트륨기 1.9몰).

[0224] <중합체 함유액의 제조>

[0225] 단량체액 1291.5g을, 하이쉐어 믹서(「마일더(등록 상표) MDN303V」, 가부시키가이샤제; 5000rpm, 32℃) 및 순환 펌프가 접속된 스테인리스제 용기에 투입하고, 교반 날개 및 하이쉐어 믹서에 의해, 순환시키면서 교반하고, 퍼옥소디황산나트륨 5.89g 및 황산철(III)6수화물의 1질량% 수용액 6.88g을 첨가하고, 24시간, 중합 반응을 행하여, 중합체 함유액을 얻었다(중합체 100질량부에 대한 폴리스티렌술폰산나트륨의 합계 사용량 261질량부).

[0226] <분산액 (a)의 제조>

[0227] 고형분 농도 5.80질량%의 중합체 함유액을 순수로 1500mL로 희석했다(고형분 농도 4.73질량%). 그 후, 고압 호모지나이저(「TwinPanda 600」, Niro Soavi사제; 400bar(40MPa); 이하, 동일하다.)에 의해, 45분간, 제1 분산 처리(1회째)를 행하였다.

[0228] 또한, 순수를 더하여 고형분 농도 3.99질량%로 희석했다. 그 중 1500mL를 고압 호모지나이저에 의해, 135분간, 제1 분산 처리(2회째)를 행하였다.

[0229] 이어서, 양이온 교환 수지 125.6mL 및 음이온 교환 수지 109.9mL로, 3시간, 이온 교환하여 탈염하여, 분산액 (a)를 얻었다(pH1.9).

[0230] <분산액 (b)의 제조>

[0231] 분산액 (a)에, 모르폴린 10g 및 순수를 더하여, 고형분 농도 1.6질량%, pH4.7로 조정했다. 희석한 분산액 (a) 100질량부에 대하여, 전기 전도율 향상제로서 디에틸렌글리콜 25질량부(분산액 (a)의 고형분 1질량부당 15.6질량부)를 첨가했다. 그 후, 고압 호모지나이저에 의해, 60분간, 제2 분산 처리를 행하여, 분산액 (b)를 얻었다

(고형분 농도 1.28질량%, pH4.7).

[0232] 〔실시예 2〕

[0233] 실시예 1의 분산액 (b)의 제조에 있어서, 고형분 농도 1.6질량%의 분산액 (a) 100질량부에 대한 디에틸렌글리콜의 첨가량을 15질량부(분산액 (a)의 고형분 1질량부당 9.4질량부)로 하고, 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 분산액 (b)를 제조했다.

[0234] 〔실시예 3〕

[0235] 실시예 1의 분산액 (b)의 제조에 있어서, 디에틸렌글리콜을 에틸렌글리콜로 변경하고, 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 분산액 (b)를 제조했다.

[0236] 〔실시예 4 내지 6〕

[0237] 실시예 2의 분산액 (b)의 제조에 있어서, 디에틸렌글리콜을 트리에틸렌글리콜로 변경하고, 또한 제2 분산 처리를 하기 표 1에 나타내는 시간으로 하고, 그 이외는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 분산액 (b)를 각각 제조했다.

[0238] 〔비교예 1 내지 4〕

[0239] 실시예 1 내지 3 및 5의 분산액 (b)의 제조에 있어서, 고압 호모지나이저에 의한 제2 분산 처리를 행하지 않고, 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 1 내지 4의 분산액 (b')을 각각 제조했다.

[0240] 〔실시예 7〕

[0241] 실시예 1에 있어서의 시드 입자 함유액의 제조를 행하지 않고, 시드 입자를 포함하지 않는 단량체액 2를 이하와 같이 하여, 제조했다.

[0242] 1L 폴리에틸렌제 용기 내에서, 순수 225.7g 및 폴리스티렌술폰산나트륨 12질량% 수용액 63.0g을, 32℃에서 교반 혼합했다. 이것에, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 2.80g을 첨가하고, 호모 믹서에 의해, 30분간 유화 혼합하여, 단량체액 2(시드 입자 없음)를 얻었다(3,4-에틸렌디옥시티오펜 1몰당, 사용한 폴리스티렌술폰산나트륨 합계량 중의 술폰산나트륨기 2.0몰).

[0243] 실시예 1의 중합체 함유액의 제조에 있어서, 단량체액 1을 단량체액 2로 변경하고, 그 이후는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 분산액 (b)를 제조했다(분산액 (a)의 고형분 1질량부당 디에틸렌글리콜 15.6질량부).

[0244] 〔실시예 8〕

[0245] 실시예 7의 분산액 (b)의 제조에 있어서, 디에틸렌글리콜의 첨가량을 분산액 (a)의 고형분 1질량부당 9.4질량부로 변경하고, 그 이외는 실시예 7과 마찬가지로 하여, 분산액 (b)를 제조했다.

[0246] 〔비교예 5 및 6〕

[0247] 실시예 7 및 8의 분산액 (b)의 제조에 있어서, 고압 호모지나이저에 의한 제2 분산 처리를 행하지 않고, 그 이외는 실시예 7과 마찬가지로 하여, 비교예 5 및 6의 분산액 (b')을 각각 제조했다.

[0248] [고체 전해 콘덴서 시료의 제조]

[0249] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 분산액 (b) 및 분산액 (b')의 각각을 사용하여, 이하와 같이 하여, 고체 전해 콘덴서 시료를 제조했다.

[0250] 알루미늄 전해 콘덴서 소자(내전압 35V, 설계 용량 400μF)의 다공성 양극체를, 대기 분위기 하에서, 25℃에서, 분산액 (b) 또는 분산액 (b')에 5분간 함침시킨 후, 열풍 건조기(「ST-110」, 에스펙 가부시키가이샤제)에 의해, 120℃에서 30분간 건조시켜, 다공성 양극체의 유전체 산화피막의 표면에 고체 전해질층이 형성된 고체 전해 콘덴서 시료를 얻었다.

[0251] 각 고체 전해 콘덴서 시료에 대하여, 프레시죤 LCR 미터(「E4980A」, 애질런트·테크놀로지 가부시키가이샤제)에 의해, 120㎐에서의 정전 용량[μF], 그리고 100㎑ 및 120㎐에서의 등가 직렬 저항(ESR)[mΩ]을 측정했다.

[0252] 이들 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	시드 입자	전기 전도율 향상제	첨가량*1 [질량부]	제2 분산 처리 시간[분]	정전 용량 [μF]	ESR [mΩ]	
						100kHz	120Hz
실시예 1	있음	디에틸렌글리콜	15.6	60	422	11.2	148
비교예 1				—	405	11.9	164
실시예 2	있음	디에틸렌글리콜	9.4	60	386	13.4	249
비교예 2				—	365	13.9	268
실시예 3	있음	에틸렌글리콜	15.6	60	351	16.0	430
비교예 3				—	300	19.8	548
실시예 4	있음	트리에틸렌글리콜	9.4	30	368	12.7	237
실시예 5				60	384	11.5	188
실시예 6				120	386	11.3	175
비교예 4				—	351	13.0	317
실시예 7	없음	디에틸렌글리콜	15.6	60	421	10.4	123
비교예 5				—	347	11.0	317
실시예 8	없음	디에틸렌글리콜	9.4	60	420	11.4	163
비교예 6				—	342	12.0	344

(비고) *1 분산액 (a)의 고형분 1질량부당

[0253]

[0254] 표 1에 나타낸 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 전기 전도율 향상제를 첨가한 후, 제2 분산 처리를 실시하여 얻어진 분산액 (b)를 사용함으로써(실시예 1 내지 8), 제2 분산 처리를 행하지 않고 제조한 분산액 (b')을 사용한 경우(비교예 1 내지 6)에 비해, 정전 용량이 4% 이상 크고, 또한 ESR이 낮은 고체 전해 콘덴서를 제조할 수 있는 것이 확인되었다.

[0255] 또한, 비교예 4 및 실시예 4 내지 6의 비교로부터, 제2 분산 처리 시간이 길수록, 정전 용량이 크고, 또한 ESR이 낮은 경향이 보였다. 또한, 실시예 6은, 실시예 5와 비교하여, 정전 용량의 증가 및 ESR의 저하의 정도는 크지 않기 때문에, 중합체 분산액의 제조 효율을 고려하면, 제2 분산 처리 시간은 60분간으로 충분하다고 할 수 있다.