

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4891101号
(P4891101)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 G 9/035 (2006.01) H O 1 G 9/02 3 1 1

請求項の数 5 (全 33 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-8893 (P2007-8893) (22) 出願日 平成19年1月18日 (2007.1.18) (65) 公開番号 特開2007-221111 (P2007-221111A) (43) 公開日 平成19年8月30日 (2007.8.30) 審査請求日 平成21年10月30日 (2009.10.30) (31) 優先権主張番号 特願2006-10662 (P2006-10662) (32) 優先日 平成18年1月19日 (2006.1.19) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(73) 特許権者 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 (72) 発明者 亀尾 梓 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 (72) 発明者 笹田 信也 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 審査官 羽鳥 友哉</p>
--	--

最終頁に続く

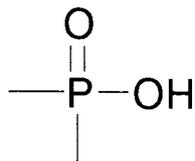
(54) 【発明の名称】 電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

量子力学計算ソフトC A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷が 0 . 2 6 0 ~ 0 . 2 9 0 である酸 (A 1) および酸 (A 1) の塩 (A 2) の少なくとも一方を含有する電解液であって、(A 1) および (A 2) がオキシアルキレン基を含み、かつ、(A 1) および (A 2) の電解液中の合計濃度が 0 . 0 0 1 % ~ 5 % であり、酸 (A 1) が下記一般式 (1) で示される官能基を有する化合物であり、

【化1】



(1)

酸 (A 1) が、下記一般式 (2) で示される酸及びそのエステルの少なくとも一方であり、少なくとも1個の一般式 (1) で示される官能基を有する酸 (A 1 1)、

【化2】



[R₁は直鎖または分岐を有する飽和の炭素数2～10である2価の炭化水素基であり、同じでも異なってもよい。-R₁O-の付加様式はランダムでもブロックでもよい。nは1～220の自然数である。Xは、水素原子、直鎖または分岐を有する飽和の炭素数1～300である1価の炭化水素基であり、水酸基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基を有する直鎖または分岐を有する飽和の炭素数1～300である1価の炭化水素基でもよい。]

下記一般式(3)で示される酸及びそのエステルを有する酸(A12)、

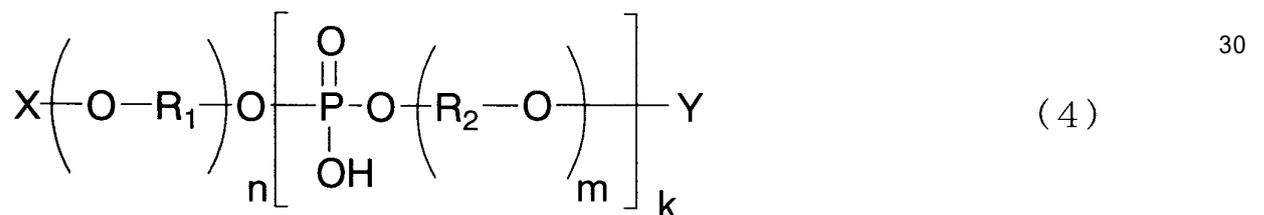
【化3】



[R₁及びnは一般式(2)と同じである。]

下記一般式(4)で示される酸及びそのエステルを有する酸(A13)、

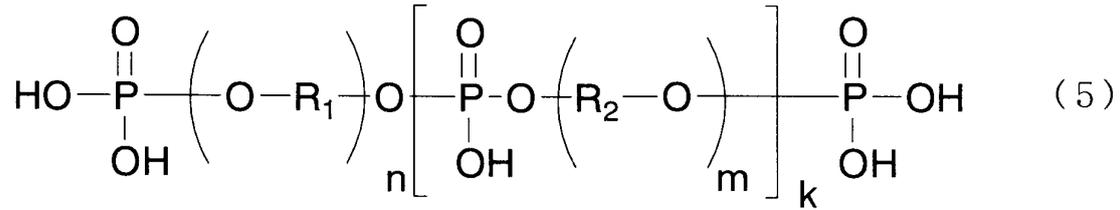
【化4】



[R₁、n及びXは一般式(2)と同じである。R₂は直鎖または分岐を有する飽和の炭素数2～10である2価の炭化水素基であり、同じでも異なってもよい。-R₂O-の付加様式はランダムでもブロックでもよい。R₁及びR₂は互いに同じでも異なってもよい。mは1～220の自然数である。kは1～80の自然数である。Yは、水素原子、直鎖または分岐を有する飽和の炭素数1～300である1価の炭化水素基、であり、水酸基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基を有する直鎖または分岐を有する飽和の炭素数1～300である1価の炭化水素基でもよい。]

下記一般式(5)で示される酸及びそのエステルを有する酸(A14)、

【化5】



[R₁、R₂、k、m及びnは一般式(4)と同じである。]、

下記一般式(6)で示される酸であり、少なくとも1個の一般式(1)で示される官能基を有する酸(A15)、及び

10

【化6】

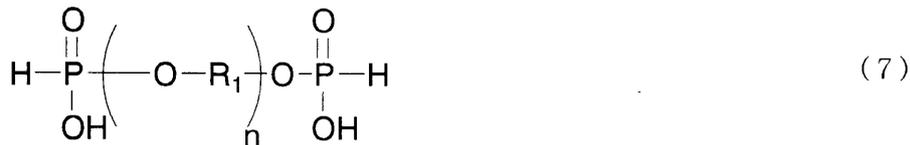


[R₁、X及びnは一般式(2)と同じである。]、

下記一般式(7)で示される酸及びそのエステルの少なくとも一方であり、少なくとも1個の一般式(1)で示される官能基を有する酸(A16)

20

【化7】



[R₁、X及びnは一般式(2)と同じである。]からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする電解コンデンサ用電解液。

30

【請求項2】

酸(A11)～酸(A16)において、R₁、R₂がエチレン基及びプロピレン基の少なくとも1方である請求項1に記載の電解液。

【請求項3】

酸(A1)又は酸(A1)の塩(A2)の数平均分子量が150～10,000である請求項1又は2に記載の電解液。

【請求項4】

塩(A2)において、酸(A1)のアニオンに対するカチオン成分がアンモニウム、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、及び4級アンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の電解液。

40

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の電解液からなる電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解液に関するものであり、さらに詳しくは電解コンデンサに使用する電解液に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、コンデンサの小型化、低インピーダンス化、高信頼性化に伴い、高い耐電圧と高

50

い比電導度を有する電解コンデンサ用電解液の開発が期待されている。従来、中高圧級電解液としては、エチレングリコールにホウ酸を添加した電解液が使用されてきたが、高温条件下でホウ酸がエステル化し、比電導度が著しく低下するという課題があった。近年になって、ポリオキシエチレン、ポリオキシプレピレン鎖を有するエーテル（例えば特許文献 1）、脂肪酸エステル（例えば特許文献 2）、リン酸エステル（例えば特許文献 3）などの代表的な耐電圧向上剤が、電解液に添加して使用されている。

【特許文献 1】特開平 3 - 1 2 0 8 1 2 号公報

【特許文献 2】特開平 3 - 1 2 0 8 1 3 号公報

【特許文献 3】特開平 3 - 2 4 2 9 1 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 3 】

ポリオキシエチレン、ポリオキシプレピレン鎖を有するエーテル、脂肪酸エステル、または、リン酸エステルなどの耐電圧向上剤を電解液に使用する場合は、耐電圧向上効果を発現するには通常数%以上の濃度の添加剤が必要であり、そのために、電解液の電導度が低下してしまうという課題があった。

本発明の課題は、電解液の電導度の低下を抑え、高い耐電圧を発現することができる添加剤を含有する電解液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 4 】

耐電圧向上剤を電解液に使用する場合、耐電圧向上効果を発現するためには耐電圧向上剤が陽極酸化アルミ被膜近傍で、ある一定の濃度以上存在する必要であるため、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン鎖を有するエーテルなど耐電圧向上剤を電解液に使用する場合、耐電圧向上効果を発現するには通常数%以上の濃度の添加剤が必要であると考えられる。

そこで、オキシアルキレン基を有する耐電圧向上剤にアニオン電荷を持たせることで、耐電圧向上剤が陽極酸化アルミ被膜近傍に寄りやすくなるため、電解液に添加する耐電圧向上剤の量を減らしても、陽極酸化アルミ被膜近傍で耐電圧向上効果を発現するのに必要な耐電圧向上剤の濃度を確保できるため、耐電圧向上効果を維持しつつ、比電導度の低下を抑えることができると考えた。

アニオン電荷を耐電圧向上剤に持たせる方策として、例えばプロトンを放出可能なカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などを耐電圧向上剤に導入する方法がある。スルホン酸基などの強酸性を示す官能基を導入するほど、プロトン放出しやすく、少量で効果があると考えられるが、実際は陽極酸化アルミ被膜が腐食しやすく、著しく耐電圧が低下してしまうという課題がある。そこで、プロトンの放出しやすさをコントロールすることで、少量で耐電圧向上効果を発現し、かつ、腐食が起こらない耐電圧向上剤を設計できると考えた。プロトンの放出のしやすさは、酸のプロトン部分電荷の大小で推測できる。

本発明は、量子力学計算ソフト C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷を 0 . 2 6 0 ~ 0 . 2 9 0 にすることで、腐食が起こらず、少量で耐電圧向上効果を発現し、耐電圧向上剤を含有するコンデンサ用電解液を提供できる。

すなわち、本発明は、量子力学計算ソフト C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷が 0 . 2 6 0 ~ 0 . 2 9 0 である酸 (A 1) および酸 (A 1) の塩 (A 2) の少なくとも一方を含有する電解液であって、(A 1) および (A 2) がオキシアルキレン基を含み、かつ、(A 1) および (A 2) の電解液中の合計濃度が 0 . 0 0 1 % ~ 5 % であり、

酸 (A 1) が下記一般式 (1) で示される官能基を有する化合物であり、

10

20

30

40

【化 1】



酸 (A 1) が、下記一般式 (2) で示される酸及びそのエステル of 少なくとも一方であり、
 少なくとも 1 個の一般式 (1) で示される官能基を有する酸 (A 1 1)、

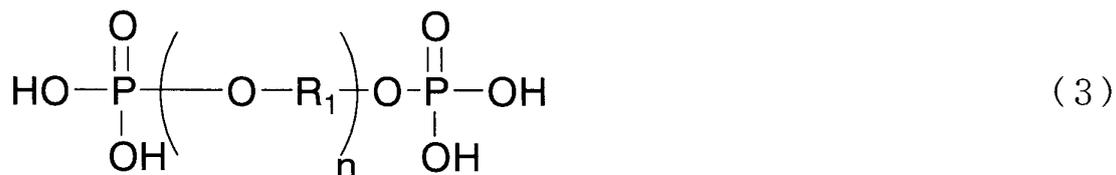
【化 2】



[R₁ は直鎖または分岐を有する飽和の炭素数 2 ~ 10 である 2 価の炭化水素基であり、
 同じでも異なってもよい。-R₁O- の付加様式はランダムでもブロックでもよい。
 n は 1 ~ 220 の自然数である。X は、水素原子、直鎖または分岐を有する飽和の炭素数
 1 ~ 300 である 1 価の炭化水素基であり、水酸基、チオール基、アミノ基、カルボキシ
 ル基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基を有する直鎖または分岐を有する飽和
 の炭素数 1 ~ 300 である 1 価の炭化水素基でもよい。]

下記一般式 (3) で示される酸及びそのエステル of 少なくとも一方であり、少なくとも 1
 個の一般式 (1) で示される官能基を有する酸 (A 1 2)、

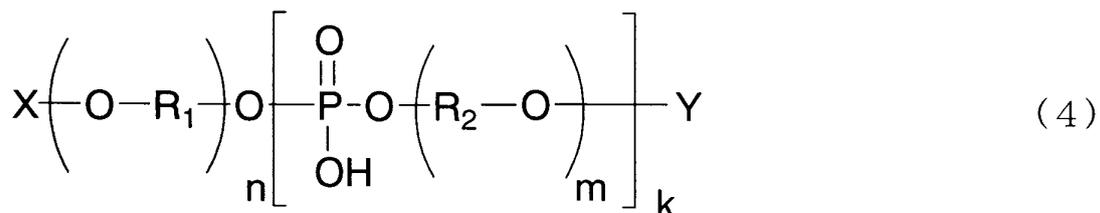
【化 3】



[R₁ 及び n は一般式 (2) と同じである。]

下記一般式 (4) で示される酸及びそのエステル of 少なくとも一方であり、少なくとも 1
 個の一般式 (1) で示される官能基を有する酸 (A 1 3)、

【化 4】



[R₁、n 及び X は一般式 (2) と同じである。R₂ は直鎖または分岐を有する飽和の炭素
 数 2 ~ 10 である 2 価の炭化水素基であり、同じでも異なってもよい。-R₂O- の
 付加様式はランダムでもブロックでもよい。R₁ 及び R₂ は互いに同じでも異なっても
 よい。m は 1 ~ 220 の自然数である。k は 1 ~ 80 の自然数である。Y は、水素原子
 、直鎖または分岐を有する飽和の炭素数 1 ~ 300 である 1 価の炭化水素基、であり、水
 酸基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基、チオエー

10

20

30

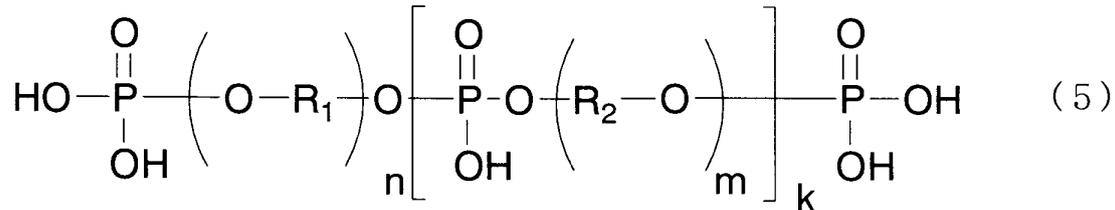
40

50

ル基を有する直鎖または分岐を有する飽和の炭素数 1 ~ 300 である 1 価の炭化水素基でもよい。】、

下記一般式 (5) で示される酸及びそのエステルの少なくとも一方であり、少なくとも 1 個の一般式 (1) で示される官能基を有する酸 (A14)、

【化 5】



10

[R₁、R₂、k、m及びnは一般式(4)と同じである。]、

下記一般式(6)で示される酸であり、少なくとも1個の一般式(1)で示される官能基を有する酸(A15)、及び

【化 6】



20

[R₁、X及びnは一般式(2)と同じである。]、

下記一般式(7)で示される酸及びそのエステルの少なくとも一方であり、少なくとも1個の一般式(1)で示される官能基を有する酸(A16)

【化 7】



30

[R₁、X及びnは一般式(2)と同じである。] からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする電解コンデンサ用電解液、及び該電解液からなる電解コンデンサである。

【発明の効果】

【0005】

本発明の電解液は、少量の耐電圧向上剤の添加により高い耐電圧向上効果を発現し、耐電圧向上剤の添加に伴う比電導度の低下を抑えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0006】

本発明の電解液に含有される耐電圧向上剤である酸(A1)は、量子力学計算ソフト C A c h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷が 0.260 未満であるとき、プロトンは放出されにくく、少量で耐電圧向上効果が発現できない。プロトン部分電荷が 0.260 未満である化合物としては、カルボン酸、ホウ酸を含有する化合物などがある。一方、酸のプロトン部分電荷が 0.290 を超えると、プロトンは放出されやすいが、酸が酸陽極酸化アルミを腐食するため耐電圧が著しく低下するため使用できない。プロトン部分電荷 0.290 を超える化合物としては、スルホン酸基、硫酸基を含有する化合物などがある。プロトン部分電荷が 0.260 ~ 0.290 であれば、腐食をせず、かつ、少量添加で耐電圧向上効果を発現できる。プロトン部分電荷が 0.260 ~ 0.290 で

50

ある化合物としては、例えばリン酸基、亜リン酸基を含有する化合物がある。

【0007】

該部分電荷は量子力学計算ソフトC A C h eのAM1法により算出する。C A C h eシステムのAM1法は、例えば富士通社製のC A C h e W O R K S Y S T E M 5 . 0 2を使用して計算することができる。該部分電荷は、W o r k S p a c e上で計算したい分子構造を描き、A M 1 g e o m e t r yで構造最適化することで算出できる。構造最適化においては、初期構造を基にして半経験的パラメータが選ばれ、分子のエネルギーと原子にかかる力が量子計算される。AM1法は計算に必要な積分を実験値から定めた半経験的分子軌道法の一つであり、真空中の部分電荷を求めることができる。

上記AM1法は、J. Am. Chem. Soc., 107, 3902(1985)、及び分子軌道法MOPACガイドブック 海文堂出版株式会社 1994年9月15日2訂版に記載の計算方法に基づくものである。

10

【0008】

酸(A1)及びその塩(A2)の電解液中の合計濃度は、0.001%~5%であり、好ましくは0.1%~2%であり、さらに好ましくは0.3~1.5%である。0.001%未満では耐電圧の向上効果がなく、5%を超えると比電導度の低下が著しい。

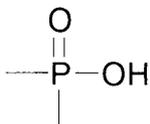
【0009】

酸(A1)が下記一般式(1)で示される官能基を有する化合物であるときが好ましく、陽極酸化アルミ被膜に対する腐食は起こらず、少量で耐電圧向上効果を発現し、比電導度の低下もほとんどない。

【0010】

【化1】

20



(1)

【0011】

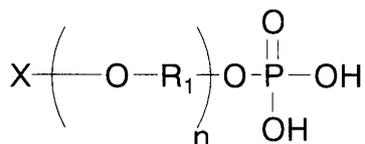
酸(A1)の好ましい例として、以下の酸(A11)~(A16)が挙げられ、ポリオキシアルキレン基を含有することから、優れた耐電圧向上効果を発現する。酸(A11)~(A16)はこれらの2種以上の併用であってもよい。

30

酸(A11)：下記一般式(2)で示される酸及びそのエステルの少なくとも一方、ただし少なくとも1個の一般式(1)で示される官能基を有するもの。

【0012】

【化2】



(2)

40

【0013】

R₁は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数2~10である2価の炭化水素基が好ましく、比電導度と耐電圧の両立の観点と溶解性の観点から炭素数2~4がさらに好ましい。-R₁O-の付加様式はランダムでもブロックでもよい。

nは1~220の自然数が好ましく、比電導度と耐電圧の両立の観点と溶解性の観点から1~20がさらに好ましい。

Xは、水素原子、直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1~300である1価の炭化水素基であるか、水酸基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基を有する直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の

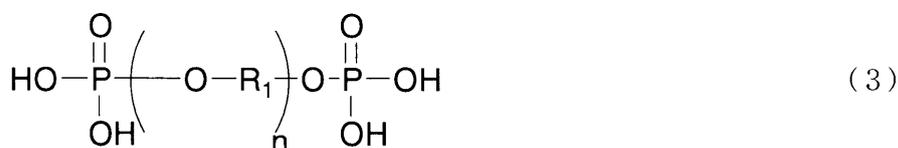
50

炭素数 1 ~ 300 である 1 価の炭化水素基が好ましく、比電導度と耐電圧の両立の観点と溶解性の観点から、水素原子、直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 ~ 20 である 1 価の炭化水素基、水酸基がさらに好ましい。

酸 (A 1 2) : 下記一般式 (3) で示される酸及びそのエステル of 少なくとも一方、ただし少なくとも 1 個の一般式 (1) で示される官能基を有するもの。

【0014】

【化3】



10

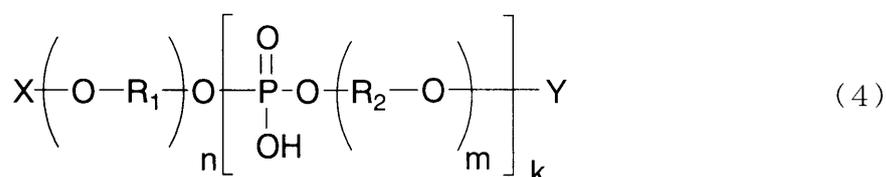
【0015】

R_1 及び n は一般式 (2) と同じである。

酸 (A 1 3) : 下記一般式 (4) で示される酸及びそのエステル of 少なくとも一方、ただし少なくとも 1 個の一般式 (1) で示される官能基を有するもの。

【0016】

【化4】



20

【0017】

R_1 は一般式 (2) と同じである。

R_2 は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 2 ~ 10 である 2 価の炭化水素基が好ましく、比電導度と耐電圧の両立の観点と溶解性の観点から炭素数 2 ~ 4 がさらに好ましい。- R_2O - の付加様式はランダムでもブロックでもよい。

30

n は一般式 (2) と同じである。 m は 1 ~ 220 の自然数が好ましく、比電導度と耐電圧の両立の観点と溶解性の観点から 1 ~ 20 がさらに好ましい。

k は 1 ~ 80 の自然数が好ましく、比電導度と耐電圧の両立の観点と溶解性の観点から 1 ~ 10 がさらに好ましい。

X は一般式 (2) と同じである。

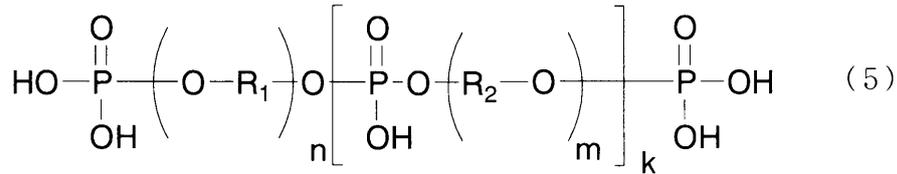
Y は、水素原子、直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 ~ 300 である 1 価の炭化水素基であるか、水酸基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基を有する直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 ~ 300 である 1 価の炭化水素基が好ましく、比電導度と耐電圧の両立の観点と溶解性の観点から、水素原子、直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 ~ 20 である 1 価の炭化水素基、水酸基がさらに好ましい。

40

酸 (A 1 4) : 下記一般式 (5) で示される酸及びそのエステル of 少なくとも一方、ただし少なくとも 1 個の一般式 (1) で示される官能基を有するもの。

【0018】

【化5】



【0019】

R_1 、 R_2 、 k 、 m 及び n は一般式(4)と同じものが好ましい。

酸(A15)：下記一般式(6)で示される酸、ただし少なくとも1個の一般式(1)で示される官能基を有するもの。 10

【0020】

【化6】



【0021】

R_1 、 X 及び n は一般式(2)と同じである。

酸(A16)：下記一般式(7)で示される酸及びそのエステル of の少なくとも一方、ただし少なくとも1個の一般式(1)で示される官能基を有するもの。 20

【0022】

【化7】



30

【0023】

R_1 、 X 及び n は一般式(2)と同じものである。

【0024】

酸(A11)～(A16)において、 R_1 、 R_2 がエチレン基及びプロピレン基の少なくとも1種からなる基をもつ酸は、比電導度と耐電圧の両立の観点と溶解性の観点から特に好ましい。

【0025】

本発明の電解液に含有される耐電圧向上剤である酸(A1)の数平均分子量は150～10,000であることが好ましく、さらに好ましくは200～4,000、より好ましくは200～2000である。数平均分子量が150以上であると、陽極酸化アルミ被膜を腐食する可能性がなく、数平均分子量が10,000以下であると電解液に溶解するので好ましい。 40

数平均分子量：GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ法)により測定する。単分散ポリスチレン標準試料で、マーカのカウンタ数と分子量の関係を求めておき、耐電圧向上剤を含有した測定試料のチャートから各カウンタ*i*における分子量*M_i*および高さ*H_i*を読み取り、次式から数平均分子量を求める。

$$\text{数平均分子量}(M_n) = \frac{H_i \cdot M_i}{H_i}$$

【0026】

本発明の電解液に含有される耐電圧向上剤である酸(A1)の具体的な例としては、 50

酸 (A 1 1) : 一般式 (2) において、(X = H、n = 8、R₁ = -C₂H₄-)、(X = C_{1 2}H_{2 5}-、n = 8、R₁ = -C₂H₄-) など、

酸 (A 1 2) : 一般式 (3) において、(X = H、n = 8、R₁ = -C₂H₄-)、(X = C_{1 2}H_{2 5}-、n = 8、R₁ = -C₂H₄-) などが、(n = 8、R₁ = -C₂H₄-)、(n = 8、R₁ = -C₃H₆-) など、

酸 (A 1 3) : 一般式 (4) において、(X = H、Y = H、m = 8、n = 8、k = 1、R₁ = -C₂H₄-、R₂ = -C₂H₄-)、(X = C_{1 2}H_{2 5}-、Y = C_{1 2}H_{2 5}-、m = 8、n = 8、k = 1、R₁ = -C₂H₄-、R₂ = -C₂H₄-) など、

酸 (A 1 4) : 一般式 (5) において、(X = H、Y = H、m = 8、n = 8、k = 1、R₁ = -C₂H₄-、R₂ = -C₂H₄-)、(X = C_{1 2}H_{2 5}-、Y = C_{1 2}H_{2 5}-、m = 8、n = 8、k = 1、R₁ = -C₂H₄-、R₂ = -C₂H₄-) など、

酸 (A 1 5) : 一般式 (6) において、(X = H、n = 8、R₁ = -C₂H₄-)、(X = C_{1 2}H_{2 5}-、n = 8、R₁ = -C₂H₄-) など、

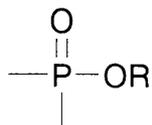
酸 (A 1 6) : 一般式 (7) において、(X = H、n = 8、R₁ = -C₂H₄-)、(X = C_{1 2}H_{2 5}-、n = 8、R₁ = -C₂H₄-) などがある。

【0027】

酸 (A 1 1) ~ (A 1 6) のうち、上記一般式 (2) ~ (7) で示される酸のエステルとしては、リンに直結している水酸基とアルコールとの脱水反応で得られる一般式 (8) に示すようなアルキルリン酸エステルが挙げられる。

【0028】

【化8】



(8)

R としては、直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 ~ 20 である 1 価の炭化水素基が好ましい。具体的な例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o - プロピル基、n-ブチル基、i s o - ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、n-ペンチル基などが挙げられる。

【0029】

本発明の電解コンデンサ用電解液は、酸 (A 1) および酸 (A 1) の塩 (A 2) の少なくとも一方、及び主成分である電解質 (E) と必要により溶剤 (F) からなる。

電解質 (E) のカチオン成分、および、塩 (A 2) のアニオンに対するカチオン成分は、アンモニウム、1 級アンモニウム、2 級アンモニウム、3 級アンモニウム、4 級アンモニウムから選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0030】

1 級アンモニウムの具体例としては、下記のカチオンが挙げられる。
メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、エチレンジアンモニウム、エチレンジアミンモノアンモニウム、1, 2 - ジアンモニウムプロパン、1, 2 - ジアミノプロパンモノアンモニウムなど。

【0031】

2 級アンモニウムの具体例としては、下記のカチオンが挙げられる。
ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム、メチルプロピルアンモニウム、メチルイソプロピルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム、メチルホルミルメチルアンモニウム、メチルホルミルエチルアンモニウム、ピロリジンアンモニウム、2 - ピロリドンアンモニウム、ピペリジンアンモニウム、ピペコリンアンモニウム、ピペコリン酸アンモニウム、ピペラジンモノアンモニウ

10

20

30

40

50

ム、ピペラジンジアンモニウム、ピペリドンアンモニウム、ピラゾリジンモノアンモニウム、ピラゾリジンジアンモニウム、2 - ピラゾリンアンモニウム、ピラゾールアンモニウム、ピラゾロンモノアンモニウム、ピラゾロンジアンモニウムなど。

【 0 0 3 2 】

3 級アンモニウムの具体例としては、下記のカチオンが挙げられる。

トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、ジメチルプロピルアンモニウム、ジメチルイソプロピルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、メチルエチルプロピルアンモニウム、メチルエチルイソプロピルアンモニウム、ジプロピルメチルアンモニウム、ジイソプロピルメチルアンモニウム、ジメチルホルミルメチルアンモニウム、ジメチルホルミルエチルアンモニウム、ジエチルホルミルメチルアンモニウム、ジエチルホルミルエチルアンモニウム、ジメチルメトキシカルボニルメチルアンモニウム、ジエチルメトキシカルボニルメチルアンモニウム、ジメチルシアノメチルアンモニウム、ジメチルシアノエチルアンモニウム、ジエチルシアノメチルアンモニウム、ジエチルシアノエチルアンモニウム、ジメチルメトキシメチルアンモニウム、ジメチルメトキシエチルアンモニウム、ジエチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルメトキシエチルアンモニウム、ジメチルアセチルメチルアンモニウム、ジエチルアセチルメチルアンモニウム、ジメチルヒドロキシメチルアンモニウム、ジメチルヒドロキシエチルアンモニウム、ジエチルヒドロキシメチルアンモニウム、ジエチルヒドロキシエチルアンモニウム、ピリジンアンモニウム、ピリジルアンモニウム、1, 5 - ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネンアンモニウム、1, 8 - ジアザビシクロ(5, 4, 0) - ウンデセン - 7 など

10

20

【 0 0 3 3 】

4 級アンモニウムの具体例としては、テトラアルキルアンモニウムカチオン、アミジニウムカチオン、グアニジニウムカチオンが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

テトラアルキルアンモニウムカチオンとしては、下記のもので挙げられる。

テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチル - n - プロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、ジメチルジ - n - プロピルアンモニウム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、ジメチル - n - プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルトリ - n - プロピルアンモニウム、メチルトリイソプロピルアンモニウム、メチルジ - n - プロピルイソプロピルアンモニウム、メチル - n - プロピルジイソプロピルアンモニウム、トリエチル - n - プロピルアンモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、ジエチルジ - n - プロピルアンモニウム、ジエチルジイソプロピルアンモニウム、ジエチル - n - プロピルイソプロピルアンモニウム、エチルトリ - n - プロピルアンモニウム、エチルトリイソプロピルアンモニウム、エチルジ - n - プロピルイソプロピルアンモニウム、エチル - n - プロピルジイソプロピルアンモニウム、ジエチルジメチル - n - プロピルアンモニウム、エチルジメチル - n - プロピルアンモニウム、ジエチルメチルイソプロピルアンモニウム、エチルジメチルイソプロピルアンモニウム、エチルメチルジイソプロピルアンモニウム、エチルメチル - n - プロピルイソプロピルアンモニウム、テトラ - n - プロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウム、ジ - n - プロピルジイソプロピルアンモニウム、トリ - n - プロピルイソプロピルアンモニウムなどがある。

30

40

【 0 0 3 5 】

アミジニウムカチオンとしては下記のもので挙げられる。

【 0 0 3 6 】

(1) イミダゾリニウム類

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

50

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

【0037】

(2) イミダゾリウム類

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, 2 - ジメチル - 3 - エチル - 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。

20

30

【0038】

(3) テトラヒドロピリミジニウム類

1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5 - テトラメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、8 - メチル - 1, 8 - ジアザピシクロ [5, 4, 0] - 7 - ウンデセニウム、5 - メチル - 1, 5 - ジアザピシクロ [4, 3, 0] - 5 - ノネニウム、4 - シアノ - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、3 - シアノメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - シアノメチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、4 - アセチル - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、3 - アセチルメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、4 - メチルカルボオキシメチル - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、3 - メチルカルボオキシメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、4 - メトキシ - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、3 - メトキシメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、4 - ホルミル - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、3 - ホルミルメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、3 - ヒドロキシエチル - 1

40

50

, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、4 - ヒドロキシメチル - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ヒドロキシエチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウムなど。

【0039】

(4) ジヒドロピリミジニウム類

1, 3 - ジメチル - 1, 4 - もしくは - 1, 6 - ジヒドロピリミジニウム、[これらを 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウムと表記し、以下同様の表現を用いる。] 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5 - テトラメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、8 - メチル - 1, 8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] - 7, 9 (10) - ウンデカジエニウム、5 - メチル - 1, 5 - ジアザビシクロ [4, 3, 0] - 5, 7 (8) - ノナジエニウム、4 - シアノ - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、3 - シアノメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - シアノメチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、4 - アセチル - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、3 - アセチルメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、4 - メチルカルボオキシメチル - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、3 - メチルカルボオキシメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、4 - メトキシ - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、3 - メトキシメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、4 - ホルミル - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、3 - ホルミルメチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、3 - ヒドロキシエチル - 1, 2 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、4 - ヒドロキシメチル - 1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ヒドロキシエチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ヒドロピリミジニウムなど。

【0040】

グアニジニウムカチオンとしては、下記のもの挙げられる。

【0041】

(1) イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウム類

2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 4 - エチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリエチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジエチルイミダゾリニウム、1, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2 H - イミド [1, 2 a] イミダゾリニウム、1, 5 - ジヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2 H - イミド [1, 2 a] イミダゾリニウム、1, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2 H - ピリミド [1, 2 a] イミダゾリニウム、1, 5 - ジヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2 H - ピリミド [1, 2 a] イミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - シアノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - シアノメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - アセチル - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - アセチルメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メチルカルボオキシメチル - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メチルカルボオキシメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メトキシ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メトキシメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ホルミル - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ホ

10

20

30

40

50

ルミルメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ヒドロキシエチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ヒドロキシメチル - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウムなど。

【0042】

(2) イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウム類

2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 4 - エチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリエチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジエチルイミダゾリニウム、1, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - イミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5 - ジヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - イミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - ピリミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5 - ジヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - ピリミド [1, 2a] イミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - シアノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - シアノメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - アセチル - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - アセチルメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メチルカルボオキシメチル - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メチルカルボオキシメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メトキシ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メトキシメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ホルミル - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ホルミルメチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ヒドロキシエチル - 1 - メチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ヒドロキシメチル - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウムなど。

【0043】

(3) テトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウム類

2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 4 - エチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリエチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - エチル - 3 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジエチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4, 6 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - シアノ - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - シアノメチル - 1 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - アセチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - アセチルメチル - 1 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メチルカルボオキシメチル

10

20

30

40

50

- 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メチルカルボオキシメチル - 1 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メトキシ - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メトキシメチル - 1 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ホルミル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ホルミルメチル - 1 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ヒドロキシエチル - 1 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ヒドロキシメチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウムなど。

10

【0044】

(4) ジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウム類

2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 4 - エチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリエチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - エチル - 3 - メチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジエチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、1, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6 - ジヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6 - ジヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2H - ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - シアノ - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - シアノメチル - 1 - メチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - アセチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - アセチルメチル - 1 - メチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メチルカルボオキシメチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メチルカルボオキシメチル - 1 - メチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メトキシ - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メトキシメチル - 1 - メチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ホルミル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ホルミルメチル - 1 - メチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ヒドロキシエチル - 1 - メチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ヒドロキシメチル - 1, 3 - ジメチル - 1, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウムなど。

20

30

40

【0045】

アンモニウム、上記1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムは一種または二種以上を併用してもよい。電解液を構成する主成分の電解質のカチオン成分、および、酸(A1)のアニオンに対するカチオン成分は同じ成分であることが好ましい。

【0046】

これらのうち、中高圧級電解コンデンサ用電解液として、好ましいものは、アンモニウムである。低圧級電解コンデンサ用電解液として、好ましいものは、アミニジウムカチオンとグアニジウムカチオンである。アミニジウムカチオンとして好ましいものは、イミダゾ

50

リニウム類であり、特に好ましいものは、1, 2, 3, 4 - テトラメ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 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリニウムである。グアニジニウムカチオンとして好ましいものは、イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウム類であり、特に好ましいものは、2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリニウムである。

【0047】

本発明において、電解質(E)を構成するアニオンの酸としては、好ましくは、有機カルボン酸、モノおよびジアルキルリン酸エステル、フェノール類、トリアゾール、テトラゾール骨格を有する化合物、フルオロカルボン酸、ホウ素錯体等が挙げられる。

10

【0048】

有機カルボン酸の具体例としては下記の化合物が挙げられる。

(1) 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、2 - メチルアゼライン酸、セバシン酸、1, 5 - オクタンジカルボン酸、4, 5 - オクタンジカルボン酸、1, 9 - ノナンジカルボン酸、1, 10 - デカンジカルボン酸、1, 6 - デカンジカルボン酸、5, 6 - デカンジカルボン酸、1, 11 - ウンデカンジカルボン酸、1, 12 - ドデカンジカルボン酸、1, 13 - トリデカンジカルボン酸、1, 14 - テトラデカンジカルボン酸、1, 15 - ペンタデカンジカルボン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸、ブチルマロン酸、ペンチルマロン酸、ヘキシルマロン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、メチルプロピルマロン酸、メチルブチルマロン酸、エチルプロピルマロン酸、ジプロピルマロン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、2, 2 - ジメチルコハク酸、2, 3 - ジメチルコハク酸、2 - メチルグルタル酸、3 - メチルグルタル酸、3 - メチル - 3 - エチルグルタル酸、3, 3 - ジエチルグルタル酸、3, 3 - ジメチルグルタル酸、3 - メチルアジピン酸など)、不飽和ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸など)、芳香族ポリカルボン酸[フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など]、S含有ポリカルボン酸[チオジプロピオン酸など]等。

20

【0049】

(2) 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、4 - ヒドロキシ安息香酸、2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 6 - ジヒドロキシ安息香酸、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸など]等；

30

【0050】

(3) 炭素数1~30のモノカルボン酸：脂肪族モノカルボン酸[飽和モノカルボン酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、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、ウンデカン酸など)、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、トルイル酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、イソプロピル安息香酸、ブチル安息香酸、イソブチル安息香酸、第2ブチル安息香酸、第3ブチル安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、プロボキシ安息香酸、イソプロボキシ安息香酸、ブトキシ安息香酸、イソブトキシ安息香酸、第2ブトキシ安息香酸、第3ブトキシ安息香酸、アミノ安息香酸、N - メチルアミノ安息香酸、N - エチルアミノ安息香酸、N - プロピルアミノ安息香酸、N - イソプロピルアミノ安息香酸、N - ブチルアミノ安息香酸、N - イソブチルアミノ安息香酸、N - 第2ブチルアミノ安息香酸、N - 第3ブチルアミノ安息香酸、N, N - ジメチルアミノ安息香酸、N, N - ジエチルアミノ安息香酸など]等。

40

【0051】

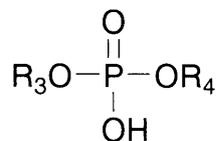
モノおよびジアルキルリン酸エステルとして、下記の一般式(9)で示されるモノおよび

50

ジアルキルリン酸エステルが挙げられる。R₃及びR₄は水素又は炭素数1～10のアルキル基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である。R₃及びR₄の炭素数はインピーダンス特性と耐電圧特性の観点から1～10が好ましい。さらに好ましくは3～8である。

【0052】

【化9】



(9)

10

【0053】

具体的な例としては、モノメチルリン酸エステル、ジメチルリン酸エステル、モノエチルリン酸エステル、ジエチルリン酸エステル、モノプロピルリン酸エステル、ジプロピルリン酸エステル、モノイソプロピルリン酸エステル、ジイソプロピルリン酸エステル、モノブチルリン酸エステル、ジブチルリン酸エステル、モノペンチルリン酸エステル、ジペンチルリン酸エステル、モノヘキシルリン酸エステル、ジヘキシルリン酸エステル、モノヘプチルリン酸エステル、ジヘプチルリン酸エステル、モノオクチルリン酸エステル、ジ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、ジ-2-エチルヘキシルリン酸エステル、モノニルリン酸エステル、ジニルリン酸エステル、モノデシルリン酸エステル、ジデシルリン酸エステル、モノイソデシルリン酸エステル、ジイソデシルリン酸エステルなどが挙げられる。

20

【0054】

フェノール類の具体例として下記の化合物が挙げられる。

・1価フェノール類（フェノール類、ナフトール類を含む）：フェノール、アルキル（炭素数1～15）フェノール類（クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、n-もしくはイソプロピルフェノール、イソドデシルフェノールなど）、メトキシフェノール類（オイゲノール、グアヤコールなど）、 α -ナフトール、 β -ナフトール、シクロヘキシルフェノールなど；

30

・多価フェノール類：カテコール、レゾルシン、ピロガロール、フロログルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど。

上記フェノール類としては、炭素数6～20のものが好ましい。

【0055】

トリアゾール、テトラゾール骨格を有する化合物の具体例として下記の化合物が挙げられる。

1-H-1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,3-ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール-4,5-ジカルボン酸、3-メルカプト-5-メチル-1,2,4-トリアゾール、1,2,3,4-テトラゾールなど。

40

上記化合物としては、炭素数6～20のものが好ましい。

【0056】

フルオロカルボン酸の具体例としては下記の化合物が挙げられる。

フルオロカルボン酸R_fCOOH、（R_fは炭素数1～30のフルオロアルキル基）：（トリフルオロ酢酸、パーフルオロプロピオン酸、パーフルオロイソプロピオン酸、パーフルオロ酪酸、パーフルオロ吉草酸、パーフルオロカプロン酸、パーフルオロペラルゴン酸、パーフルオロカプリン酸、パーフルオロウンデシル酸、パーフルオロトリデカン酸、パーフルオロテトラデカン酸、パーフルオロn-オクタン酸、パーフルオロラウリン酸、パーフルオロパルミチン酸など）

【0057】

50

ホウ素錯体の具体例としては下記の化合物が挙げられる。

(1) ホウ酸のアルコール性水酸基含有化合物錯体；ホウ酸エチレングリコール錯体、ホウ酸トリメチレングリコール錯体等；(2) ホウ酸のカルボキシル基含有化合物エステル錯体；ポロジシウ酸エステル錯体、ポロジグリコール酸エステル錯体；(3) ホウ酸のリン酸および/またはリン酸エステル錯体；ホウ酸メチルホスフェート錯体、ホウ酸エチルホスフェート錯体等；ホウ素錯体の詳細としては特許2966451号公報に記載してあるものが使用できる。

【0058】

これらの酸は1種または2種以上を用いても良い。

【0059】

これらのうち、好ましいのは有機カルボン酸である。さらに低圧級コンデンサ用電解液として好ましいのは、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、脂肪族不飽和ポリカルボン酸、特に好ましいのは、安息香酸、フタル酸、サリチル酸、マレイン酸である。さらに中高圧級コンデンサ用電解液として好ましいのは、飽和ポリカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、特に好ましいのは、アジピン酸、アゼライン酸、2-メチルアゼライン酸、セバシン酸、1,5-オクタンジカルボン酸、4,5-オクタンジカルボン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,6-デカンジカルボン酸、5,6-デカンジカルボン酸、安息香酸である。

【0060】

電解質(E)を溶解する溶剤(F)としては以下に記載の有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤の具体例は以下のとおりであり、2種以上を併用することもできる。

【0061】

(1) アルコール類

1価アルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、ベンジルアルコール、アミノアルコール、フルフリルアルコールなど)、2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど)、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；

【0062】

(2) エーテル類

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、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、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；

【0063】

(3) アミド類

ホルムアミド類(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)、アセトアミド類(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)、プロピオンアミド類(N,N-ジメチルプロピオンアミドなど)、ピロリドン類(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；

【0064】

(4) オキサゾリジノン類

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；

【0065】

(5) ラクトン類

10

20

30

40

50

- ブチロラクトン (以下、 γ -ブチロラクトンと記す。)、 γ -アセチル- γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -バレロラクトンなど；

【0066】

(6) ニトリル類

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；

【0067】

(7) カーボネート類

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；

10

【0068】

(8) スルホキシド類

ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、

【0069】

(9) ケトン系溶剤

アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなど。

【0070】

(10) ポリエーテル系溶剤

ポリ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など)、ポリプロピレングリコール (トリプロピレングリコールなど)、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル (ポリオキシエチレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなど)、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル (ポリオキシプロピレンブチルエーテルなど)、ポリオキシプロピレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル (モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコールなど)、ポリオキシプロピレン脂肪酸エステル (モノステアリン酸ポリプロピレン、モノオレイン酸ポリプロピレングリコールなど) など

20

【0071】

(11) その他の有機溶剤

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、芳香族系溶剤 (トルエン、キシレンなど) パラフィン系溶剤 (ノルマルパラフィン、イソパラフィンなど) など；

30

【0072】

有機溶剤としては、炭素数 1 ~ 20 のものが好ましく、炭素数 1 ~ 10 のものがより好ましい。上記有機溶剤のうち更に好ましくは、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどである。

【0073】

電解液を構成する電解質 (E) の重量は、電解液合計重量に対して 1 ~ 70 重量%であることが好ましく、5 ~ 40 重量%であることがさらに好ましい。

40

【0074】

本発明の電解液には酸 (A1)、酸 (A1) の塩 (A2)、電解質 (E)、溶剤 (F) 以外に、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、リン酸誘導体 (例えば、リン酸、リン酸エステルなど)、ホウ酸誘導体 (例えば、ホウ酸、ホウ酸と多糖類 [マンニット、ソルビットなど] との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール [エチレングリコール、グリセリンなど] との錯化合物など)、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。

また必要に応じ、化成性の向上や、比電導度のさらなる向上の目的で、1級カルボキシル基を有するカルボン酸や、芳香族カルボキシル基を有するカルボン酸等を少量混合する

50

ことが出来る。具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,6-デカンジカルボン酸、2-メチルアゼライン酸、安息香酸等が挙げられる。

上記添加剤の合計添加量は、電解液合計重量に対し、10重量%以下が好ましい。

【0075】

本発明の電解液のpHは3~12が好ましく、さらに好ましくは5~10である。製造する際は、電解液のpHがこの範囲となるような条件が選択される。なお該電解液のpHは電解液原液の25%の分析値である。

【0076】

本発明には、本発明の上記電解液を用いた電解コンデンサも含まれる。本発明の電解コンデンサの材質は、上記電解液を用いるものである限り特に制限されない。従って、従来から使用されている電解コンデンサおよび新たに提案されている電解コンデンサに本発明の電解液を使用する場合は、すべて本発明の範囲内に含まれる。典型的な電解コンデンサの構成例としては巻回型素子構造を挙げることができる。これは陽極箔に対向させて陰極箔を配置し、その間にセパレータを介在させて巻回している。これをアルミニウム製の外装ケースに入れ、該ケースをブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、シリコーンゴム等のパッキンを介してフェノール積層板、ポリプロピレン、ポリフェニルスルフィド等の封口剤で密閉することによって電解コンデンサにしている。本発明の電解液は、陽極箔と陰極箔に挟まれたセパレータに含浸されて使用される。セパレータにはクラフト紙やマニラ紙等が一般に使用されるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0077】

実施例

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。実施例1~15の具体的な組成については表1に、比較例1~14の具体的な組成については表2に示す。以下部、%は特に表記がない限り、重量部、重量%を示す。

【0078】

10

20

【表 1】

	組成	重量%	
実施例 1	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム	1 0	
	エチレングリコール	8 9	
	酸 (A 1-1)	1	
実施例 2	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム	1 0	
	エチレングリコール	8 9	
	酸 (A 1-2)	1	
実施例 3	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム	1 0	10
	エチレングリコール	8 9	
	酸 (A 1-3)	1	
実施例 4	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム	1 0	
	エチレングリコール	8 9	
	酸 (A 1-4)	1	
実施例 5	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム	1 0	
	エチレングリコール	8 9	
	酸 (A 1-5)	1	
実施例 6	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム	1 0	
	エチレングリコール	8 9	
	塩 (A 2-1)	1	
実施例 7	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム	1 0	20
	エチレングリコール	8 9	
	エステル (A 3-1)	1	
実施例 8	1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム	1 0	
	エチレングリコール	8 9	
	酸 (A 1-1)	1	
実施例 9	1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム	1 0	
	エチレングリコール	8 9	
	酸 (A 1-2)	1	
実施例 1 0	安息香酸アンモニウム	1 5	30
	エチレングリコール	8 4	
	酸 (A 1-1)	1	
実施例 1 1	安息香酸アンモニウム	1 5	
	エチレングリコール	8 4	
	酸 (A 1-2)	1	
実施例 1 2	1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩	3 5	
	γ-ブチロラクトン	6 4	
	酸 (A 1-1)	1	
実施例 1 3	1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩	3 5	
	γ-ブチロラクトン	6 4	
	酸 (A 1-2)	1	
実施例 1 4	テトラエチルアンモニウム・フタル酸塩	3 5	40
	γ-ブチロラクトン	6 4	
	酸 (A 1-1)	1	
実施例 1 5	テトラエチルアンモニウム・フタル酸塩	3 5	
	γ-ブチロラクトン	6 4	
	酸 (A 1-2)	1	

【 0 0 7 9 】

【表 2】

	組成	重量%	
比較例 1	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム エチレングリコール	10 90	
比較例 2	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム エチレングリコール ポリエチレングリコール (Mw=1000)	10 89 1	
比較例 3	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム エチレングリコール ポリエチレングリコール (Mw=1000)	10 85 5	10
比較例 4	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム エチレングリコール 一般式 (14) の PEO 酸 (Mw=1000)	10 89 1	
比較例 5	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム エチレングリコール リン酸	10 89 1	
比較例 6	1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム エチレングリコール リン酸ジメチル	10 89 1	
比較例 7	1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム エチレングリコール	10 90	20
比較例 8	1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム エチレングリコール ポリエチレングリコール (Mw=1000)	10 89 1	
比較例 9	安息香酸アンモニウム エチレングリコール	15 85	
比較例 10	安息香酸アンモニウム エチレングリコール ポリエチレングリコール (Mw=1000)	15 84 1	
比較例 11	1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩 γ-ブチロラクトン	35 65	30
比較例 12	1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩 γ-ブチロラクトン ポリエチレングリコール (Mw=1000)	35 64 1	
比較例 13	テトラエチルアンモニウム・フタル酸塩 γ-ブチロラクトン	35 65	
比較例 14	テトラエチルアンモニウム・フタル酸塩 γ-ブチロラクトン ポリエチレングリコール (Mw=1000)	35 64 1	

【0080】

製造例 1 [1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩の製造] 40
ジメチルカーボネート (0.2 mol) のメタノール溶液 (74%) に 2, 4-ジメチルイミダゾリン (0.1 mol) 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を生成した。フタル酸 (0.1 mol) を 1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムメチルカーボネート塩 (0.1 mol) 溶液に加えることで塩交換反応を行い、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩溶液を得た。上記溶液を 1.0 kPa 以下の減圧度で 110 で加熱蒸留し、溶媒のメタノールを除去することで、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩を得た。収率は 100 モル%であった。

【0081】

製造例 2 [テトラエチルアンモニウム・フタル酸塩の製造] 50

ジエチルカーボネート (0.1 mol) のメタノール溶液 (74%) にトリエチルアンモニウム (0.1 mol) を滴下して、120 で15時間攪拌することで、テトラエチルアンモニウム・エチルカーボネート塩を生成した。フタル酸 (0.1 mol) をテトラエチルアンモニウム・エチルカーボネート塩 (0.1 mol) 溶液に加えることで塩交換反応を行い、テトラメチルアンモニウム・フタル酸塩溶液を得た。上記溶液を1.0 kPa以下の減圧度で110 で加熱蒸留し、溶媒のエタノールを除去することで、テトラエチルアンモニウム・フタル酸塩を得た。収率は100モル%であった。

【0082】

製造例3 [酸(A1-1)]

3L4口フラスコで、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (一般式(10)) 3molを55 で加熱攪拌する。五酸化ニリン1molを水分を混入させないようにしながら、55±5 で少しずつ投入する。110±5 に昇温し3時間攪拌し、反応後冷却し、一般式(2)において、 $X = C_{12}H_{25}-$ 、 $n = 8$ 、 $R_1 = -C_2H_4-$ で示される酸(A11-1)66モル%、及び一般式(4)において、 $X = Y = C_{12}H_{25}-$ 、 $k = 1$ 、 $m = 8$ 、 $n = 8$ 、 $R_1 = -C_2H_4-$ で示される酸(A13-1)34モル%の混合物、酸(A1-1)を得た。各成分のモル比率はP-NMRにより測定した。

【0083】

【化10】



【0084】

製造例4 [酸(A1-2)]

3L4口フラスコで、ポリエチレングリコール (Mw = 400) 3molを55 で加熱攪拌する。五酸化ニリン2molを水分を混入させないようにしながら、55±5 で少しずつ投入する。110±5 に昇温し3時間攪拌し、反応後冷却し、一般式(2)において、 $X = H$ 、 $n = 8$ 、 $R_1 = -C_2H_4-$ で示される酸(A11-2)53%、一般式(3)において、 $n = 8$ 、 $R_1 = -C_2H_4-$ で示される酸(A12-2)27%、一般式(4)において、 $X = Y = H$ 、 $m = n = 8$ 、 $k = 1$ 、 $R_1 = R_2 = -C_2H_4-$ で示される酸(A13-2)13%、一般式(5)において、 $m = n = 8$ 、 $k = 1$ 、 $R_1 = R_2 = -C_2H_4-$ で示される酸(A14-2)7%の混合物(A1-2)を得た。各成分のモル比率はP-NMRにより測定した。

【0085】

製造例5 [酸(A1-3)]

3L4口フラスコで、ポリプロピレングリコール (Mw = 400) 3molを55 で加熱攪拌する。五酸化ニリン2molを水分を混入させないようにしながら、55±5 で少しずつ投入する。110±5 に昇温し3時間攪拌し、反応後冷却し、一般式(2)において、 $X = H$ 、 $n = 8$ 、 $R_1 = -CH_2CH(CH_3)-$ で示される酸(A11-3)53%、一般式(3)において、 $n = 8$ 、 $R_1 = -CH_2CH(CH_3)-$ で示される酸(A12-3)27%、一般式(4)において、 $X = Y = H$ 、 $m = n = 8$ 、 $k = 1$ 、 $R_1 = R_2 = -CH_2CH(CH_3)-$ で示される酸(A13-3)13%、一般式(5)において、 $m = n = 8$ 、 $k = 1$ 、 $R_1 = R_2 = -CH_2CH(CH_3)-$ で示される酸(A14-3)7%の混合物(A1-3)を得た。各成分のモル比率はP-NMRにより測定した。

【0086】

製造例6 [酸(A1-4)]

3L4口フラスコで、ポリエチレングリコール (Mw = 1000) 3molを55 で加

10

20

30

40

50

熱攪拌する。五酸化ニリン 2 mol を水分を混入させないようにしながら、 55 ± 5 で少しずつ投入する。 110 ± 5 に昇温し 3 時間攪拌し、反応後冷却し、一般式 (2) において、 $X = H$ 、 $n = 20$ 、 $R_1 = -C_2H_4-$ で示される酸 (A 11 - 4) 53%、一般式 (3) において、 $n = 20$ 、 $R_1 = -C_2H_4-$ で示される酸 (A 12 - 4) 27%、一般式 (4) において、 $X = Y = H$ 、 $m = n = 20$ 、 $k = 1$ 、 $R_1 = R_2 = -C_2H_4-$ で示される酸 (A 13 - 4) 13%、一般式 (5) において、 $m = n = 20$ 、 $k = 1$ 、 $R_1 = R_2 = -C_2H_4-$ で示される酸 (A 14 - 4) 7% の混合物 (A 1 - 4) を得た。各成分のモル比率は P - NMR により測定した。

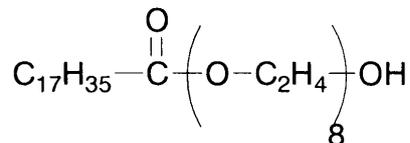
【0087】

製造例 7 [酸 (A 1 - 5)]

3 L 4 口フラスコで、モノステアリン酸ポリエチレングリコール (一般式 (11)) 3 mol を 55 で加熱攪拌する。五酸化ニリン 1 mol を水分を混入させないようにしながら、 55 ± 5 で少しずつ投入する。 110 ± 5 に昇温し 3 時間攪拌し、反応後冷却し、下記一般式 (12) で示される酸 (A 11 - 5) (12) 66% および下記一般式 (13) で示される (A 13 - 5) 34% の混合物 (A 1 - 5) を得た。

【0088】

【化 11】

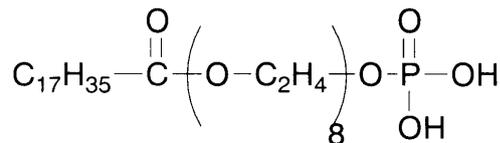


10

20

【0089】

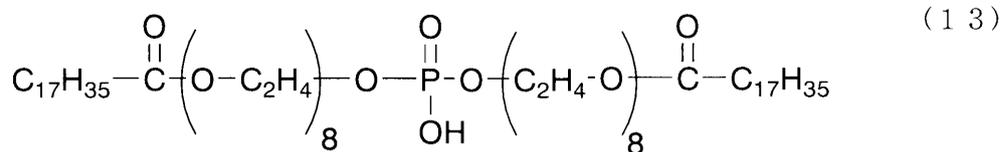
【化 12】



30

【0090】

【化 13】



【0091】

製造例 8

製造例 3 で得た酸 (A 11 - 1) 及び酸 (A 13 - 1) の混合物である酸 (A 1 - 1) 1.0 mol にメタノール 2.0 mol を添加し、 60 で 3 時間加熱攪拌する。 110 に昇温し、3 時間攪拌し、反応後冷却し、エステルの混合物 (A 3 - 1) を得た。

エステル (A 3 - 1) は、酸 (A 11 - 1) の一般式 (1) で表される燐酸基の一部がメチルエステル化したエステル (A 31 - 1)、酸 (A 13 - 1) の一般式 (1) で表される燐酸基の一部がメチルエステル化したエステル (A 33 - 1) の混合物である。

【0092】

実施例 1 [10% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム + 酸 (A 1 - 1) / エチレングリコール電解液の製造]

40

50

3 L ビーカーで、1, 6 - デカンジカルボン酸 (0.5 mol) とエチレングリコール (8.5 mol) を混合し、攪拌しながらアンモニア (1.0 mol) を吹き込み、20% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液を得た。上記で得た 20% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 50 g に対し、製造例 3 で得た酸 (A1-1) 1 g、エチレングリコールを 49 g を添加したのち、攪拌し表 1 に記載の組成の電解液を得た。

酸 (A1-1) の混合物である酸 (A11-1) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.286、数平均分子量は 620、酸 (A13-1) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.283、数平均分子量は 1140 であり、酸 (A1-1) の電解液中の合計濃度は 1% である。

10

【0093】

実施例 2 [10% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム + 酸 (A1-2) / エチレングリコール電解液の製造]

実施例 1 と同様の方法で得た 20% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 50 g に対し、製造例 4 で得た酸 (A1-2) 1 g、エチレングリコール 49 g を添加したのち、攪拌し表 1 に記載の組成の電解液を得た。

酸 (A1-2) の混合物である酸 (A11-2) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.286、数平均分子量は 450、(A12-2) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.286、数平均分子量は 530、酸 (A13-2) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.283、数平均分子量は 800、(A14-2) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.285、数平均分子量は 960 であり、酸 (A1-2) の電解液中の合計濃度は 1% である。

20

【0094】

実施例 3 [10% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム + 酸 (A1-3) / エチレングリコール電解液の製造]

製造例 1 で得た 20% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 50 g に対し、製造例 5 で得た酸 (A1-3) 1 g、エチレングリコール 49 g を添加したのち、攪拌し表 1 に記載の組成の電解液を得た。

酸 (A1-3) の混合物である酸 (A11-3) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.286、数平均分子量は 570、(A12-3) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.286、数平均分子量は 640、酸 (A13-3) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.283、数平均分子量は 1030、(A14-3) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.285、数平均分子量は 1190 であり、酸 (A1-2) の電解液中の合計濃度は 1% である。

30

【0095】

実施例 4 [10% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム + 酸 (A1-4) / エチレングリコール電解液の製造]

製造例 1 で得た 20% 1, 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 50 g に対し、製造例 6 で得た酸 (A1-4) 1 g、エチレングリコール 49 g を添加したのち、攪拌し表 1 に記載の組成の電解液を得た。

40

酸 (A1-4) の混合物である酸 (A11-4) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.286、数平均分子量は 980、(A12-4) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.286、数平均分子量は 1060、酸 (A13-4) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.283、数平均分子量は 1860、(A14-4) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷は 0.285、数平均分子量は 2020 であり、酸 (A1-4) の電解液中の合計濃度は 1% である。

【0096】

50

実施例5 [10%1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム+酸(A1-5)/エチレングリコール電解液の製造]

製造例1で得た20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、製造例7で得た酸(A1-5)1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表1に記載の組成の電解液を得た。

酸(A1-5)の混合物である酸(A11-5)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷は0.286、数平均分子量は720、酸(A13-5)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷は0.283、数平均分子量は1030であり、酸(A1-1)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0097】

実施例6 [10%1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム+塩(A2-1)/エチレングリコール電解液の製造]

製造例1で得た20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、製造例3で得た酸(A1-1)1g、エチレングリコール49gを添加したのち、アンモニアをpHが7になるまで吹き込み、塩(A2-1)を1%含有した表1に記載の組成の電解液を得た。

塩(A2-1)は、酸(A11-1)の塩(A21-1)、酸(A13-1)の塩(A23-1)の混合物である。酸(A21-1)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷は0.286、数平均分子量は650、酸(A23-1)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷は0.283、数平均分子量は1180であり、酸(A2-1)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0098】

実施例7 [10%1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム+エステル(A3-1)/エチレングリコール電解液の製造]

製造例1で得た20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、製造例8で得たエステル(A3-1)1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表1に記載の組成の電解液を得た。

エステル(A3-1)は、酸(A11-1)のエステル(A31-1)、酸(A13-1)のエステル(A33-1)の混合物である。エステル(A31-1)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷は0.286、数平均分子量は665、エステル(A33-1)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷は0.283、数平均分子量は1195であり、エステル(A3-1)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0099】

実施例8 [10%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム+酸(A1-1)/エチレングリコール電解液の製造]

3Lビーカーで、1, 6-デカンジカルボン酸(0.5mol)とエチレングリコール(13.9mol)を混合し、攪拌しながらトリエチルアミン(1.0mol)を添加し、20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム/エチレングリコール溶液を得た。上記で得た20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、製造例3で得た酸(A1-1)1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表1に記載の組成の電解液を得た。

酸(A1-1)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷、数平均分子量は実施例1と同じであり、酸(A1-1)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0100】

実施例9 [10%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム+酸(A1-2)/エチレングリコール電解液の製造]

実施例2と同様の方法で得た20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、製造例4で得た酸(A1-2)1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表1に記載の組成の電解液を得た。

10

20

30

40

50

酸(A1-2)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷、数平均分子量は実施例2と同じであり、酸(A1-2)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0101】

実施例10 [15%安息香酸アンモニウム+酸(A1-1)/エチレングリコール電解液の製造]

3Lビーカーで、安息香酸(1.0mol)とエチレングリコール(9.0mol)を混合し、攪拌しながらアンモニア(1.0mol)を吹き込み、30%安息香酸・アンモニウム/エチレングリコール溶液を得た。上記で得た30%安息香酸・アンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、製造例3で得た酸(A1-1)1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表1に記載の組成の電解液を得た。

10

酸(A1-1)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷、数平均分子量は実施例1と同じであり、酸(A1-1)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0102】

実施例11 [15%安息香酸アンモニウム+酸(A1-2)/エチレングリコール電解液の製造]

実施例3の方法で得た30%安息香酸・アンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、製造例4で得た酸(A1-2)1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表1に記載の組成の電解液を得た。

酸(A1-2)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷、数平均分子量は実施例2と同じであり、酸(A1-2)の電解液中の合計濃度は1%である。

20

【0103】

実施例12 [35%1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸/
-ブチロラクトン+酸(A1-1)]

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・フタル酸塩35gに製造例3で得た酸(A1-1)1g、-ブチロラクトン64gを添加し、攪拌することで表1に記載の組成の電解液を得た。

酸(A1-1)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷、数平均分子量は実施例1と同じであり、酸(A1-1)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0104】

実施例13 [35%1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸+酸(A1-2)/
-ブチロラクトン]

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・フタル酸塩35gに製造例4で得た酸(A1-2)1g、-ブチロラクトン64gを添加し、攪拌することで表1に記載の組成の電解液を得た。

酸(A1-2)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷、数平均分子量は実施例2と同じであり、酸(A1-2)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0105】

実施例14 [35%テトラエチルアンモニウム・フタル酸/
-ブチロラクトン+酸(A1-1)]

製造例2で得たテトラエチルアンモニウム・フタル酸35gに製造例3で得た酸(A1-1)1g、-ブチロラクトン64gを添加し、攪拌することで表1に記載の組成の電解液を得た。

40

酸(A1-1)のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷、数平均分子量は実施例1と同じであり、酸(A1-1)の電解液中の合計濃度は1%である。

【0106】

実施例15 [35%テトラエチルアンモニウム・フタル酸+酸(A1-2)/
-ブチロラクトン]

製造例2で得たテトラエチルアンモニウム・フタル酸35gに製造例4で得た酸(A1-2)1g、-ブチロラクトン64gを添加し、攪拌することで表1に記載の組成の電解液を得た。

50

酸 (A 1 - 2) の C A C h e の A M 1 法により算出した酸のプロトン部分電荷、数平均分子量は実施例 2 と同じであり、酸 (A 1 - 2) の電解液中の合計濃度は 1 % である。

【 0 1 0 7 】

比較例 1 [1 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール電解液の製造]

実施例 1 と同様に得た 2 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 5 0 g に対し、エチレングリコール 5 0 g を添加したのち、攪拌し表 2 に記載の組成の電解液を得た。

【 0 1 0 8 】

比較例 2 [(1 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム + 1 % ポリエチレングリコール) / エチレングリコール電解液の製造]

実施例 1 と同様の方法で得た 2 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 5 0 g に対し、ポリエチレングリコール (M w = 1 0 0 0) を 1 g 、エチレングリコール 4 9 g を添加したのち、攪拌し表 2 に記載の組成の電解液を得た。

ポリエチレングリコール (M w = 1 0 0 0) の C A C h e の A M 1 法により算出した水酸基のプロトン部分電荷は 0 . 2 0 4 、数平均分子量は 1 0 0 0 、電解液中の濃度は 1 % である。

【 0 1 0 9 】

比較例 3 [1 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム + 5 % ポリエチレングリコール / エチレングリコール電解液の製造]

実施例 1 と同様の方法で得た 2 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 5 0 g に対し、ポリエチレングリコール (M w = 1 0 0 0) を 5 g 、エチレングリコール 4 5 g を添加したのち、攪拌し表 2 に記載の組成の電解液を得た。

ポリエチレングリコール (M w = 1 0 0 0) の C A C h e の A M 1 法により算出した水酸基のプロトン部分電荷は 0 . 2 0 4 、数平均分子量は 1 0 0 0 、電解液中の濃度は 5 % である。

【 0 1 1 0 】

比較例 4 [1 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム + P E O 酸 / エチレングリコール電解液の製造]

実施例 1 と同様の方法で得た 2 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 5 0 g に対し、一般式 (1 4) で示される P E O 酸 (M w = 1 0 0 0) を 1 g 、エチレングリコール 4 9 g を添加したのち、攪拌し表 2 に記載の組成の電解液を得た。

ポリエチレングリコール (M w = 1 0 0 0) の C A C h e の A M 1 法により算出したカルボキシル基のプロトン部分電荷は 0 . 2 4 5 、数平均分子量は 1 0 0 0 、電解液中の濃度は 1 % である。

【 0 1 1 1 】

【 化 1 4 】



【 0 1 1 2 】

比較例 5 [1 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム + リン酸 / エチレングリコール電解液の製造]

実施例 1 と同様の方法で得た 2 0 % 1 , 6 - デカンジカルボン酸・ニアンモニウム / エチレングリコール溶液 5 0 g に対し、リン酸を 1 g 、エチレングリコール 4 9 g を添加したのち、攪拌し表 2 に記載の組成の電解液を得た。

リン酸のC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷は0.288、分子量は98、電解液中の濃度は1%である。

【0113】

比較例6 [10%1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム+リン酸ジメチル/エチレングリコール電解液の製造]

実施例1と同様の方法で得た20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、リン酸ジメチルを1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表2に記載の組成の電解液を得た。

リン酸ジメチルのC A C h eのA M 1法により算出した酸のプロトン部分電荷は0.279、分子量は126、電解液中の濃度は1%である。

10

【0114】

比較例7 [10%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム/エチレングリコール電解液の製造]

実施例2と同様の方法で得た20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、エチレングリコール50gを添加したのち、攪拌し表2に記載の組成の電解液を得た。

【0115】

比較例8 [(10%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム+1%ポリエチレングリコール)/エチレングリコール電解液の製造]

実施例2と同様の方法で得た20%1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、ポリエチレングリコール(Mw=1000)を1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表2に記載の組成の電解液を得た。

20

ポリエチレングリコール(Mw=1000)のC A C h eのA M 1法により算出した水酸基のプロトン部分電荷は0.204、数平均分子量は1000、電解液中の濃度は1%である。

【0116】

比較例9

[15%安息香酸アンモニウム/エチレングリコール電解液の製造]

実施例3と同様の方法で得た30%安息香酸・アンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、エチレングリコール50gを添加したのち、攪拌し表2に記載の組成の電解液を得た。

30

【0117】

比較例10

[15%安息香酸アンモニウム/エチレングリコール電解液の製造]

実施例3と同様の方法で得た30%安息香酸・アンモニウム/エチレングリコール溶液50gに対し、ポリエチレングリコール(Mw=1000)を1g、エチレングリコール49gを添加したのち、攪拌し表2に記載の組成の電解液を得た。

ポリエチレングリコール(Mw=1000)のC A C h eのA M 1法により算出した水酸基のプロトン部分電荷は0.204、数平均分子量は1000、電解液中の濃度は1%である。

40

【0118】

比較例11 [35%1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸/-ブチロラクトン]

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・フタル酸塩35gに/-ブチロラクトン65gを添加し、攪拌することで表2に記載の組成の電解液を得た。

【0119】

比較例12 [(35%1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸+1%ポリエチレングリコール)/-ブチロラクトン電解液の製造]

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・フタル酸塩35gに

50

ポリエチレングリコール ($M_w = 1000$) を 1 g、 γ -ブチロラクトン 6.4 g を添加し、攪拌し表 2 に記載の組成の電解液を得た。

ポリエチレングリコール ($M_w = 1000$) の C A C h e の A M 1 法により算出した水酸基のプロトン部分電荷は 0.204、数平均分子量は 1000、電解液中の濃度は 1% である。

【 0 1 2 0 】

比較例 13 [35% テトラエチルアンモニウム・フタル酸 / γ -ブチロラクトン]
製造例 2 で得たテトラエチルアンモニウム・フタル酸 3.5 g に γ -ブチロラクトン 6.5 g を添加し、攪拌することで表 2 に記載の組成の電解液を得た。

【 0 1 2 1 】

比較例 14 [35% テトラエチルアンモニウム・フタル酸 / γ -ブチロラクトン]
製造例 2 で得たテトラエチルアンモニウム・フタル酸 3.5 g にポリエチレングリコール ($M_w = 1000$) を 1 g、 γ -ブチロラクトン 6.4 g を添加し、攪拌することで表 2 に記載の組成の電解液を得た。

ポリエチレングリコール ($M_w = 1000$) の C A C h e の A M 1 法により算出した水酸基のプロトン部分電荷は 0.204、数平均分子量は 1000、電解液中の濃度は 1% である。

【 0 1 2 2 】

実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 14 について、以下の測定方法で比電導度、火花電圧を測定し、その結果を表 3 に示した。

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、30 での電導度を測定した。

耐電圧：10 cm² の高圧用化成エッチングアルミ箔を用い、定電流法 (2 mA) を負荷したときの電解液の放電電圧を測定した。これを耐電圧とする。

耐電圧差：同じ電解質を含有する電解液において、耐電圧向上剤を添加した電解液の耐電圧と耐電圧向上剤を添加しない電解液の耐電圧との差を表す。

電導度差：同じ電解質を含有する電解液において、耐電圧向上剤を添加した電解液の電導度と耐電圧向上剤を添加しない電解液の電導度との差を表す。

【 0 1 2 3 】

10

20

【表 3】

(1) 電解液組成：1, 6-デカンジカルボン酸・ニアンモニウム／エチレングリコール溶液

	耐電圧 (V)	電導度 (mS/cm)	耐電圧差 (V)	電導度差 (mS/cm)	耐電圧向上剤	添加量 (%)
実施例 1	470	2.4	70	-0.1	酸 (A1-1)	1
実施例 2	470	2.4	70	-0.1	酸 (A1-2)	1
実施例 3	470	2.4	70	-0.1	酸 (A1-3)	1
実施例 4	470	2.4	70	-0.1	酸 (A1-4)	1
実施例 5	470	2.4	70	-0.1	酸 (A1-5)	1
実施例 6	470	2.4	70	-0.1	酸 (A2-1)	1
実施例 7	470	2.4	70	-0.1	酸 (A2-1)	1
比較例 1	400	2.5			なし	0
比較例 2	420	2.4	20	-0.1	ポリエチレングリコール	1
比較例 3	450	2.0	50	-0.5	ポリエチレングリコール	5
比較例 4	435	2.4	35	-0.1	PEO酸	1
比較例 5	350	2.4	-50	-0.1	リン酸	1
比較例 6	380	2.4	-20	-0.1	リン酸ジメチル	1

10

(2) 電解液組成：1, 6-デカンジカルボン酸・ニトリエチルアンモニウム
／エチレングリコール溶液

	耐電圧 (V)	電導度 (mS/cm)	耐電圧差 (V)	電導度差 (mS/cm)	耐電圧向上剤	添加量 (%)
実施例 8	470	2.4	70	-0.1	酸 (A1-1)	1
実施例 9	470	2.4	70	-0.1	酸 (A1-2)	1
比較例 7	400	2.5			なし	0
比較例 8	420	2.4	20	-0.1	ポリエチレングリコール	1

20

(3) 電解液組成：安息香酸アンモニウム／エチレングリコール溶液

	耐電圧 (V)	電導度 (mS/cm)	耐電圧差 (V)	電導度差 (mS/cm)	耐電圧向上剤	添加量 (%)
実施例 10	350	4.8	100	-0.2	酸 (A1-1)	1
実施例 11	350	4.8	100	-0.2	酸 (A1-2)	1
比較例 9	250	5.0			なし	0
比較例 10	280	4.8	30	-0.2	ポリエチレングリコール	1

30

(4) 電解液組成：1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・フタル酸塩
／ γ -ブチロラクトン溶液

	耐電圧 (V)	電導度 (mS/cm)	耐電圧差 (V)	電導度差 (mS/cm)	耐電圧向上剤	添加量 (%)
実施例 12	100	13.0	30	-0.5	酸 (A1-1)	1
実施例 13	100	13.0	30	-0.5	酸 (A1-2)	1
比較例 11	70	13.5			なし	0
比較例 12	80	13.0	10	-0.5	ポリエチレングリコール	1

40

(5) 電解液組成：テトラエチルアンモニウム・フタル酸塩／ γ -ブチロラクトン溶液

	耐電圧 (V)	電導度 (mS/cm)	耐電圧差 (V)	電導度差 (mS/cm)	耐電圧向上剤	添加量 (%)
実施例 14	100	12.5	30	-0.5	酸 (A1-1)	1
実施例 15	100	12.5	30	-0.5	酸 (A1-2)	1
比較例 13	70	13.0			なし	0
比較例 14	80	12.5	10	-0.5	ポリエチレングリコール	1

【0124】

表 3 (1) から明らかのように耐電圧向上剤を含まない比較例 1 の電解液と比較して、実施例 1 ~ 7 と比較例 2 ~ 6 の電解液は耐電圧が向上する。この中で実施例 1 ~ 7 と比較例 2、4 ~ 6 の電解液は耐電圧向上剤の添加量は同じであり、電導度差は同じであるが、

50

実施例 1 ~ 7 の電解液の耐電圧の方が高い。比較例 2 の電解液と同じ耐電圧向上剤で添加量を増やした比較例 3 の電解液は、比較例 2 の電解液と比較して耐電圧は高いが実施例 1 ~ 7 の電解液の耐電圧より小さく、かつ、電導度の低下が著しい。

表 3 (1) と同様にして、表 3 (2) ~ (5) から明らかなように、実施例 8 ~ 1 5 の電解液は各比較例の電解液に対して耐電圧が高く、電導度の低下は小さい。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 5 】

本発明の電解液を電解コンデンサに用いれば、電解液の比電導度の低下を極力抑え、耐電圧を高くすることができ、電解コンデンサの小型化、低インピーダンス化、高信頼性が可能となり、工業的価値は大きい。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04 - 093011 (JP, A)
特開平06 - 330079 (JP, A)
特開平03 - 173412 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01G 9/035