(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2015 117 207 A1** 2017.04.13

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 117 207.0**
(22) Anmeldetag: **08.10.2015**
(43) Offenlegungstag: **13.04.2017**

(51) Int Cl.: ***C08G 61/12*** (2006.01)

(71) Anmelder:
Aslan, Silas Mehmet, 76133 Karlsruhe, DE

(74) Vertreter:
Geitz Truckenmüller Lucht Christ Patentanwälte PartGmbB, 76135 Karlsruhe, DE

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	**102 57 539**	**A1**
DE	**10 2007 041 722**	**A1**
US	**2011 / 0 190 461**	**A1**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von polythiophenhaltigen Fluiden**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von polythiophenhaltigen Fluiden, enthaltend folgenden Schritt:
Umsetzung zumindest eines Thiophen-Oligomers mit einem aus Metallsalzen ausgewählten Oxidationsmittel in einem überwiegend organischen Reaktionsmedium, wobei der Lösungsmittelanteil des Reaktionsmediums zu mindestens 40 Gewichts-% aus einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von bis zu 2.000, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenglykole, der Polyalkylenglykole, der Monoether-Derivate, der Diether-Derivate, der Monoester-Derivate, der Diester-Derivate und der Ether-Ester-Derivate der Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole, besteht. Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein polythiophenhaltiges Fluid sowie die Verwendung eines polythiophenhaltigen Fluids zur Beschichtung von Substraten, beschichtete Substrate sowie Thermoelektrische Generatoren (TEGs), die die beschichteten Substrate umfassen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polythiophenhaltigen Fluiden, ein polythiophenhaltiges Fluid sowie die Verwendung eines polythiophenhaltigen Fluids zur Beschichtung von Substraten. Die Erfindung betrifft ferner beschichtete Substrate sowie Thermoelektrische Generatoren (TEGs), die die beschichteten Substrate umfassen.

[0002] Ein Großteil der von Menschen eingesetzten Energie wird in Form von Wärme an die Umwelt abgegeben. Ein vielversprechender Ansatz zur Gewinnung von Strom stellen thermoelektrische Systeme, die in einem niedrigen Temperaturbereich arbeiten, dar. Zu derartigen Systemen, die in umgekehrter Richtung auch als Peltier-Elemente genutzt werden können, gehören Thermoelektrische Generatoren (TEGs).

[0003] Ein TEG mit zwei unterschiedlichen, ein Thermopaar bildenden thermoelektrisch aktiven Materialien, welche elektrisch in Serie und thermisch parallel geschaltet sind, ist beispielsweise aus der DE 102012105086 bekannt. Die thermoelektrisch aktiven Materialien werden hierbei in Schichten von 1 bis 100 Mikrometer Dicke auf eine flexible und elektrisch isolierende Folie aufgebracht, die derart gewickelt und gefaltet wird, dass n- und p-halbleitende Schichten als Thermoschenkel angeordnet sind.

[0004] Als thermoelektrisch aktive Materialien eignen sich insbesondere elektrisch leitfähige Polymere, da diese sowohl die typischen Eigenschaften eines Polymers, wie ein geringes Gewicht, hohe Elastizität und Korrosionsbeständigkeit, mit einer intrinsischen elektrischen Leitfähigkeit vereinen. Voraussetzung für die Leitfähigkeit der Polymere ist eine Dotierung der Polymere. Neben Polyacetylen, Polyanilin, Polypyrrol, Polycarbazol und dergleichen eignen sich im besonderen Maße Polythiophene aufgrund ihrer in der dotierten Form sehr hohen elektrischen Leitfähigkeit und Stabilität gegenüber Umgebungsluft. Eine große Anzahl verschiedener Monomere mit einem Thiophen-Rückgrat, die zu leitfähigen Polythiophenen umgesetzt werden können, ist aus der einschlägigen Literatur bekannt (Elschner, Andreas et al.; PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, Seiten 33 bis 46; ISBN 9781420069112). Besondere Bekanntheit genießen das 3,4-Ethylendioxysubstituierte Thiophen EDOT und seine Derivate, da diese für vielfältige Anwendungen eingesetzt werden.

[0005] Zur gleichzeitigen Polymerisation und Dotierung von Thiophenen kann eine chemische oxidative Polymerisierung durchgeführt werden. Die hierbei erhaltenen leitfähigen Polythiophene liegen als Kationen vor, deren Ladung durch Anionen kompensiert wird. Eine gebräuchliche Methode sieht vor, monomere Thiophene mit Oxidationsmitteln wie anorganische Eisen-(III)-Salze oder Eisen-(III)-Salze organischer Säuren in organischen Lösungsmitteln unter Hitzeeinwirkung gleichzeitig zu einem Polythiophen umzusetzen und zu dotieren. Von Nachteil hierbei ist, dass lediglich unlösliche Beschichtungen von Polythiophenen in situ auf Substraten erzeugt werden können, die eine für TEGs zu geringe Schichtdicke aufweisen. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Beschichtungen noch alle Rückstände der Umsetzung enthalten. Die Rückstände bestehen vorwiegend aus wasserlöslichen überschüssigen Eisen-(III)-Salzen und/oder reduzierten Eisen-(II)-Salzen und/ oder aus Säuren, die während der Umsetzung aus den Oxidationsmitteln gebildet werden. Weitere Rückstände bestehen aus nicht umgesetzten Monomeren. Diese Rückstände verringern die elektrische Leitfähigkeit und müssen durch eine Nachbehandlung der Beschichtungen mit einem entsprechend hohen Zeitaufwand entfernt werden, was die in situ-Polymerisation für Beschichtungen im industriellen Maßstab, wie sie für die Herstellung von TEGs erforderlich ist, ungeeignet macht.

[0006] Versuche des Erfinders haben ergeben, dass mittels oxidativer Polymerisierung eine Dispersion oder Lösung erzeugt werden kann, welche dotierte Polythiophene in einem flüssigen Medium enthält, wenn oligomere Ausgangsverbindungen, die aus mindestens zwei Wiederholungseinheiten bestehen, umgesetzt werden. Zur Durchführung des Verfahrens werden in organischen Lösungsmitteln gelöste Thiophen-Oligomere bei Raumtemperatur oxidativ mit einem molaren Überschuss an einem Oxidationsmittel umgesetzt. In Gegenwart von hochmolekularen polymeren Zusätzen wie langkettigen Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von etwa 100.000 bilden sich innerhalb von Sekunden oder Minuten hochviskose polythiophenhaltige Fluide aus, die anschließend auf ein Substrat aufgebracht und nachfolgend getrocknet werden können. Eine zusammenfassende Darstellung des Verfahrens und der mit dem Verfahren erzielten Ergebnisse findet sich im Vergleichsbeispiel 1 der Beschreibung. Aus diesem wird auch ersichtlich, dass das Verfahren erhebliche Vorteile gegenüber der üblichen in-situ-Polymerisation aufweist. Allen voran können mit dem Verfahren für TEGs geeignete Beschichtungen mit einer Schichtdicke von über einem Mikrometer erzeugt werden. Darüber hinaus können die Fluide beispielsweise durch Druckverfahren kontrolliert auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht werden. Es ist zudem möglich, die polythiophenhaltigen Fluide vor der Erzeugung einer Beschichtung von Rückständen der Umsetzung zu reinigen, indem die Rückstände aus dem Fluid extrahiert werden.

Der Extraktionsschritt kann hierbei nun vorteilhafterweise unter Rühren oder Schütteln erfolgen, was eine Extraktion der Rückstände fördert.

[0007] Eine Schwierigkeit bei der Reinigung der polythiophenhaltigen Fluide besteht darin, dass zur Abtrennung der überwiegend wasserlöslichen Rückstände große Mengen wässriger Lösungen verwendet werden müssen. Ein Nachteil hiervon ist, dass die im Waschschritt entstehende Lösung lediglich über eine sehr zeitaufwändige Filtration von Rückständen befreit werden kann. Weiterhin von Nachteil ist, dass dennoch unerwünscht große Mengen an Lösungsmittel und in organischen Lösungsmitteln lösliche Rückstände, wie überschüssige Ausgangsverbindungen der Polymerisation, in dem gereinigten Fluid verbleiben. Auch stellen die hochmolekularen polymeren Zusätze der Umsetzung ein Problem dar, da diese ebenfalls nicht aus dem Fluid herausgelöst werden können und die elektrische Leitfähigkeit der Polythiophene negativ beeinflussen.

[0008] So war es bislang mit dem gereinigten polythiophenhaltigen Fluid möglich, Beschichtungen zu erzeugen, die eine für TEGs geeignete Leitfähigkeit aufweisen. Da die thermoelektrische Effizienz von TEGs mit steigender elektrischer Leitfähigkeit der Beschichtungen zunimmt, war es wünschenswert, diese zu steigern.

[0009] Es war daher Aufgabe der Erfindung, ausgehend von den Ergebnissen des Erfinders ein verbessertes Verfahren bereitzustellen, mit dem durch oxidative Polymerisation polythiophenhaltige Fluide erhalten werden können, die möglichst weitgehend von Rückständen der Umsetzung befreit werden können, bevor sie als Beschichtung auf Substrate aufgebracht werden.

[0010] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Bevorzugte Ausgestaltungen werden in Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von polythiophenhaltigen Fluiden enthält folgenden Schritt:

[0012] Umsetzung zumindest eines Thiophen-Oligomers mit einem aus Metallsalzen ausgewählten Oxidationsmittel in einem überwiegend organischen Reaktionsmedium, wobei der Lösungsmittelanteil des Reaktionsmediums zu mindestens 40 Gewichts-% aus einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von bis zu 2.000, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenglykole, der Polyalkylenglykole, der Monoether-Derivate, der Diether-Derivate, der Monoester-Derivate, der Diester-Derivate und der Ether-Ester-Derivate der Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole, besteht.

[0013] Es wurde überraschend gefunden, dass sich niedermolekulare Verbindungen mit einem Molekulargewicht (M_n) von bis zu 2.000, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenglykole und Polyalkylenglykole sowie deren Mono- und Diether-Derivate, Mono- und Diester-Derivate und Ether-Ester-Derivate, die im Sinne der vorliegenden Erfindung als „niedermolekulare Verbindungen“ bezeichnet werden, hervorragend als Reaktionsmedium für den Umsetzungsschritt eignen.

[0014] Es hat sich gezeigt, dass sowohl Thiophen-Oligomere, als auch die aus den Metallsalzen ausgewählten Oxidationsmittel in den niedermolekularen Verbindungen gut löslich sind.

[0015] Überraschenderweise wird ohne den Zusatz von hochmolekularen polymeren Zusätzen innerhalb von wenigen Sekunden bis wenigen Minuten im Umsetzungsschritt ein polythiophenhaltiges Fluid von homogener Beschaffenheit erhalten. Unter dem Begriff „homogene Beschaffenheit“ ist in der vorliegenden Erfindung die Freiheit oder weitgehende Freiheit des Fluids von Polymeragglomeraten und Aggregaten zu verstehen. Die Polythiophene liegen in dem durch die Umsetzung erhältlichen Fluid gelöst oder dispergiert vor und werden durch die niedermolekularen Verbindungen stabilisiert. Der Übergang zwischen der gelösten und der dispergierten Form ist hierbei fließend, so dass in der vorliegenden Erfindung diesbezüglich nicht unterschieden werden soll.

[0016] Durch den Einsatz der niedermolekularen Verbindungen ergibt sich der ausgesprochene Vorteil, dass das in der Umsetzung erhaltene polythiophenhaltige Fluid nun sehr gut durch Behandlung mit wässrigen und/oder organischen Extraktionsmitteln von Rückständen der Umsetzung befreit werden kann. Ein weiterer, großer Vorteil ist, dass das polythiophenhaltige Fluid auch mit effizienten Reinigungsmethoden, die Sedimentationsschritte mit Hilfe von Zentrifungieren beinhalten, behandelt werden kann. Hierdurch ist es nun erstmals möglich, in einer der Beschichtung vorausgehenden Reinigung die Rückstände der Umsetzung effizient aus einem polythiophenhaltigen Fluid zu entfernen. Hierdurch wiederum können Beschichtungen mit höherer Leitfähigkeit erhalten werden, die sich gleichzeitig für die Herstellung von TEGs im industriellen Maßstab eignen.

[0017] Prinzipiell sind jegliche niedermolekularen Verbindungen oder Mischungen von niedermolekularen Verbindungen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von bis zu 2.000, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenglykole und Polyalkylenglykole sowie deren Mono- und Diether-Derivate, Mono- und Diester-Derivate und Ether-Ester-Derivate zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet. Die Bestimmung des Molekuargewichts (M_n) kann beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie erfolgen. Bevorzugt weisen die eine oder mehreren niedermolekularen Verbindungen ein Molekulargewicht (M_n) von bis zu 1.000, besonders bevorzugt von bis zu 800, insbesondere bevorzugt zwischen 70 und 800, ganz besonders bevorzugt zwischen 70 und 300, am meisten bevorzugt zwischen 100 und 300 auf. Umfasst das Reaktionsmedium mehrere niedermolekularen Verbindungen können diese von gleichem oder unterschiedlichem Molekulargewicht sein. Es ist ebenfalls möglich, jegliche Mischungen aus Alkylenglykolen und/oder Polyalkylenglykolen und/oder deren Monoether-Derivaten und/oder deren Diether-Derivaten und/oder deren Monoester-Derivaten und/oder deren Diester-Derivaten und/oder deren Ether-Ester-Derivaten einzusetzen.

[0018] Alkylenglykole und Polyalkylenglykole sowie deren Derivate sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und können über bekannte Standardverfahren hergestellt werden oder sind kommerziell erhältlich. Unter „Alkylenglykolen“ werden in der vorliegenden Erfindung niedermolekulare Verbindungen mit bis zu 5 Alkyleneinheiten und freien endständigen Hydroxylgruppen verstanden. Der Begriff „Polyalkylenglykol“ bezeichnet in der vorliegenden Erfindung niedermolekulare Verbindungen mit über 5 Alkyleneinheiten und freien endständigen Hydroxylgruppen. Insbesondere handelt es sich bei den Alkyleneinheiten um Ethylen- und Propyleneinheiten. Aber auch Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole, wie beispielsweise auf der Basis von Methylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexyleneinheiten etc. sind nützlich. Umfasst sind ebenso statistische Copolymere und Block-Copolymere, insbesondere auf der Basis von Ethylen- und Propylenglykolen. Beispiele für Alkylenglykole sind Ethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Propylenglykol und Tripropylenglykol. Besonders geeignete Alkylenglykole sind Triethylenglykol und Tetraethylenglykol.

[0019] Weitere geeignete niedermolekulare Verbindungen umfassen Derivate der Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole. Unter dem Begriff „Derivat“ werden in der vorliegenden Erfindung alle Abkömmlinge der Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole zusammengefasst bei denen mindestens eine Hydroxyl-Endgruppe verethert oder verestert ist. Umfasst sind hierbei Mono- und Diether-Derivate, Mono- und Diester-Derivate sowie Ether-Ester-Derivate der Alkylenglykole und Polyalkylenglykole.

[0020] Geeignete Ethergruppen umfassen lineare und verzweigte C_1-C_{10} Alkylether. Als Beispiele für Monoether-Derivate können Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonoisopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether und Triethylenglykolmonobutylether aufgeführt werden. Besonders geeignet ist Triethylenglykolmonomethylether. Als geeignetes Beispiel für ein Diether-Derivat kann Ethylenglykoldimethylether aufgeführt werden.

[0021] Geeignete Estergruppen umfassen von Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und dergleichen abgeleitete Ester. Hierbei können eine oder beide Hydroxyl-Endgruppen der Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole mit einer Carbonsäure verestert sein.

[0022] Ether-Ester-Derivate umfassen Alkylenglykole und Polyalkylenglykole, bei denen eine endständige Hydroxylgruppe verethert und eine endständige Hydroxylgruppe verestert ist. Als Beispiele für Ether-Ester-Derivate können Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Ethylenglykolmonopropyletheracetat oder Ethylenglykolmonobutyletheracetat aufgeführt werden.

[0023] Bevorzugt sind die eine oder mehreren niedermolekularen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenglykole, der Polyalkylenglykole und Monoether-Derivate der Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole, besonders bevorzugt sind die eine oder mehreren niedermolekularen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenglykole und Polyalkylenglykole.

[0024] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich jegliche Thiophen-Oligomere. Der Begriff „Thiophen-Oligomer“ bezeichnet in der vorliegenden Erfindung Thiophene mit mindestens zwei Wiederholungseinheiten. Die Wiederholungseinheiten können identisch oder verschieden sein. Die Synthese von Thiophen-Oligomeren ist aus der einschlägigen Fachliteratur bekannt, wie beispielsweise aus G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P.J. Steel in Advanced Materials 1997, 9, Seiten 795–798 oder aus G. A. Sotzing, J. R. Reynolds in Advanced Materials 1996, 8, Seiten 882–889. Besonders geeignete Thiophen-Oligomere können zwischen 2 und 4 Wiederholungseinheiten enthalten. Als sehr nützlich werden Ter-Thiophene, die 3 Wiederholungseinheiten aufweisen, angesehen, insbesondere Ter-(ethylen-3,4-dioxythiophen) (TerEDOT). Bevorzugt ist das

Thiophen-Oligomer ein Bi-Thiophen mit 2 Wiederholungseinheiten, besonders bevorzugt ist das Thiophen-Oligomer Bi-(ethylen-3,4-dioxythiophen) (BiEDOT).

[0025] Das Thiophen-Oligomer kann als solches oder in Mischung mit einem oder mehreren weiteren Thiophen-Oligomeren zu Polymeren umgesetzt werden. Wird das Thiophen-Oligomer in Mischung mit einem oder mehreren weiteren Thiophen-Oligomeren umgesetzt, können Thiophen-Oligomere mit gleicher Anzahl an Wiederholungseinheiten oder mit einer unterschiedlichen Anzahl an Wiederholungseinheiten in jedem beliebigen Mischungsverhältnis oxidativ zu Polythiophenen mit identischen oder verschiedenen Wiederholungseinheiten polymerisiert werden. Unter dem Begriff „Polythiophene“ werden in der vorliegenden Erfindung, unabhängig von der Kettenlänge, die durch den Umsetzungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Polymerisationsprodukte zusammengefasst.

[0026] Bevorzugt wird mit der Umsetzung das Polythiophen Poly(ethylen-3,4-dioxythiophen) (PEDOT) erhalten.

[0027] Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann das zumindest eine Thiophen-Oligomer ebenso zusammen mit monomeren Thiophenen zu Polythiophenen mit identischen oder verschiedenen Wiederholungseinheiten umgesetzt werden. Das Thiophen-Oligomer kann als solches oder in Mischung mit einem oder mehreren weiteren Thiophen-Oligomeren zusammen mit einem Thiophen-Monomer oder Mischungen von zwei oder mehreren unterschiedlichen Thiophen-Monomeren umgesetzt werden. Der Anteil an Thiophen-Monomer, mit dem ein Fluid erhalten wird, kann durch den Fachmann ermittelt werden. Bei dieser Variante der vorliegenden Erfindung kann es vorteilhaft sein, wenn das Molverhältnis von Thiophen-Oligomer zu Thiophen-Monomer ≥0, 05:1 beträgt. Besonders vorteilhaft kann ein Molverhältnis von ≥0,1:1 von Thiophen-Oligomer zu Thiophen-Monomer, insbesondere vorteilhaft von ≥0,5:1, ganz besonders vorteilhaft von ≥1:1 sein. Dies ist vorteilhaft, da in diesen Verhältnissen Fluide erhalten werden können, die eine homogene Beschaffenheit aufweisen. Vorteilhafterweise können Bi-Thiophene zusammen mit Thiophen-Monomeren umgesetzt werden. Es kann mitunter insbesondere vorteilhaft sein, BiEDOT zusammen mit EDOT umzusetzen.

[0028] Das Thiophen-Oligomer wird für die Umsetzung üblicherweise in einem Reaktionsgemisch bereitgestellt. Das Reaktionsgemisch enthält neben dem Thiophen-Oligomer zumindest das Reaktionsmedium und ein Oxidationsmittel. Zusätzlich können zumindest ein Thiophen-Monomer sowie Additive enthalten sein. Die Menge an Thiophen-Oligomer kann in einem breiten Bereich variiert werden und ist nicht auf die nachfolgenden Beispiele beschränkt. Sehr gut geeignete Reaktionsgemische können zu 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% aus Thiophen-Oligomer oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer bestehen. Insbesondere geeignete Reaktionsgemische können zu 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aus Thiophen-Oligomer oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer bestehen. Noch geeignetere Reaktionsgemische können zu 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% aus Thiophen-Oligomer oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer bestehen. Ganz besonders geeignete Reaktionsgemische können zu 0,7 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% aus Thiophen-Oligomer oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer bestehen.

[0029] Die Herstellung des Reaktionsgemischs kann auf jegliche Weise erfolgen, die zur Lösung oder weitestgehenden Lösung des Thiophen-Oligomers oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer und der Oxidationsmittel in dem Reaktionsmedium führt. Entsprechende Methoden sind dem Fachmann bekannt und können in Abhängigkeit des für die Umsetzungsreaktion gewählten Thiophen-Oligomers oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer und Oxidationsmittel angewendet werden. Vorteilhafterweise werden das Thiophen-Oligomer, gegebenenfalls das Thiophen-Monomer, das Oxidationsmittel und gegebenenfalls zusätzliche Additive in gelöster Form dem Reaktionsgemisch zugeführt. Vorteilhafterweise werden das Thiophen-Oligomer und/oder das Oxidationsmittel in dem Reaktionsmedium gelöst. Die Reihenfolge der Zuführung ist unkritisch. Vorteilhafterweise wird die das Oxidationsmittel enthaltende Lösung vorgelegt und die das Thiophen-Oligomer enthaltende Lösung hinzugefügt. Es ist vorteilhaft, wenn das Hinzufügen der das Thiophen-Oligomer enthaltenden Lösung über einen Zeitraum von wenigen Sekunden bis wenigen Minuten erfolgt.

[0030] Vorteilhafterweise wird das Reaktionsgemisch unter Rühren oder Schütteln hergestellt. Hierdurch wird ein gutes Mischen der Lösungen gewährleistet.

[0031] Die Umsetzung wird durch den Kontakt von Thiophen-Oligomer und/oder Thiophen-Monomer mit den Oxidationsmitteln gestartet. Die Umsetzung kann durchgehend oder in mehreren Stufen erfolgen, gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Thiophen-Oligomer und/oder Thiophen-Monomer und/oder Oxidationsmittel.

Vorteilhafterweise wird die Umsetzung unter Rühren oder Schütteln durchgeführt. Hierdurch wird eine gleichmäßige Umsetzung gefördert. Die Dauer der Umsetzung kann stark variieren und hängt insbesondere von dem verwendeten Thiophen-Oligomer und/oder Thiophen-Monomer, dem Oxidationsmittel und gegebenenfalls von weiteren Additiven ab.

[0032] Die zur Durchführung des Verfahrens nützlichen Oxidationsmittel haben die Aufgabe, das Thiophen-Oligomer oder die Mischung aus Thiphen-Oligomer und Thiophen-Monomer zu oxidieren und zu polymerisieren. Der Polymerisation liegt ein kationisch-radikalischer Reaktions-Mechanismus zugrunde, bei dem das Oxidationsmittel verbraucht wird. Jegliche Metallsalze sind hierzu geeignet. Bei den Metallsalzen kann es sich insbesondere um anorganische Metallsalze handeln, die die Elektronenakzeptoren Fe^{3+}, Ce^{4+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, oder Mn^{4+} enthalten sowie Chlorid, Chlorat, Nitrat oder Sulfat als anionische Komponente. Insbesondere geeignet sind auch Metallsalze organischer Säuren, beispielsweise mit Benzolsulfonat, 4-Ethylbenzolsulfonat oder Tosylat als Anion. Jegliche Kombination von Elektronenakzeptor und Anion kann nützlich sein. Bevorzugte Oxidationsmittel umfassen Eisen-(III)-chlorid und Eisen-(III)-tosylat. Besonders bevorzugt ist das Eisen-(III)-tosylat.

[0033] Das Oxidationsmittel wird in einer für die oxidative Polymerisation geeigneten Menge zugesetzt. Gewünschtenfalls können auch mehrere der Oxidationsmittel für eine Umsetzung eingesetzt werden. Bei der oxidativen Polymerisation bilden sich kationische Polythiophene, die befähigt sind, Anionen aufzunehmen. Der Begriff „leitfähige Polythiophene“ bezeichnet in der vorliegenden Erfindung mit Anionen dotierte kationische Polythiophene, deren Ladung durch in die Polythiophene eingelagerte Anionen ausgeglichen oder zumindest weitestgehend ausgeglichen wird. Vorteilhaft ist es, wenn die kationischen Polythiophene durch die Anionen des Oxidationsmittels dotiert werden. Dies ist vorteilhaft, da keine zusätzlichen Anionen zugegeben werden müssen. Vorteilhafterweise werden die kationischen Polythiophene durch Tosylat-Anionen dotiert. Insbesondere vorteilhaft ist es, wenn kationisches PEDOT mit Tosylat dotiert wird, da mit der Umsetzung das sehr gut leitfähige Polythiophen PE-DOT:Tosylat (PEDOT:Tos) entsteht.

[0034] Idealerweise wird das Oxidationsmittel in einem Verhältnis zu Thiophen-Oligomer oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer eingesetzt, bei dem eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit des Polythiophens erreicht werden kann. In Abhängigkeit des Oxidationspotentials des Oxidationsmittels können unterschiedliche Mengen an Oxidationsmittel geeignet sein, um leitfähige Polythiophene zu erhalten. Besonders geeignete Verhältnisse umfassen die Umsetzung von Thiophen-Oligomer oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer mit den Oxidationsmitteln Eisen-(III)-tosylat oder Eisen-(III)-chlorid in einem Molverhältnis von Oxidationsmittel zu Thiophen-Oligomer oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer von ≥1:1. Besonders geeignet ist ein Molverhältnis zwischen 2:1 und 2,7:1, insbesondere geeignet ist ein Molverhältnis von etwa 2,25:1 an Oxidationsmittel zu Thiophen-Oligomer oder einer Mischung aus Thiophen-Oligomer und Thiophen-Monomer.

[0035] Zur Durchführung der vorliegenden Erfindung sind jegliche flüssigen, organischen Reaktionsmedien geeignet, in denen das Thiophen-Oligomer, gegebenenfalls das Thiophen-Monomer, das aus Metallsalzen ausgewählte Oxidationsmittel und gegebenenfalls weitere Additive gelöst oder weitestgehend gelöst werden können und in der die oxidative Polymerisation mit den Oxidationsmitteln ablaufen kann. Unter einem „überwiegend organischen Reaktionsmedium“ werden im Sinne der Erfindung alle Reaktionsmedien verstanden, die einen Anteil von über 80 Gew.-% an organischem Lösungsmittel oder Mischungen organischer Lösungsmittel enthalten, wobei die Lösungsmittel chemisch nicht oder nicht wesentlich an der Umsetzung mit dem Oxidationsmittel beteiligt sind. Neben den niedermolekularen Verbindungen können verschiedenste Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische den Lösungsmittelanteil des Reaktionsmediums stellen. Geeignete Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische sind mit den niedermolekularen Verbindungen mischbar und das Thiophen-Oligomer, gegebenenfalls das Thiophen-Monomer, sowie das Oxidationsmittel weisen eine gute Löslichkeit in ihnen auf. Als exemplarische Beispiele können Dimethylformamid, Anisol, Toluol oder Alkohole wie 2-Propanol sowie Gemische dieser Lösungsmittel aufgeführt werden. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele begrenzt. Vorteilhafterweise kann bei der Durchführung des Verfahrens auf den Einsatz von gesundheitsschädlichen Lösungsmitteln wie Anisol jedoch verzichtet werden und der Lösungsmittelanteil des Reaktionsmediums kann frei von Aromaten sein. Insbesondere geeignete Reaktionsmedien enthalten einen Anteil von zwischen 90 Gew.-% und 100 Gew.-% an organischem Lösungsmittel oder Mischungen organischer Lösungsmittel, besonders vorteilhaft kann ein Anteil von zwischen 90 Gew.-% und 99 Gew.-%, insbesondere vorteilhaft kann ein Anteil von zwischen 95 Gew.-% und 98 Gew.-% sein. Das Reaktionsmedium kann in entsprechenden Mengen Wasser oder wässrige Lösungen, soweit mit den Lösungsmitteln mischbar, enthalten.

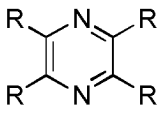
[0036] Bei bevorzugten Reaktionsmedien besteht der Lösungsmittelanteil zu mindestens 45 Gew.-%, 50 Gew.-%, 55 Gew.-%, 60 Gew.-%, 65 Gew.-% oder 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 75 Gew.-

%, 80 Gew.-% oder 85 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus einer oder mehreren der niedermolekularen Verbindungen. Erfindungsgemäß am meisten bevorzugt besteht der Lösungsmittelanteil des Reaktionsmediums ausschließlich aus einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen. Vorteilhaft ist, dass im Umsetzungsschritt ein polythiophenhaltiges Fluid erhältlich ist, das eine sehr homogene Beschaffenheit aufweist und das sich sehr gut zur Beschichtung von Substraten eignet. Zudem ist vorteilhaft, dass auf andere organische Lösungsmittel, die gegebenenfalls gesundheitsschädlich sind, auch vollkommen verzichtet werden kann.

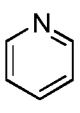
[0037] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Vorteilhafterweise wird die Umsetzung bei Raumtemperatur vorgenommen. Es kann jedoch auch nützlich sein, die Umsetzung bei tieferen oder höheren Temperaturen vorzunehmen, beispielsweise zwischen –30°C und 150°C, insbesondere zwischen 20°C und 35°C. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf die genannten Temperaturbereiche beschränkt.

[0038] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sehen vor, die Umsetzung in Gegenwart von Additiven durchzuführen. Geeignete Additive sind beispielsweise Basen oder Detergenzien.

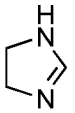
[0039] Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart einer Base durchgeführt. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn das Reaktionsmedium Säuren enthält, die die kationisch radikalische Polymerisationsreaktion stören können. Sofern Oxidationsmittel eingesetzt werden, aus denen als Nebenprodukte der Polymerisation Säuren, wie beispielsweise HCl oder p-Toluolsulfonsäure bei Metallchloriden oder Metalltosylaten, gebildet werden, ist eine Zusetzung von Basen besonders vorteilhaft. Zur Neutralisation der Säuren sind beispielsweise einfache stickstoffhaltige Basen wie Alkylamine, aber auch anorganische Carbonate geeignet. Bevorzugt werden jedoch sterisch anspruchsvolle, auch als Protonenscavenger bekannte, stickstoffhaltige Basen, da in Gegenwart dieser Basen Fluide hergestellt werden können, deren Beschichtungen auf Substraten besonders hohe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen. Besonders bevorzugt ist die stickstoffhaltige Base aus der folgenden Gruppe ausgewählt, da diese Basen das Oxidationspotential der Oxidationsmittel am geringsten stören:



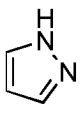
R = Methy, Ethyl, Alkyl, H



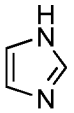
Pyridine



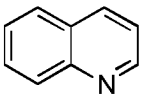
Imidazoline



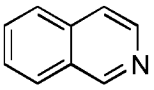
Pyrazole



Imidazole



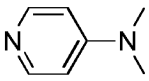
Chinolin



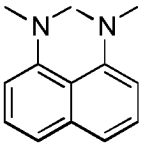
Isochinolin



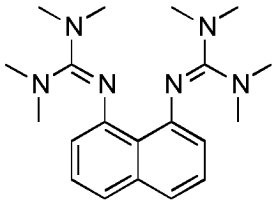
Pyrimidin



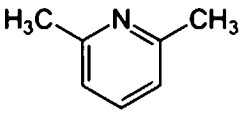
4-(Dimethylamino)pyridine



N,N,N',N'-Tetranethyl-1,8-naphthalenenediamine



1,8-Bis(tetramethylguanidino) naphthalene



2,6-Lutidin

[0040] Insbesondere bevorzugt ist die stickstoffhaltige Base 2,6-Lutidin.

[0041] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens, schließt sich unmittelbar oder mittelbar an die Umsetzung eine Behandlung zur Entfernung von Rückständen der Umsetzung an. Dies ist vorteilhaft, da hierdurch polythiophenhaltige Fluide von hoher Reinheit erhalten werden können. Der Begriff „hohe Reinheit“ in der vorliegenden Erfindung bedeutet eine Freiheit oder weitestgehende Freiheit des polythiophenhaltigen Fluids von Rückständen der Umsetzung. Die Reinheit zeigt sich insbesondere in einer höheren Leitfähigkeit von Beschichtungen, die mittels den behandelten polythiophenhaltigen Fluiden erhalten werden können.

[0042] Bevorzugt wird die Behandlung zur Entfernung von Rückständen durch in Kontakt bringen des Fluids mit einem Extraktionsmittel unter Lösung der Rückstände im Extraktionsmittel, und Abtrennung der im Extraktionsmittel gelösten Rückstände aus dem Fluid durchgeführt.

[0043] Für die Extraktion nützlich sind prinzipiell alle Extraktionsmittel, die mit dem Reaktionsmedium mischbar sind und die befähigt sind, die Rückstände der Umsetzung zu lösen. Besonders geeignet ist jedoch ein Extraktionsmittel, das eine oder mehrere niedermolekulare Verbindungen enthält. Hierbei können die für die Extraktion eingesetzten niedermolekularen Verbindungen identisch oder verschieden zu denen des Reaktionsmediums sein. Zudem kann es vorteilhaft sein, die Konzentrationen an niedermolekularen Verbindungen im Extraktionsmittel verschieden von denen des Reaktionsmediums zu wählen. Besonders gut geeignete Extraktionsmittel bestehen zu mindestens 30 Gew.-%, 35 Gew.-%, 40 Gew.-%, 45 Gew.-%, 50 Gew.-%, 55 Gew.-%, 60 Gew.-%, 70 Gew.-%, 80 Gew.-% oder 90 Gew.-% aus einer oder mehreren der niedermolekularen Verbindungen. Weitere Bestandteile können Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder Wasser sein. Als Beispiele für Lösungsmittel können Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgeführt werden. Ebenfalls besonders gut geeignet ist auch ein Extraktionsmittel, das zu 100 Gew.-% aus einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen besteht. Der Vorteil eines ausschließlich aus einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen bestehenden Extraktionsmittels liegt darin, dass es möglich wird, gereinigte, wasserfreie polythiophenhaltige Fluide zu erhalten. Insbesondere geeignete Extraktionsmittel umfassen jedoch Wasser und bestehen zu 30 Gew.-% bis 70 Gew.-%, zu 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% oder zu 50 Gew.-% bis 60 Gew.-%, aus einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen. Vorteilhaft bei diesen Extraktionsmitteln ist, dass sich die Rückstände der Umsetzung unerwartet gut in den Extraktionsmitteln lösen und die in den Extraktionsmitteln enthaltenen niedermolekularen Verbindungen sowohl gut mit anderen organischen Lösungsmitteln als auch gut mit Wasser mischbar sind. Hierdurch wird eine sehr weitreichende Abtrennung der Rückstände möglich. Ein weiterer Vorteil ist, dass zudem gleichzeitig der Gehalt an organischen Lösungsmitteln in dem Fluid reduziert werden kann. Ein insbesondere geeignetes Extraktionsmittel umfasst ein Ethylenglykol-Wasser Gemisch.

[0044] Das Extraktionsmittel kann für eine Zeitdauer von zwischen mehreren Minuten und mehreren Stunden mit dem polythiophenhaltigen Fluid in Kontakt gebracht werden. Besonders vorteilhaft ist eine Kontaktzeit von zwischen 30 Minuten und 1,5 Stunden, insbesondere vorteilhaft ist eine Kontaktzeit von etwa einer Stunde. Während der Kontaktzeit kann die Lösung gerührt oder geschüttelt werden, um zur Gewährleistung eines guten Mischens von Extraktionsmittel und Rückständen beizutragen.

[0045] Für die Abtrennung der im Extraktionsmittel gelösten Rückstände aus dem Fluid eignen sich prinzipiell alle physikalischen und chemischen Methoden, mit denen die Rückstände mit Hilfe des Extraktionsmittels aus dem Fluid entfernt bzw. weitestgehend entfernt werden können. Die Abtrennung von den im Extraktionsmittel gelösten Verunreinigungen erfolgt bevorzugt mechanisch. Die Bezeichnung „mechanisch abgetrennt“ soll sich auf irgendeine dem Fachmann bekannte physikalische Trennmethode beziehen, mit der die im Extraktionsmittel gelösten Rückstände aufgrund von unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, wie Molekulargewicht, Größe, Ladung, Siedepunkt oder Dichte entfernt werden können. Bevorzugt wird eine mechanische Abtrennung der Rückstände in Verbindung mit Zentrifugieren durchgeführt. Hierdurch können Rückstände sehr effizient und schnell entfernt werden. Besonders bevorzugt erfolgt die Abtrennung durch Dekantieren oder Filtrieren in Verbindung mit Zentrifugieren. Eine Abtrennung durch Dekantieren in Verbindung mit Zentrifugieren ist besonders vorteilhaft, da hiermit überaus effizient Rückstände der Umsetzung entfernt werden können. Es kann vorteilhaft sein, den Behandlungsschritt oder Teile des Behandlungsschritts ein oder mehrmals zu wiederholen und/oder mit weiteren Reinigungsschritten zu kombinieren.

[0046] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein polythiophenhaltiges Fluid, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist.

[0047] Bevorzugt umfasst das polythiophenhaltige Fluid das leitfähige Polythiophen PEDOT. Besonders bevorzugt ist das PEDOT mit Tosylat dotiert. Dies ist vorteilhaft, da mit einem PEDOT:Tos umfassenden Fluid Beschichtungen mit einer hohen Leitfähigkeit erhalten werden.

[0048] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten polythiophenhaltigen Fluids zur Beschichtung von Substraten.

[0049] Zum Erhalt der Beschichtung wird das polythiophenhaltige Fluid auf ein Substrat aufgebracht. Zur Aufbringung des polythiophenhaltigen Fluids eignen sich jegliche Druck-, Tauch- oder Beschichtungsverfahren. Beispiele für Druckverfahren sind ein Siebdruckverfahren, ein Tiefdruckverfahren, ein Flexodruckverfahren, ein Offsetdruckverfahren, ein Inkjetdruckverfahren oder Aerosoljetdruckverfahren. Weitere geeignete Verfahren zur Aufbringung umfassen ein Dünnschichtverfahren, wie zum Beispiel ein Schlitzgießverfahren, ein Vorhangbeschichtungsverfahren, ein Rakelverfahren, ein Sprühverfahren, ein Bedampfungsverfahren, ein Sputterverfahren, ein Gasphasenabscheidungsverfahren, ein Tauchbeschichtungsverfahren, ein Walzenbeschichtungsverfahren, ein Galvanisierungsverfahren, ein Pulverbeschichtungsverfahren.

[0050] Je nach gewünschter Aufbringungstechnik kann der Fachmann vor einer Aufbringung der Beschichtung die Eigenschaften des polythiophenhaltigen Fluids beeinflussen. Beispielsweise kann die Viskosität durch bekannte Mittel eingestellt werden. Es ist ebenso möglich, das polythiophenhaltige Fluid durch geeignete Methoden wie Dekantieren oder Filtrieren, gegebenenfalls unterstützt durch Zentrifugieren, und/ oder mit Hitzeeinwirkung, zu konzentrieren und gewünschtenfalls zu trocknen. Auch im trockenen Zustand kann nach wie vor von einem Fluid gesprochen werden, da unter dem Begriff „Fluid“ in der vorliegenden Erfindung sowohl Verbindungen und Gemische von Verbindungen verstanden werden, die in mindestens einem Temperaturbereich in einem flüssigen Aggregatzustand vorliegen, als auch Feststoffe wie Polythiophene, die sich bei mechanischer Beanspruchung wie eine Flüssigkeit verhalten. Es ist zudem möglich, das vollständig getrocknete Fluid zu einem Pulver zu vermahlen. Gewünschtenfalls können dem Fluid Emulgatoren, Hilfsstoffe und weitere Zusätze zugesetzt werden. Das polythiophenhaltige Fluid, ein auf einem getrockneten Fluid basierendes Pulver oder eine das polythiophenhaltige Fluid oder das Pulver enthaltende Flüssigkeit, Dispersion oder Paste eignen sich zur Aufbringung einer Beschichtung. Ferner ist es möglich, eine sich an die Aufbringung gegebenenfalls anschließende Trocknung der Beschichtung durch eine Wärmebehandlung zu beschleunigen.

[0051] Als Substrate für die Beschichtung eignen sich prinzipiell jegliche Materialien. Jedoch sind insbesondere elektrisch isolierende Substrate bevorzugt, da diese Substrate zur Herstellung von thermoelektrischen Systemen wie beispielsweise TEGs eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt sind flexible, elektrisch isolierende Substrate, da diese zur Herstellung von thermoelektrischen Systemen durch Wicklung und Faltung geeignet sind. Als flexible und elektrisch isolierende Substrate eignen sich Kunststofffolien, insbesondere Folien aus thermoplastischen Kunststoffen wie beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen, Gewebe aus Natur- und/oder Kunstfasern und/oder Lacke, beispielsweise auf Kunstharzbasis, die beispielsweise auf eine glatte Oberfläche aus Kunststoff, Metall, Keramik, Glas oder dergleichen aufgebracht sind. Die polythiophenhaltigen Fluide eignen sich insbesondere zur Beschichtung von Kunststofffolien, da die Beschichtung und das Substrat dann sehr ähnliche oder gleiche Elastizitäten aufweisen.

[0052] Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung eines polythiophenhaltigen Fluids zur Beschichtung von flexiblen, elektrisch isolierenden Substraten.

[0053] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, erhältlich durch die Verwendung eines erfindungsgemäßen polythiophenhaltigen Fluids.

[0054] Ein weiterer Gegenstand ist ein TEG, umfassend ein beschichtetes Substrat, das durch die Verwendung eines erfindungsgemäßen polythiophenhaltigen Fluids zur Beschichtung erhältlich ist.

[0055] Weitere Einzelheiten der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden Beispiele beschrieben, die die Erfindung jedoch in keiner Weise beschränken sollen.

Beispiele:

Vergleichsbeispiel 1:

[0056] Dieses Beispiel erläutert das von dem Erfinder in Gegenwart eines hochmolekularen polymeren Zusatzes durchgeführte Verfahren.

Eisen-(III)-Tosylat-Lösung

[0057] Eine Mischung aus Anisol (92,0 ml) und Isopropanol (118 ml) wurde zu wasserfreiem Eisen-(III)-Tosylat (41,4 g, 72,7 mmol), Polyethylenmonomethylether (2,3 g, M_n ca. 2.000) und Polyethylenglykol (2,3 g, M_v ca. 100.000) zugegeben. Die Mischung wurde 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

BiEDOT-Lösung

[0058] Eine Mischung aus Anisol (158 ml) und Isopropanol (26 ml) wurde zu BiEDOT (9,2 g, 32,9 mmol), Polyethylenglykolmonomethylether (2,3 g, M_n ca. 2.000) und Polyethylenglykol (2,3 g, M_v ca. 100.000) zugegeben. Die Mischung wurde 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bindemittel-Lösung

[0059] Polyethylenglykol (500 mg, M_v ca. 100.000) wurde zu Isopropanol (40 ml) zugefügt. Die Mischung wurde 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die warme Mischung wurde sofort verwendet.

[0060] Zu der Eisen-(III)-Tosylat-Lösung wurde bei Raumtemperatur unter Rühren die BiEDOT-Lösung zugegeben, was zu einer dunkelblau gefärbten Aufschlämmung führte. Die viskose blaue Mischung wurde für 5 Minuten gerührt und 1 Liter einer Mischung aus Ethylenglykol und Wasser (1:1) wurde zugegeben. Die resultierende Lösung wurde für eine 1 Stunde gerührt und anschließend filtriert. Der viskose blaue Filterrückstand wurde in ein verschließbares Gefäß überführt und die Bindemittel-Lösung zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 5 Minuten gerührt und ergab 238 g druckbares Fluid. Auf einen Glasobjektträger wurde mit Hilfe einer Rakelschablone (0,13 mm) eine Beschichtung aufgebracht. Die Leitfähigkeit der trockenen Beschichtung betrug 125 S/cm.

Beispiel 2:

[0061] Herstellung eines Reaktionsgemischs und Umsetzung von BiE-DOT zu leitfähigem PEDOT mit angeschlossenem Behandlungsschritt zur Entfernung von Rückständen der Umsetzung aus dem PEDOT-Fluid

Lösung A

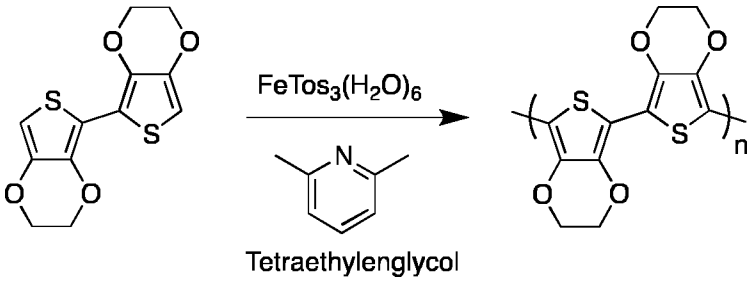
[0062] 7,2 ml Tetraethylenglykol wurde zu 669 mg Fe-(III)-tosylat × 6 H_2O (1,06 mmol) zugegeben und die Mischung auf 200 °C erhitzt bis sich eine klare orange-rote Lösung bildete. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Lösung B

[0063] 3 ml Tetraethylenglykol wurde zu 120 mg BiEDOT (425 µmol) zugegeben und die Mischung auf 200 °C erhitzt bis sich eine klare grüne Lösung bildete. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0064] Zu der Lösung A wurde bei Raumtemperatur unter Rühren die Lösung B zugegeben, wobei sofort ein dunkelblau gefärbtes, hochviskoses Fluid erhalten wurde, das das leitfähige PEDOT enthielt. Das PEDOT-Fluid wurde für weitere 60 Minuten gerührt.

[0065] Die Umsetzung wird durch folgendes Reaktionsschema verdeutlicht, worin n in der Regel eine Zahl zwischen 2 und 50 bedeutet:



[0066] Auf die Darstellung der Ladungen des dotierten PEDOT wird in dem Reaktionsschema verzichtet.

[0067] Zur Entfernung von Rückständen der Umsetzung wurden 10 ml eines 1:1 Ethylenglykol/Wasser-Gemischs als Extraktionsmittel zu dem PEDOT-Fluid gegeben und der Ansatz bei 1300 rpm für eine Stunde geschüttelt. Die Abtrennung des Extraktionsmittels wurde durch Dekantieren des PEDOT-Fluids nach einem Zentrifugationsschritt (10 Minuten bei 4200 rpm) erzielt. Der Extraktionsschritt wurde noch zweimal wiederholt, wobei jeweils für 5 Minuten bei 4200 rpm zentrifugiert wurde. Hierdurch wurde ein gereinigtes PEDOT-Fluid erhalten.

[0068] Zu dem gereinigten PEDOT-Fluid wurde Tetraethylenglykol zugegeben, bis eine geeignete Viskosität für eine nachfolgende Aufbringung erhalten wurde.

[0069] Beschichtungen mit dem gereinigten PEDOT-Fluid wiesen eine Leitfähigkeit von 280 S/cm auf.

Beispiel 3:

[0070] Nach dem im Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurde ein PEDOT-Fluid hergestellt. Anstelle von Tetraethylenglykol wurde Triethylenglykolmonomethylether verwendet.

[0071] Beschichtungen mit dem gereinigten PEDOT-Fluid wiesen eine Leitfähigkeit von 160 S/cm auf.

Beispiel 4:

[0072] Nach dem im Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurde ein PEDOT-Fluid hergestellt. Anstelle von Tetraethylenglykol wurde Triethylenglykol verwendet.

[0073] Beschichtungen mit dem gereinigten PEDOT-Fluid wiesen eine Leitfähigkeit von 230 S/cm auf.

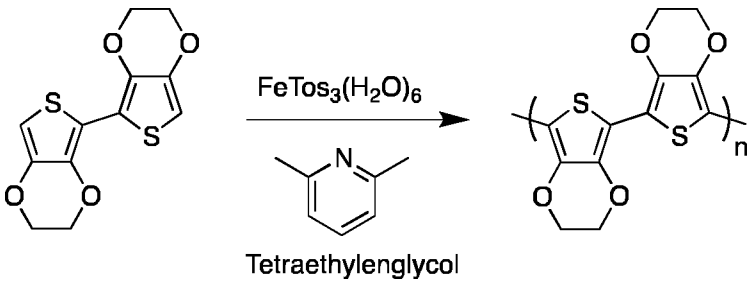
Beispiel 5:

[0074] Herstellung eines Reaktionsgemischs und Umsetzung von BiE-DOT zu leitfähigem PEDOT in Gegenwart von 2,6-Lutidin mit angeschlossenem Behandlungsschritt zur Entfernung von Rückständen der Umsetzung aus dem PEDOT-Fluid

[0075] Es wurden eine Lösung A und eine Lösung B mit Tetraethylenglykol hergestellt. Die Herstellung der Lösung A erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Zur Herstellung der Lösung B wurden dem im Beispiel 2 beschriebenen Ansatz für eine Lösung B nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur 98,5 µl 2,6-Lutidin (850 µmol) zugefügt.

[0076] Zu der Lösung A wurde bei Raumtemperatur unter Rühren die Lösung B zugegeben, was zu einer dunkelblau gefärbten Mischung führte. Nach 20 Minuten wurde ein hochviskoses Fluid erhalten, das leitfähiges PEDOT enthielt. Das PEDOT-Fluid wurde für weitere 40 Minuten gerührt.

[0077] Die Umsetzung wird durch folgendes Reaktionsschema verdeutlicht, worin n in der Regel eine Zahl zwischen 2 und 50 bedeutet:



[0078] Auf die Darstellung der Ladungen des dotierten PEDOT wird in dem Reaktionsschema verzichtet.

[0079] Zur Entfernung von Rückständen der Umsetzung wurden 10 ml eines 1:1 Ethylenglykol/Wasser-Gemischs als Extraktionsmittel zu dem PEDOT-Fluid gegeben und der Ansatz bei 1300 rpm für eine Stunde

geschüttelt. Die Abtrennung des Extraktionsmittels wurde durch Dekantieren des PEDOT-Fluids nach einem Zentrifugationsschritt (10 Minuten bei 4200 rpm) erzielt. Der Extraktionsschritt wurde noch zweimal wiederholt, wobei jeweils für 5 Minuten bei 4200 rpm zentrifugiert wurde. Hierdurch wurde ein gereinigtes PEDOT-Fluid erhalten.

[0080] Zu dem gereinigten PEDOT-Fluid wurde Tetraethylenglykol zugegeben, bis eine geeignete Viskosität für eine nachfolgende Aufbringung erhalten wurde.

[0081] Beschichtungen mit dem gereinigten PEDOT-Fluid wiesen eine Leitfähigkeit von 292 S/cm auf.

Beispiel 6:

[0082] Herstellung eines Reaktionsgemischs und Umsetzung von BiE-DOT mit EDOT zu leitfähigem PEDOT mit angeschlossenem Behandlungsschritt zur Entfernung von Rückständen der Umsetzung

Lösung A

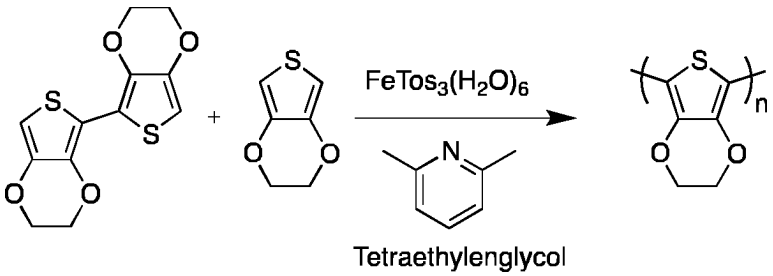
[0083] 10 ml Tetraethylenglykol wurde zu 1,1 g Fe-(III)-tosylat x 6 H_2O (1,76 mmol) zugegeben und die Mischung auf 200°C erhitzt bis sich eine klare orange-rote Lösung bildete. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Lösung B

[0084] 3 ml Tetraethylenglykol wurde zu 99,3 mg BiEDOT (352 µmol) zugegeben und die Mischung auf 200 °C erhitzt, bis sich eine klare grüne Lösung bildete. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und 163 µl 2,6-Lutidin (1,41 mmol) wurden zur Lösung gegeben.

[0085] Zu der Lösung A wurden 37,5 µl EDOT (352 µmol, rein) zugegeben und für 30 Sekunden gerührt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur die Lösung B unter Rühren zugegeben, was zu einer dunkelblau gefärbten Mischung führte. Nach 20 Minuten wurde ein hochviskoses Fluid erhalten, das das leitfähige PEDOT enthielt. Das PEDOT-Fluid wurde für weitere 40 Minuten gerührt.

[0086] Die Umsetzung wird durch folgendes Reaktionsschema verdeutlicht, worin n in der Regel eine Zahl zwischen 2 und 100 bedeutet:



[0087] Auf die Darstellung der Ladungen des dotierten PEDOT wird in dem Reaktionsschema verzichtet.

[0088] Zur Entfernung von Rückständen der Umsetzung wurden 10 ml eines 1:1 Ethylenglykol/Wasser-Gemischs als Extraktionsmittel zu dem PEDOT-Fluid gegeben und der Ansatz bei 1300 rpm für eine Stunde geschüttelt. Die Abtrennung des Extraktionsmittels wurde durch Dekantieren des PEDOT-Fluids nach einem Zentrifugationsschritt (10 Minuten bei 4200 rpm) erzielt. Der Extraktionsschritt wurde noch zweimal wiederholt, wobei jeweils für 5 Minuten bei 4200 rpm zentrifugiert wurde. Hierdurch wurde ein gereinigtes PEDOT-Fluid erhalten.

[0089] Zu dem gereinigten PEDOT-Fluid wurde Tetraethylenglykol zugegeben, bis eine geeignete Viskosität für eine nachfolgende Aufbringung erhalten wurde.

[0090] Beschichtungen mit dem gereinigten PEDOT-Fluid wiesen eine Leitfähigkeit von 250 S/cm auf.

[0091] Die zur Herstellung der in den Beispielen 2 bis 6 beschriebenen Beschichtungen verwendeten gereinigten PDOT-Fluide wiesen die nachfolgende Zusammensetzung auf:

Feststoff:

PEDOT ca. 1,3–3,8 Gew.-%

Flüssigkeit:

Tetraethylenglykol, Triethylenglykol oder Triethylenglykolmonomethylether: ca. 1–10 %
Ethylenglykol:Wasser (1:1): ca. 90–99 %

Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte auf nachfolgend aufgezeigte Methode:

[0092] Die Fluide wurden händisch mittels einer Rakelschablone auf Glasobjektträger aufgebracht. Anschließend wurden die Beschichtungen mittels einer Heizpistole bei ca. 220 °C für 10 bis 60 Sekunden getrocknet. Die in den Beispielen 2 bis 6 erhaltenen Beschichtungen waren in Abhängigkeit der verwendeten Rakelschablone zwischen 1 bis 4 µm dick.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Beschichtungen fand nach der folgenden Methode statt:

[0093] Für die Ermittlung der Leitfähigkeit wurden Beschichtungen aus den gereinigten PEDOT-Fluiden auf Glasobjektträger aufgebracht. Anschließend wurden mit Hilfe von Silberleitlack zwei Silber-Elektroden auf die Beschichtung aufgetragen. Mit Hilfe eines Multimeters wurde der Flächenwiderstand (Ohm/square) der trockenen Beschichtungen bestimmt. Die Schichtdicke der Beschichtungen wurde über ein DektakXT Profilometer an zwei beliebigen Stellen zwischen den Elektroden gemessen und der Durchschnittswert berechnet. Die elektrische Leitfähigkeit wurde entsprechend der Formel 1/(Flächenwiderstand·Schichtdicke) aus den erhaltenen Werten bestimmt.

[0094] Die Synthese von BiEDOT fand wahlweise nach folgenden Methoden statt:
- Methode nach G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P.J. Steel, Adv. Mater. 1997, 9, 795.
- Methode nach Swager, R. Kingsborough, S. S. Zhu in US 6323309 B1.

[0095] Die Wahl der Methode hatte keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des mit der oxidativen Polymerisation erhaltenen PEDOTs.

[0096] Sämtliche Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination miteinander erfindungswesentlich sein.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102012105086 [0003]
- US 6323309 B1 [0094]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Elschner, Andreas et al. [0004]
- PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, Seiten 33 bis 46 [0004]
- ISBN 9781420069112 [0004]
- G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P.J. Steel in Advanced Materials 1997, 9, Seiten 795–79 [0024]
- G. A. Sotzing, J. R. Reynolds in Advanced Materials 1996, 8, Seiten 882–889 [0024]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von polythiophenhaltigen Fluiden, enthaltend folgenden Schritt:
Umsetzung zumindest eines Thiophen-Oligomers mit einem aus Metallsalzen ausgewählten Oxidationsmittel in einem überwiegend organischen Reaktionsmedium, wobei der Lösungsmittelanteil des Reaktionsmediums zu mindestens 40 Gewichts-% aus einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von bis zu 2.000, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenglykole, der Polyalkylenglykole, der Monoether-Derivate, der Diether-Derivate, der Monoester-Derivate, der Diester-Derivate und der Ether-Ester-Derivate der Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole, besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass die eine oder mehreren niedermolekularen Verbindungen ein Molekulargewicht (M_n) von bis zu 1.000, besonders bevorzugt von bis zu 800, insbesondere bevorzugt zwischen 70 und 800, ganz besonders bevorzugt zwischen 70 und 300, am meisten bevorzugt zwischen 100 und 300 aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass die eine oder mehreren niedermolekularen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkylenglykole, der Polyalkylenglykole und Monoether-Derivate der Alkylenglykole oder Polyalkylenglykole, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenglykole und Polyalkylenglykole.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Thiophen-Oligomer ein Bi-Thiophen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Bi-Thiophen Bi-(ethylen-3,4-dioxythiophen) (BiEDOT) ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass mit der Umsetzung das Polythiophen Poly(ethylen-3,4-dioxythiophen) (PEDOT) erhalten wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass das aus Metallsalzen ausgewählte Oxidationsmittel Eisen-(III)-tosylat ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Lösungsmittelanteil des Reaktionsmediums zu mindestens 45 Gew.-%, 50 Gew.-%, 55 Gew.-%, 60 Gew.-%, 65 Gew.-% oder 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 75 Gew.-%, 80 Gew.-% oder 85 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, am meisten bevorzugt ausschließlich aus einer oder mehreren der niedermolekularen Verbindungen besteht.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Umsetzung in Gegenwart einer Base durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Base 2,6-Lutidin ist.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass sich unmittelbar oder mittelbar an die Umsetzung eine Behandlung zur Entfernung von Rückständen der Umsetzung anschließt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Behandlung zur Entfernung von Rückständen durch in Kontakt bringen des Fluids mit einem Extraktionsmittel unter Lösung der Rückstände im Extraktionsmittel und Abtrennung der im Extraktionsmittel gelösten Rückstände aus dem Fluid durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Abtrennung der Rückstände mechanisch und in Verbindung mit Zentrifugieren durchgeführt wird.

14. Polythiophenhaltiges Fluid, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Polythiophenhaltiges Fluid nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Fluid ein mit Tosylat dotiertes PEDOT (PEDOT:Tos) umfasst.

16. Verwendung eines polythiophenhaltigen Fluids gemäß Anspruch 14 oder 15 zur Beschichtung von Substraten.

17. Verwendung eines polythiophenhaltigen Fluids gemäß Anspruch 14 oder 15 zur Beschichtung von flexiblen, elektrisch isolierenden Substraten.

18. Beschichtetes Substrat, erhältlich durch die Verwendung eines polythiophenhaltigen Fluids gemäß Anspruch 16 oder 17.

19. TEG, umfassend ein beschichtetes Substrat gemäß Anspruch 18.

Es folgen keine Zeichnungen