

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/064939

発行日 平成25年4月11日(2013.4.11)

(43) 国際公開日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**H01G 9/035 (2006.01)** H01G 9/02 311

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

出願番号	特願2011-543086 (P2011-543086)	(71) 出願人	000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2010/006258		
(22) 国際出願日	平成22年10月22日(2010.10.22)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(31) 優先権主張番号	特願2009-268530 (P2009-268530)	(74) 代理人	100118061 弁理士 林 博史
(32) 優先日	平成21年11月26日(2009.11.26)	(72) 発明者	西谷 仁志 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(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) 【要約】

従来のアルキルリン酸エステルアニオンと同等の比電導度と高い火花電圧かつリフロー工程でのコンデンサの膨れが少ない性能を有し、ショートが発生しない高信頼性のアルミニウム電解コンデンサ用電解液およびアルミニウム電解コンデンサを提供する。本発明は、一般式(1)又は(2)で示されるアルキルリン酸エステルアニオン(a)とアミジニウムカチオン(b)からなる電解質(c)、ホウ酸(d)とジエチレングリコール(e)と分子量が130~350のポリアルキレングリコール(f)および/または分子量が130~350のポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(g)とを反応してなり、ホウ素含有量が5~14重量%であるホウ酸エステル(h)並びに有機溶媒(j)を含有するアルミニウム電解コンデンサ用電解液である。



## 【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電解コンデンサに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来における電解コンデンサの電解液としては、フタル酸等の芳香族カルボン酸の第3級アンモニウム塩を電解質塩としたものや、マレイン酸の第3級アンモニウム塩を電解質塩としたもの、アミジン類を陽イオン成分とする電解質塩を用いた電解液などが知られている。

## 【0003】

このアミジン類を陽イオン成分とする電解質塩は、比電導度が高く、コンデンサの低抵抗化を図ることができ、かつ電気化学反応により生じる水酸化物イオンとN-C-Nのアミジン基との反応によって速やかに電解生成物が消失するため、コンデンサを構成する材料である樹脂やゴム、金属を劣化させたり、腐食させることがないことから信頼性の優れた特性を有するものである。

## 【0004】

しかしながら、このアミジン類を陽イオン成分とする電解質塩を用いた電解液は、優れた特性を有する反面、電解コンデンサの中でも特にアルミ電解コンデンサにとって必要不可欠な特性である耐電圧が低いという課題を有していた。

## 【0005】

上記課題を解決するためにアミジン類塩を備え、かつ電解質塩の濃度が5～25重量%である電解液に、多価アルコール、ほう酸、ほう酸と多価アルコールの錯化合物から選ばれる1種以上を添加した電解コンデンサ駆動用電解液が提案されている（例えば特許文献1参照）。

## 【0006】

一方、近年、環境負荷物質の使用量削減のため、はんだの鉛フリー化が進んでいる。この鉛フリーはんだに対応するためには、リフロー工程時の温度を260℃まで高くする必要がある。しかしながら、上記特許文献の方法では多価アルコール、ほう酸、ほう酸と多価アルコールの錯化合物から縮合水が発生するためにコンデンサ内の水分率が高く、鉛フリーはんだリフロー（以下リフロー）炉の熱（例えば260℃）により、コンデンサ内の水分が気化し、内圧が上昇することでコンデンサに膨れが発生するために、コンデンサの基板への面実装が困難であった。つまりリフローによる膨れを抑制するには電解液中の水分を低く抑えることが必要である。

## 【0007】

そこで、水分を生成する多価アルコール、ほう酸、ほう酸と多価アルコールの錯化合物を用いず、火花電圧が高いアルキルリン酸エステルのアニオンからなる電解液が提案されている（例えば特許文献2参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特開平9-213583号公報

【特許文献2】特開2008-135693号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

しかし、アルキルリン酸エステルアニオンを用いた電解液は高い火花電圧を示すものの、電解液の火花電圧が不安定になる場合があり、まれに電圧印可時に突発的にショートが起こるといった問題があった。すなわち、本発明の課題は、従来のアルキルリン酸エステルアニオンと同等の比電導度と高い火花電圧かつリフロー工程でのコンデンサの膨れが少ない性能を有し、ショートが発生しない高信頼性のアルミニウム電解コンデンサ用電解液お

10

20

30

40

50

よび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】

【0010】

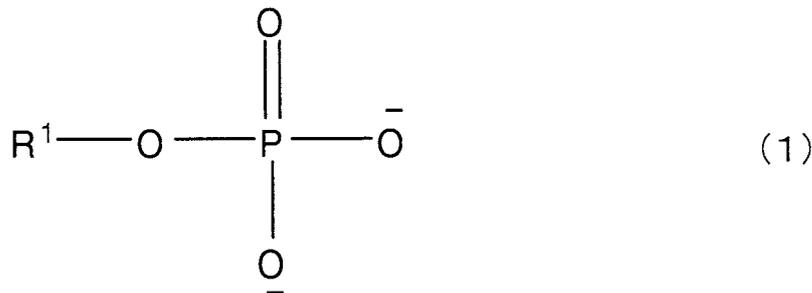
上記問題を解決するために本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、アルキルリン酸エステルアニオンを用いた電解液に、特定のホウ酸エステルを添加することで、上記2つの課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記一般式(1)又は(2)で示されるアルキルリン酸エステルアニオン(a)とアミジニウムカチオン(b)からなる電解質(c)、ホウ酸(d)とジエチレングリコール(e)と分子量が130~350のポリアルキレングリコール(f)および/または分子量が130~350のポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(g)とを反応してなり、ホウ素含有量が5~14重量%であるホウ酸エステル(H)並びに有機溶媒(j)を含有するアルミニウム電解コンデンサ用電解液；及び該電解液を用いてなるアルミニウム電解コンデンサである。

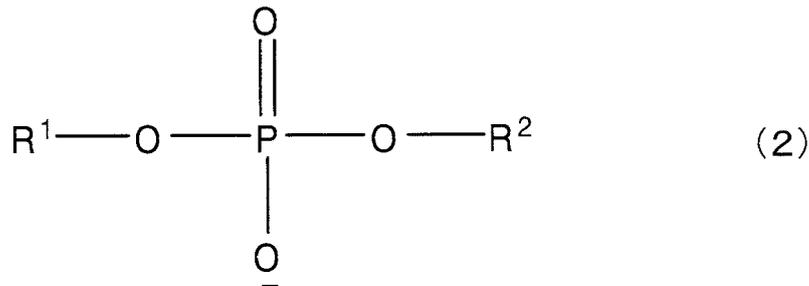
10

【0011】

【化1】



20



30

【0012】

[式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~10のアルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基である。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同じでも異なってもよい。]

【発明の効果】

【0013】

本発明の電解液を用いたアルミニウム電解コンデンサは、従来電解液と同等の抵抗および高い耐電圧を有し、リフロー工程でのコンデンサの膨れが少なく、ショートが発生しない高い信頼性を有する。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の形態について説明する。

<ホウ酸エステル(H)>

ホウ酸エステル(H)は、ホウ酸(d)とジエチレングリコール(e)と分子量が130~350のポリアルキレングリコール(f)および/または分子量が130~350のポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(g)とを反応してなるものである。すなわち、(H)は(d)、(e)、(f)、又は(d)、(e)、(g)、又は(d)、(e)

50

)、(f)、(g)のいずれかの組合せの原料を反応させて得られるものである。

反応条件：上記組合せの原料を混合し、その混合物を60～90 に加熱し徐々に減圧して25～45 Torrにしてエステル化(脱水)を行なう。さらに100～110 まで加熱してエステル化する。水分と低沸分を留去し終わるまで反応して粘チヨウ液体のホウ酸エステル(H)を得ることができる。

ホウ酸エステル(H)は40 での粘度が2～30 Pa・sであることが好ましく、5～15 Pa・sであることがさらに好ましい。粘度はレオメーターにより測定される。

#### 【0015】

ホウ酸エステル(H)製造時の各原料の仕込み比は、ホウ酸(d)が25～80重量%、さらに好ましくは40～60重量%で、ジエチレングリコール(e)が10～65重量%、さらに好ましくは15～40重量%で、ポリアルキレングリコール(f)が10～65重量%、さらに好ましくは15～40重量%、(f)のモノアルキルエーテル(g)が10～65重量%、さらに好ましくは15～40重量%である。ただし、(e)と(f)または(e)と(g)または(e)と(f)と(g)の合計重量%は20～75重量%、さらに好ましくは40～60重量%である。

10

#### 【0016】

ホウ酸エステル(H)中のホウ素含有量は5～14重量%であり、好ましくは6～13重量%である。ホウ酸エステル(H)中のホウ素含有量が5重量%未満である場合は突発的なショートの発生を抑える観点から効果が小さい。ホウ酸エステル(H)中のホウ素含有量が14重量%を超える場合はホウ酸エステル(H)の合成の観点から支障があり、また電解液中に溶解しにくい。

20

#### 【0017】

ホウ酸エステル(H)中のホウ素含有量は、次の方法で測定することができる。

100mlビーカーに試料を秤量(S g)し、グリセリン溶液(グリセリン：イオン交換水=等容量)50mlを加え、0.1mol/l苛性カリ標準液で電位差滴定を行い、変曲点までに要した0.1mol/l苛性カリ標準液の敵定量(A ml)を求める。

下記式により算出し、2回以上の試験結果の差がホウ酸含量として0.2%以内で一致した時の平均値を小数点以下2位まで求める。

ホウ素含量(重量%) = { (A × f × 1.08) / (S × 1000) } × 100  
ここで、f は0.1mol/l苛性カリ標準液の力価を示す。

30

#### 【0018】

ホウ酸エステル(H)の含有量は、比電導度と火花電圧の両立の観点から、ホウ酸エステル(H)、電解質(C)および有機溶媒(J)の合計重量に基づいて、好ましくは1～30重量%、特に好ましくは2～20重量%である。

#### 【0019】

ポリアルキレングリコール(f)および/またはポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(g)は石油、石炭、カーバイドなどを原料として得られた低分子量単量体を人工的に重合反応で高分子量化したものであって、重付加および付加重合からなる群より選ばれる少なくとも1種の方法により重合して得られるものが好ましい。低分子量単量体としては、エチレンオキシド、およびプロピレンオキシドが好ましい。

40

#### 【0020】

ポリアルキレングリコール(f)およびポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(g)の分子量は130～350である。さらに好ましくは分子量が150～250のものである。

#### 【0021】

(f)および(g)の数平均分子量が130未満であれば(f)及び(g)はコンデンサの封口ゴムを透過してホウ酸が析出してコンデンサのショートを招くため好ましくない。また(f)及び(g)の数平均分子量が350を超えるものはホウ酸エステルになった際、粘度が高いため取り扱いが困難であり、また電解液の比電導度を低下させるため好ましくない。

50

## 【 0 0 2 2 】

ポリアルキレングリコール ( f ) としては以下のものが挙げられる。

- ・エチレングリコール類

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、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール等。

- ・プロピレングリコール類

プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール等。

- ・エチレンオキサイド - プロピレンオキサイド共重合体類

エチレンオキサイド - プロピレンオキサイド共重合体類(以下、E O / P O 共重合体類と記載する。)は、エチレングリコール又はプロピレングリコールのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体で、その構造はランダム、ブロック、交互のうちの一つからなる共重合体であり、分子量が 1 3 0 ~ 3 5 0 のもの。

## 【 0 0 2 3 】

ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル ( g ) としては以下のものが挙げられる。( g ) のアルキル基は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましい。

- ・エチレングリコール類のモノアルキルエーテル

2 - メトキシエタノール、ジ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モノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノメチルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノメチルエーテル、ヘプタエチレングリコールモノメチルエーテル等。

2 - エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノエチルエーテル等。

エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、ペンタエチレングリコールモノプロピルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノプロピルエーテル等。

エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ペンタエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノイソプロピルエーテル等。

- ・プロピレングリコール類のモノアルキルエーテル

1 - メトキシ - 2 - プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、ペンタプロピレングリコールモノメチルエーテル等。

1 - エトキシ - 2 - プロパノール、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノエチルエーテル、ペンタプロピレングリコールモノエチルエーテル等。

プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、テトラプロピレングリコールモノプロピルエーテル等。

プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、テトラプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル等。

- ・E O / P O 共重合体類のモノアルキルエーテル

E O / P O 共重合体類の片末端の水素原子が炭素数 1 ~ 3 のアルキル基で置換されたもので、分子量が 1 3 0 ~ 3 5 0 のもの。

10

20

30

40

50

## 【0024】

(f)および(g)のうち、(g)が好ましく、(g)のうち、EO/PO共重合体類のモノアルキルエーテル、及びエチレングリコール類のモノアルキルエーテルがさらに好ましく、エチレングリコール類のモノアルキルエーテルが特に好ましい。

## 【0025】

<電解質(C)>

電解質(C)はアルキルリン酸エステルアニオン(a)とアミジニウムカチオン(b)とからなる塩である。

アルキルリン酸エステルアニオン(a)としては、(a1)モノアルキルリン酸エステルのモノアニオンおよびジアニオン、並びに(a2)ジアルキルリン酸エステルのモノアニオンが含まれる。以下に具体例を示す。

10

## 【0026】

(a1)モノアルキルリン酸エステル{一般式(1)で示されるアルキルリン酸エステルアニオン(ジアニオン)および一般式(2)で示されるアルキルリン酸エステル( $R^2$ が水素原子;モノアニオン)に対応する。}

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、およびモノ(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。

20

## 【0027】

(a2)ジアルキルリン酸エステル{一般式(2)で示されるアルキルリン酸エステルアニオン(モノアニオン)に対応する。}

## 【0028】

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、およびジ(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。

30

## 【0029】

アルキルリン酸エステルアニオン(a)は、一種または二種以上を併用してもよく、またモノアニオンとジアニオンの混合物でもよい。

## 【0030】

これらのうち、一般式(2)において、 $R^1$ および $R^2$ が炭素数1~8のアルキル基であるモノアニオンが好ましく、さらに好ましくはジメチルリン酸エステルアニオン、ジエチルリン酸エステルアニオン、ジ(n-プロピル)リン酸エステルアニオン、ジ(iso-プロピル)リン酸エステルアニオン、ジ(n-ブチル)リン酸エステルアニオン、ジ(iso-ブチル)リン酸エステルアニオン、ジ(tert-ブチル)リン酸エステルアニオンおよびビス(2-エチルヘキシル)リン酸エステルアニオンである。

40

## 【0031】

一般に工業的に入手できるアルキルリン酸エステルは、モノアルキルリン酸エステル、ジアルキルリン酸エステル、およびトリアルキルリン酸エステルの混合物であるが、本発明において、アルキルリン酸エステルアニオン(a)としては、ジアルキルリン酸エステルを使用することが好ましい。ジアルキルリン酸エステルアニオンを得る方法は特に限定されないが、イミダゾリウム塩{モノメチル炭酸塩、水酸化物塩等}と工業的に入手できるトリアルキルリン酸エステルとを混合し、加水分解を行うことにより、イミダゾリウムカチオンとジアルキルリン酸エステルアニオンとの塩を得る方法が好ましい。

## 【0032】

50

アミジニウムカチオン (b) としては、環状アミジニウムカチオン及び鎖状アミジニウムカチオンが挙げられるが、環状アミジニウムカチオンが好ましい。環状アミジニウムカチオンとしては、(b1) イミダゾリニウムカチオンおよび (b2) イミダゾリウムカチオンがより好ましい。

【0033】

(b1) 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など。

10

20

【0034】

(b2) 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など。

30

40

【0035】

アミジニウムカチオンは、一種または二種以上を併用してもよい。上記のうち、さらに好ましくは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である。

【0036】

アルキルリン酸エステルアニオン (a) とアミジニウムカチオン (b) との組み合わせとしては、モノアニオンとモノカチオン、ジアニオンとモノカチオン、モノアニオンとジアニオンの混合物とモノカチオン等が例示できる。

【0037】

50

電解質 ( C ) としては、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・モノメチルリン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・ジメチルリン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・モノエチルリン酸エステルアニオン、 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アニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・モノ ( n - プロピル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・ジ ( n - プロピル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・モノ ( i s o - プロピル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・ジ ( i s o - プロピル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・モノ ( n - ブチル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・ジ ( n - ブチル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・モノ ( i s o - ブチル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・ジ ( i s o - ブチル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・モノ ( t e r t - ブチル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・ジ ( t e r t - ブチル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・モノ ( 2 - エチルヘキシル ) リン酸エステルアニオン、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・ビス ( 2 - エチルヘキシル ) リン酸エステルアニオン、 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリニウム・モノエチルリン酸エステルアニオン、 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリニウム・ジエチルリン酸エステルアニオン、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリニウム・モノエチルリン酸エステルアニオン、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリニウム・ジエチルリン酸エステルアニオン、 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリニウム・モノエチルリン酸エステルアニオン、 および 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリニウム・ジエチルリン酸エステルアニオン等が挙げられる。これらのなかで 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アニオンが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

&lt; 有機溶媒 ( J ) &gt;

有機溶媒 ( J ) としては、 ( 1 ) アルコール、 ( 2 ) エーテル、 ( 3 ) アミド、 ( 4 ) オキサゾリジノン、 ( 5 ) ラクトン、 ( 6 ) ニトリル、 ( 7 ) カーボネート、 ( 8 ) スルホン及び ( 9 ) その他の有機溶媒が含まれる。

## 【 0 0 3 9 】

( 1 ) 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、2 - メトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、フルフリルアルコールなど )、2 価アルコール ( エチレングリコール ( 以下、E G と記す。 )、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、3 - メトキシ - 1 , 2 - プロパンジオールなど )、3 価アルコール ( グリセリンなど )、4 価以上のアルコール ( ヘキシトールなど ) など。

## 【 0 0 4 0 】

( 2 ) 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など )、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など )、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など ) など。

## 【 0 0 4 1 】

( 3 ) 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など）、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など）、プロピオンアミド（N , N - ジメチルプロピオンアミドなど）、ピロリドン（N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドンなど）、ヘキサメチルホスホリルアミドなど。

【0042】

(4) 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 - オキサゾリジノンなど。

【0043】

(5) ラクトン

- ブチロラクトン（以下、GBLと記す。）、- アセチル - - ブチロラクトン、  
- ブチロラクトン、- パレロラクトン、- パレロラクトンなど。

【0044】

(6) 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、ベンゾニトリルなど。

【0045】

(7) 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など。

【0046】

(8) スルホン

スルホラン（以下、SLと記す。）、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなど。

【0047】

(9) 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、キシレンなど）パラフィン溶媒（ノルマルパラフィン、イソパラフィンなど）など。

【0048】

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 - ブチロラクトン、スルホラン、エチ  
レングリコールである。

【0049】

電解質（C）の含有量は、比電導度と有機溶媒への溶解度の観点から、電解質（C）、  
ホウ酸エステル（H）および有機溶媒（J）の合計重量に基づいて、好ましくは2 ~ 70  
重量%、特に好ましくは4 ~ 40重量%である。

有機溶媒（J）の含有量は、比電導度の観点から、電解質（C）、ホウ酸エステル（H）  
および有機溶媒（J）の合計重量に基づいて、好ましくは30 ~ 98重量%、特に好ま  
しくは60 ~ 96重量%である。

【0050】

本発明の電解液の製造方法としては、特に限定されないが、

(1) 電解質（C）、ホウ酸エステル（H）、有機溶媒（J）を一括して仕込み、溶解さ  
せる方法

(2) (C)と(J)を溶解させ、(C)と(J)の溶液と(H)を溶解させる方法

(3) (H)と(J)を溶解させ、(H)と(J)の溶液と(C)を溶解させる方法

(4) (C)と(H)を混合し溶融させ、その溶融物と(J)を溶解させる方法

等の方法が挙げられる。

溶解する方法としては、製造スケールにも依るが、例えば、通常の櫛型攪拌羽根を用い  
て、室温または80 ~ 140 で、均一に溶解するまで攪拌する方法などが挙げられる。

また、(C)、(H)を溶解させるときは、まず(C)、(H)を(J)の一部で溶解

10

20

30

40

50

させた溶液を、(J)、又は(C)又は(H)の(J)溶液に加えて溶解させてもよい。

これらのなかで、(C)の有機溶媒(J)の溶液に、(H)の有機溶媒(J)の溶液を加えて溶解させることが好ましい。

【0051】

本発明の電解液は、さらに多価カルボン酸のアンモニウム塩(N)を含有することが好ましい。

(N)を0~10重量%、好ましくは1~5重量%含有させることによって、本発明の電解液の耐リフロー性とショート発生抑制を維持したまま比電導度を向上させることができる。

【0052】

多価カルボン酸のアンモニウム塩(N)は、多価カルボン酸のアニオン(m)とアンモニウムカチオン(k)とからなる塩である。

多価カルボン酸としては以下の例が挙げられる。

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、セパチン酸など)、不飽和ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など)]、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、ピロメリット酸など]、S含有ポリカルボン酸[チオジプロピオン酸など]。

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、ひまし油脂肪酸など]；芳香族オキシカルボン酸[サリチル酸、マンデル酸など]

；

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、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ウラル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸など)、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、オレイン酸など)]；芳香族モノカルボン酸[安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸など]

【0053】

アンモニウムカチオン(k)としては、テトラアルキル4級アンモニウムカチオン、トリアルキル3級アンモニウムカチオン、アミジニウムカチオンが含まれる。

テトラアルキル4級アンモニウムカチオンは環状テトラアルキル4級アンモニウムカチオン及び鎖状テトラアルキル4級アンモニウムカチオンが挙げられる。

トリアルキル3級アンモニウムカチオンは環状トリアルキル3級アンモニウムカチオン及び鎖状トリアルキル3級アンモニウムカチオンが挙げられる。

アミジニウムカチオンは環状アミジニウムカチオン及び鎖状アミジニウムカチオンが挙げられるが、環状アミジニウムカチオンが好ましい。環状アミジニウムカチオンとしては、イミダゾリニウムカチオンおよびイミダゾリウムカチオンがより好ましい。

【0054】

多価カルボン酸のアンモニウム塩(N)としては、テトラエチルアンモニウム・フタル酸モノアニオン、トリエチルアンモニウム・フタル酸モノアニオン、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸モノアニオン等が好ましい。

【0055】

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、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-ニトロフェノールなど)など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、電解質(C)と有機溶媒(J)の重量に基づいて、好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下がよい。

【0056】

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

10

20

30

40

50

解コンデンサとしては、特に限定されず、例えば、巻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】

【0057】

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。以下、部は重量を表す。

<製造例1>電解質(C-1)の製造

ジメチルカーボネート16部のメタノール溶液74部に、2,4-ジメチルイミダゾリン10部を滴下して、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。

【0058】

リン酸トリブチルエステル62部を、上記の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46部のメタノール溶液に加え、水5.4部を添加し、100×20時間攪拌することで、リン酸トリブ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・ジブチルリン酸エステルモノアニオン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(HOCC<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、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、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム・ジブチルリン酸エステルモノアニオン電解質(C-1)を得た。収率は99部{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46部の重量に基づく収率、以下同様。}であった。電解質(C-1)の分子量は280であった。

【0059】

<製造例2>ホウ酸エステル(H-1)の製造

ホウ酸(50部)とジエチレングリコール(20部)とテトラエチレングリコールモノメチルエーテル(分子量208)(30部)を混合し、80に加熱し徐々に減圧して30 Torrにしてエステル化を行い、さらに105まで加熱することでエステル化と低沸分を留去することで透明粘ちょう液体(80部)を得た。この透明粘ちょう液体をホウ酸エステル(H-1)とする。該ホウ酸エステル(H-1)のホウ素含有量は9.4%であった。(H-1)の40の粘度は10.7Pa・sであった。

【0060】

<実施例1>

25部の電解質(C-1)を69部の有機溶媒(J-1)-ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-1)を6部添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は0.6部であった。(H-1)の濃度、(C-1)の濃度は、(C-1)と(J-1)と(H-1)の合計重量に対して各6重量%及び25重量%であった。

【0061】

<製造例3>ホウ酸エステル(H-2)の製造

ホウ酸(25部)とジエチレングリコール(45部)とジエチレングリコールモノエチルエーテル(分子量134)(30部)を混合し、80に加熱し徐々に減圧して30 Torrにしてエステル化を行い、さらに105まで加熱することでエステル化と低沸分を留去することで透明粘ちょう液体(80部)を得た。この透明粘ちょう液体をホウ酸エステル(H-2)とする。該ホウ酸エステル(H-2)のホウ素含有量は5.1%であった。(H-2)の40の粘度は7.2Pa・sであった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

25部の電解質(C-1)を69部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-2)を6部添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は0.7部であった。(H-2)の濃度、(C-1)の濃度は、(C-1)と(J-1)と(H-2)の合計重量に対して各6重量%及び25重量%であった。

## 【 0 0 6 3 】

## &lt; 製造例 4 &gt; ホウ酸エステル(H-3)の製造

ホウ酸(65部)とジエチレングリコール(21部)とペンタプロピレングリコールモノエチルエーテル(分子量336)(14部)を混合し、80 に加熱し徐々に減圧して30 Torrにしてエステル化を行い、さらに105 まで加熱することでエステル化と低沸分を留去することで透明粘ちょう液体(80部)を得た。この透明粘ちょう液体をホウ酸エステル(H-3)とする。該ホウ酸エステル(H-3)のホウ素含有量は13.9%であった。(H-3)の40 の粘度は14.2 Pa・sであった。

10

## 【 0 0 6 4 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

25部の電解質(C-1)を69部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-3)を6部添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は0.6部であった。(H-3)の濃度、(C-1)の濃度は、(C-1)と(J-1)と(H-3)の合計重量に対して各6重量%及び25重量%であった。

20

## 【 0 0 6 5 】

## &lt; 製造例 5 &gt; 電解質(C-2)の製造

ジメチルカーボネート16部のメタノール溶液74部に、2,4-ジメチルイミダゾリン10部を滴下して、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。

## 【 0 0 6 6 】

リン酸トリエチルエステル(TEP:大八化学工業社製)42部を、製造例1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46部のメタノール溶液に加え、水5.4部を添加し、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モノアニオンのメタノール溶液を得た。上記溶液を1.0 kPa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(HO<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、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、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モノアニオン電解質(C-2)を得た。収率は99部{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46部の重量に基づく収率、以下同様。}であった。電解質(C-2)の分子量は280であった。

30

## 【 0 0 6 7 】

## &lt; 製造例 6 &gt; ホウ酸エステル(H-4)の製造

ホウ酸(50部)とジエチレングリコール(20部)とEO/PO共重合体のモノエチルエーテル分子量222、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの重量比3/1、付加様式:ブロック)(30部)を混合し、80 に加熱し徐々に減圧し30 Torrにしてエステル化を行い、さらに105 まで加熱することでエステル化と低沸分を留去することで透明粘ちょう液体(80部)を得た。この透明粘ちょう液体をホウ酸エステル(H-4)とする。該ホウ酸エステル(H-4)のホウ素含有量は9.5%であった。(H-4)の40 の粘度は8.3 Pa・sであった。

40

## 【 0 0 6 8 】

## &lt; 実施例 4 &gt;

50

25部の電解質(C-2)を69部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-4)を6部添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は0.8部であった。(H-4)の濃度、(C-2)の濃度は、(C-2)と(J-1)と(H-4)の合計重量に対して各6重量%及び25重量%であった。

【0069】

<製造例7> 電解質(C-3)の製造

製造例1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59部のメタノール溶液にリン酸モノエチルエステルとリン酸ジエチルエステルの混合物(社製)41部を加え、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・モノエチルリン酸エステルモノアニオンと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モノアニオンの混合物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( $\text{HOCOC}_2\text{H}_5$ )、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、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・モノエチルリン酸エステルモノアニオンと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モノアニオンの混合電解質(C-3)を得た。収率は99部{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59部の重量に基づく収率、以下同様。}であった。電解質(C-3)の分子量は266および280であった。

10

20

【0070】

<実施例5>

25部の電解質(C-3)を65部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-1)を10部添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は0.7部であった。(H-1)の濃度、(C-3)の濃度は、(C-3)と(J-1)と(H-1)の合計重量に対して各10重量%及び25重量%であった。

【0071】

<製造例8> 電解質(C-4)の製造

ジメチルカーボネート12部のメタノール溶液74部に、1-メチルイミダゾール14部を滴下して、130℃で70時間攪拌することで、1エチル-3-メチルイミダゾリウム・メチルカーボネート塩のメタノール溶液を得た。

30

【0072】

リン酸トリエチルエステル(TEP:大八化学工業社製)50部を、製造例7で得た1エチル-3-メチルイミダゾリウム・メチルカーボネート塩50部のメタノール溶液に加え、塩交換反応を行い、1エチル-3-メチルイミダゾリウム・ジエチルリン酸エステルモノアニオン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( $\text{HOCOC}_2\text{H}_5$ )、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、1エチル-3-メチルイミダゾリウム・ジエチルリン酸エステルモノアニオン電解質(C-4)を得た。収率は99部{1エチル-3-メチルイミダゾリウム・メチルカーボネート塩50部の重量に基づく収率、以下同様。}であった。電解質(C-4)の分子量は266であった。

40

【0073】

<実施例6>

25部の電解質(C-4)を72部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-1)を3部添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は0.8部であった。(H-1)の濃度、(C-4)の濃度は、(C-4)と

50

( J - 1 ) と ( H - 1 ) の合計重量に対して各 3 重量 % 及び 2.5 重量 % であった。

【 0074 】

< 製造例 9 > ホウ酸エステル ( H - 5 ) の製造

ホウ酸 ( 50 部 ) とジエチレングリコール ( 30 部 ) とテトラエチレングリコール ( 分子量 194 ) ( 20 部 ) を混合し、 80 に加熱し徐々に減圧して 30 Torr にしてエステル化を行い、さらに 105 まで加熱することでエステル化と低沸分を留去することで透明粘ちょう液体 ( 80 部 ) を得た。この透明粘ちょう液体をホウ酸エステル ( H - 5 ) とする。該ホウ酸エステル ( H - 5 ) のホウ素含有量は 9.6 % であった。( H - 5 ) の 40 の粘度は 10.1 Pa · s であった。

【 0075 】

< 実施例 7 >

2.5 部の電解質 ( C - 1 ) を 6.8 部の有機溶媒 ( J - 2 ) - ブチロラクトン / スルホラン = 90 / 10 に溶解させた。そこにホウ酸エステル ( H - 5 ) を 7 部添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は 0.5 部であった。( H - 5 ) の濃度、( C - 1 ) の濃度は、( C - 1 ) と ( J - 2 ) と ( H - 5 ) の合計重量に対して各 7 重量 % 及び 2.5 重量 % であった。

【 0076 】

< 製造例 10 > 多価カルボン酸のアンモニウム塩 ( N - 1 ) の製造

ジメチルカーボネート 1.6 部のメタノール溶液 7.4 部に、2, 4 - ジメチルイミダゾリン 1.0 部を滴下して、120 で 1.5 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。

【 0077 】

フタル酸 ( 川崎化成工業社製 ) 4.2 部を、製造例 1 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 4.6 部のメタノール溶液に加え、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・フタル酸モノアニオンのメタノール溶液を得た。上記溶液を 1.0 kPa 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 (  $\text{HOCOC}_2\text{H}_5$  )、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、1, 2, 3, 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸モノアニオン ( N - 1 ) を得た。収率は 9.9 部 { 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 4.6 部の重量に基づく収率、以下同様。 } であった。( N - 1 ) の分子量は 280 であった。

【 0078 】

< 実施例 8 >

2.5 部の電解質 ( C - 1 ) を 6.8 部の有機溶媒 ( J - 2 ) - ブチロラクトン / スルホラン = 90 / 10 に溶解させた。そこにホウ酸エステル ( H - 5 ) を 7 部添加し、さらに 1, 2, 3, 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸モノアニオン ( N - 1 ) を添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は 0.5 部であった。( H - 5 ) の濃度、( C - 1 ) の濃度は、( C - 1 ) と ( J - 2 ) と ( H - 5 ) の合計重量に対して各 7 重量 % 及び 2.5 重量 % であった。

【 0079 】

< 製造例 11 > ホウ酸エステル ( H - 6' ) の製造

ホウ酸 ( 50 部 ) とジエチレングリコール ( 20 部 ) とジエチレングリコールモノメチルエーテル ( 分子量 120 ) ( 30 部 ) を混合し、70 に加熱し徐々に減圧し 40 Torr にしてエステル化を行い、さらに 105 まで加熱、30 Torr まで減圧することでエステル化と低沸分を留去することで透明粘ちょう液体 ( 80 部 ) を得た。この透明粘ちょう液体をホウ酸エステル ( H - 6' ) とする。該ホウ酸エステル ( H - 6' ) のホウ素含有量は 9.7 % であった。( H - 6' ) の 40 の粘度は 10.8 Pa · s であった。

【 0080 】

10

20

30

40

50

## &lt; 比較例 1 &gt;

25部の電解質(C-1)を69部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-6')を6部添加して混合し、電解液を得た。水の含有量は0.7部であった。(H-6')の濃度、(C-1)の濃度は、(C-1)と(J-1)と(H-6')の合計重量に対して各6部及び25部であった。

【0081】

## &lt; 製造例 12 &gt; ホウ酸エステル(H-7')の製造

ホウ酸(50部)とジエチレングリコール(20部)とヘプタエチレングリコールモノエチルエーテル(分子量354)(30部)を混合し、80 に加熱し徐々に減圧し30 Torrにしてエステル化を行い、さらに105 まで加熱することでエステル化と低沸分を留去することで透明粘ちょう液体(80部)を得た。この透明粘ちょう液体をホウ酸エステル(H-7')とする。該ホウ酸エステル(H-7')のホウ素含有量は9.2%であった。(H-7')の40 の粘度は9.3 Pa・sであった。

10

【0082】

## &lt; 比較例 2 &gt;

25部の電解質(C-1)を69部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-7')を6部添加して混合し、電解液を得た。水の含有量は0.6部であった。(H-7')の濃度、(C-1)の濃度は、(C-1)と(J-1)と(H-7')の合計重量に対して各6重量%及び25重量%であった。

20

【0083】

## &lt; 比較例 3 &gt;

13部の1, 2, 3, 4 - テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸モノアニオン(N-1)を87部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにマンニットを4部、ホウ酸を3部添加して混合し、電解液を得た。水の含有量は2.6部であった。(N-1)の濃度は、(N-1)と有機溶媒(J-1)とマンニットとホウ酸の合計重量に対して13重量%であった。

【0084】

## &lt; 比較例 4 &gt;

25部の電解質(C-1)を75部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた電解液を得た。水の含有量は0.3部であった。(C-1)の濃度は、(C-1)と(J-1)の合計重量に対して25重量%であった。

30

【0085】

## &lt; 製造例 13 &gt; ホウ酸エステル(H-8')の製造

ホウ酸(15部)とジエチレングリコール(43部)とテトラエチレングリコールモノメチルエーテル(分子量208)(42部)を混合し、80 に加熱し徐々に減圧して30 Torrにしてエステル化を行い、さらに105 まで加熱することでエステル化と低沸分を留去することで透明粘ちょう液体(80部)を得た。この透明粘ちょう液体をホウ酸エステル(H-8')とする。該ホウ酸エステル(H-8')のホウ素含有量は3.5%であった。(H-8')の40 の粘度は3.5 Pa・sであった。

40

【0086】

## &lt; 比較例 5 &gt;

25部の電解質(C-1)を69部の有機溶媒(J-1) - ブチロラクトンに溶解させた。そこにホウ酸エステル(H-8')を6部添加して混合し、本発明の電解液を得た。水の含有量は0.6部であった。(H-8')の濃度、(C-1)の濃度は、(C-1)と(J-1)と(H-8')の合計重量に対して各6重量%及び25重量%であった。

【0087】

本発明の実施例1~8および比較例1~5の電解液について、下記の測定方法で水分、火花電圧、比電導度を測定した。結果を表1及び表2に示す。

【0088】

## &lt; 水分 &gt;

50

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

< 粘度 >

粘度の測定は、レオメーター、ティ・エイ・インスツルメント・ジャパン製の A R - 2 0 0 0 を用いて、直径 4 0 m m のコーンプレートを用い、周波数 6 . 2 8 4 r a d / s の条件で測定を行った。

< 火花電圧 >

火花電圧：陽極に 1 0 c m <sup>2</sup> の高圧用化成エッチングアルミニウム箔、陰極に 1 0 c m <sup>2</sup> のプレーンなアルミニウム箔を用い、2 5 において、定電流法 ( 2 m A ) を負荷したときの電解液の火花電圧を測定した。

< 比電導度 >

比電導度：東亜電波工業株式会社製電導度計 C M - 4 0 S を用い、3 0 での比電導度を測定した。

【 0 0 8 9 】

【表 1】

	電解液組成	組成 (部)	ホウ酸エステル中のホウ素含有量 (%)	水分 (%)	火花電圧 (V)	比電導度 (mS/cm)	リフロー2回 後の製品平均膨れ(mm)	シヨート数 /試験個 数
実施例1	γ-ブチロラクトン(J-1) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム(C-1) ホウ酸エステル(H-1)	69 25 6	9.4	0.6	250	7.2	0.46	0/100
実施例2	γ-ブチロラクトン(J-1) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム(C-1) ホウ酸エステル(H-2)	69 25 6	5.1	0.7	238	7.4	0.39	0/100
実施例3	γ-ブチロラクトン(J-1) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム(C-1) ホウ酸エステル(H-3)	69 25 6	13.9	0.6	260	6.8	0.47	0/100
実施例4	γ-ブチロラクトン(J-1) ジエチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム(C-2) ホウ酸エステル(H-4)	69 25 6	9.5	0.8	250	7.2	0.45	0/100
実施例5	γ-ブチロラクトン(J-1) モノエチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウムと ジエチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウムの混合物 (C-3) ホウ酸エステル(H-1)	65 25 10	9.4	0.7	214	7.3	0.48	0/100
実施例6	γ-ブチロラクトン(J-1) ジエチルリン酸エステル1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム(C-4) ホウ酸エステル(H-1)	72 25 3	9.4	0.8	220	6.3	0.47	0/100
実施例7	γ-ブチロラクトン/スルホラン = 90/10(J-2) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム(C-1) ホウ酸エステル(H-5)	68 25 7	9.6	0.5	267	6.5	0.43	0/100

【 0 0 9 0 】

【表 2】

	電解液組成	組成 (部)	ホウ酸エステル中のホウ素含有量 (%)	水分 (%)	火花電圧 (V)	比電導度 (mS/cm)	リフロー2回 後の製品平均膨れ(mm)	ショート数 /試験個 数
実施例8	γ-ブチロラクトン/スルホン ≒ 90/10(J-2) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルミタゾリニウム(C-1) ホウ酸エステル(H-5) フタル酸1,2,3,4-テトラメチルミタゾリニウム(N-1)	68 25 7 2	9.6	0.5	216	7.0	0.45	0/100
比較例1	γ-ブチロラクトン(J-1) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルミタゾリニウム(C-1) ホウ酸エステル(H-6')	69 25 6	9.7	0.7	200	7.5	0.89	7/100
比較例2	γ-ブチロラクトン(J-1) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルミタゾリニウム(C-1) ホウ酸エステル(H-7')	69 25 6	9.2	0.6	279	4.5	0.49	0/100
比較例3	γ-ブチロラクトン(J-1) フタル酸1,2,3,4-テトラメチルミタゾリニウム(N-1) マンニト ホウ酸	87 13 4 3	-	2.6	120	6.0	1.09	0/100
比較例4	γ-ブチロラクトン(J-1) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルミタゾリニウム(C-1)	75 25	-	0.3	176	8.6	0.71	8/100
比較例5	γ-ブチロラクトン(J-1) ジブチルリン酸エステル1,2,3,4-テトラメチルミタゾリニウム(C-1) ホウ酸エステル(H-8')	69 25 6	3.5	0.6	200	7.6	0.47	5/100

## 【0091】

表1及び表2から実施例1～8は比較例3に比べて比電導度と火花電圧が高いことから、コンデンサの低抵抗化、ショートが発生しない信頼性を高めることができ、かつリフロ

10

20

30

40

50

ー工程でのコンデンサの膨れの原因となる水分が低く抑えられている。また比較例 4 に比べてホウ酸エステルを添加することでより高火花電圧化することができた。比較例 2 はホウ酸エステルの粘度が非常に高いため、電解液の粘度が大幅に上昇して比電導度が下がってしまい、コンデンサの抵抗が上がってしまう。

【0092】

本発明の実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 5 の電解液を使用して巻き取り形のチップ形アルミ電解コンデンサ（定格電圧 100 V、静電容量 22  $\mu$ F、サイズ； 8 mm x L 10 . 2 mm）を作製した。封口ゴムには樹脂加硫のブチルゴムを使用した。作製したコンデンサを Top 温度 260、230 で 60 秒以上、200 で 150 秒以上の条件下でリフロー炉に 2 回通してコンデンサの膨れを測定した結果を表 1 及び表 2 に示す。

10

本発明の実施例 1 ~ 8 の電解液は水分が低いために、表 1 及び表 2 の結果から比較例 3 に比べてリフローによる膨れが非常に小さいことがわかる。またホウ酸エステルを添加することにより比較例 4 よりも膨れが小さく抑えることができた。

【0093】

本発明の実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 5 のコンデンサに電圧 100 V を印加し、125 中 2000 時間までのコンデンサのショートの有無を観察した。試験個数はそれぞれ 100 個で、その中でショートした数を表 1 及び表 2 に示す。

【0094】

本発明の実施例 1 ~ 8 の電解液はショートが発生しなかったのに対して、比較例 1 は封口ゴム表面にホウ酸の析出が見られショートが発生した。またホウ酸エステルを添加しない比較例 4 にもショートが発生した。

20

【0095】

本発明の実施例 1 の電解液は、ホウ素含有量の高いホウ酸エステル（H - 1）を用いたため、比較例 5 の電解液に比べて火花電圧が高いことがわかる。またホウ素含有量の高いホウ酸エステル（H - 1）を用いたため、コンデンサのショートも起こらない。

【0096】

本発明の実施例 8 の電解液は、電解質（N）を添加したため、実施例 7 の電解液に比べて比電導度が高いことがわかる。

【0097】

以上より、本発明に係るアルミニウム電解コンデンサは、リフロー工程でのコンデンサの膨れが少なく、ショートが起こらない高い信頼性を有する。

30

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の電解液は、車載電装用電源用やデジタル家電用等のアルミニウム電解コンデンサに適用できる。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006258

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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
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.
Y	JP 2008-34257 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraphs [0043] to [0081] (Family: none)	1-6
Y	JP 2966451 B2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 August 1999 (13.08.1999), page 3, right column, line 16 to page 5, right column, line 11; page 7, left column, line 11 to right column, line 21 & US 5055974 A & EP 381936 A1 & KR 10-1992-0008105 B	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"&" document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search 07 January, 2011 (07.01.11)		Date of mailing of the international search report 18 January, 2011 (18.01.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006258

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-213583 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 August 1997 (15.08.1997), paragraphs [0026] to [0029], [0032] (Family: none)	1-6
Y	JP 2008-135693 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), paragraphs [0004] to [0040] & US 2009/0256105 A1 & EP 2034497 A1 & WO 2007/148430 A1	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2010/006258									
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2011年										
日本国実用新案登録公報	1996-2011年										
日本国登録実用新案公報	1994-2011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									
Y	JP 2008-34257 A (三洋化成工業株式会社) 2008.02.14, 段落[0043]-[0081] (ファミリーなし)	1-6									
Y	JP 2966451 B2 (松下電器産業株式会社) 1999.08.13, 第3頁右欄第16行-第5頁右欄第11行, 第7頁左欄第11行-右欄第 21行 & US 5055974 A & EP 381936 A1 & KR 10-1992-0008105 B	1-6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 07.01.2011		国際調査報告の発送日 18.01.2011									
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) 酒井 朋広	5R 4054								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3565								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 0 6 2 5 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 9-213583 A (松下電器産業株式会社) 1997.08.15, 段落[0026]-[0029], [0032] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2008-135693 A (三洋化成工業株式会社) 2008.06.12, 段落[0004]-[0040] & US 2009/0256105 A1 & EP 2034497 A1 & WO 2007/148430 A1	1-6

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 椿 雄一郎

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内

(72)発明者 山下 智史

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

(72)発明者 上田 安宏

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。