



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 890 882 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
23.11.2005 Patentblatt 2005/47

(51) Int Cl.⁷: **G03G 9/087**

(21) Anmeldenummer: **98112261.7**

(22) Anmeldetag: **02.07.1998**

(54) Toner für Elektrophotographie

Toner for electrophotography

Révélateur pour électrophotographie

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

• **Hohner, Gerd Dr.**
86368 Gersthofen (DE)

(30) Priorität: **11.07.1997 DE 19729834**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 563 834

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.01.1999 Patentblatt 1999/02

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31. Januar 1997 & JP 08 248671 A (KONICA),
27. September 1996**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 97, no. 7,
31. Juli 1997 & JP 09 073191 A (FUJI XEROX), 18.
März 1997**

(73) Patentinhaber: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Herrmann, Hans-Friedrich Dr.**
64521 Gross-Gerau (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] In Rezepturen zur Herstellung von Tonern zur Anwendung in der Elektrophotographie werden vielfältige Wachse als anti-offset Mittel eingesetzt.

5 [0002] Wachse aus thermischen Abbau von Polypropylen-Kunststoff sind harte Wachse mit einer engen Molekulargewichtsverteilung. Die Art der Herstellung ergibt jedoch teilweise verfärbte Produkte welche ungesättigte Endgruppen besitzen.

10 [0003] Die Verwendung eines syndiotaktischen Polypropylen-Wachs zur Herstellung eines Toners ist in EP-A-563 834 beschrieben. Diese Wachse besitzen den Nachteil einer geringen Kristallinität und Härte, die die Verwendung als Komponente zur Herstellung eines Toners erschweren.

15 [0004] Die Verwendung engverteilter niedermolekularer Polyolefine hergestellt unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren mit einer Polydispersität kleiner 2 zur Herstellung von Tonern wurde in PCT/JP96/02134 vorgeschlagen. Nachteilig bei Materialien, hergestellt mit Metallocenen, ist die ungenügende Temperaturstabilität der Wachsschmelzen bei Luftzutritt.

20 [0005] Eine Möglichkeit zur Vermeidung von Verfärbungen von Wachsschmelzen ist die Additivierung des Wachses mit einem Antioxidans. Nachteilig sind jedoch damit verbundene Kosten und teilweise andersartige Verfärbungen der Schmelzen.

25 [0006] Eine weitere Möglichkeit ist die extreme Reinigung der Wachse zur Entfernung aller aus dem Polymerisationsprozeß stammenden Reststoffe. Häufig erfolgt diese Reinigung über einen Lösungs- und Filtrationsprozeß oder über eine Feindestillation.

[0007] Alle genannten Verfahren verursachen einen erheblichen Aufwand zur Herstellung von temperaturstabilen Wachsen.

[0008] Aufgabe war es daher, in einfacher Weise zugängliche temperaturstabile Wachse zu finden, welche für die Verwendung als Komponente in Tonern in besserter Weise einsetzbar sind.

25 [0009] Es wurde gefunden, daß Wachse aus der Polymerisation von Propen zusammen mit Comonomeren unter Verwendung von Metallocenen-Katalysatoren bei zusätzlicher Verwendung von Wasserstoff eine wesentlich verbesserte Temperaturstabilität aufweisen, welche für die Verwendung dieser Polypropylene zur Herstellung von Tonern vorteilhaft ist.

30 [0010] Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Polypropylen-Homopolymer und Copolymer-Wachsen, gemäß Anspruch 1.

[0011] Derartige PP-Wachse finden daher in besonderer Weise Anwendung für den Einsatz als Komponente in Schwarz und Farb-Tonern in Photokopierern und Laserdruckern.

35 [0012] In allen Anwendungen wird eine Verfärbung oder Vernetzung der Schmelze vermieden, wodurch für den Anwender auch bei hohen Temperaturen und langen Wartezeiten in Verarbeitungsmaschinen keine Veränderung der Wachsschmelze erfolgt.

[0013] Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung derartiger Polypropylen-Wachse ist die Vermeidung von gelartigen Vernetzungen, welche in der weiteren Anwendung zu Inhomogenitäten im Toner führen.

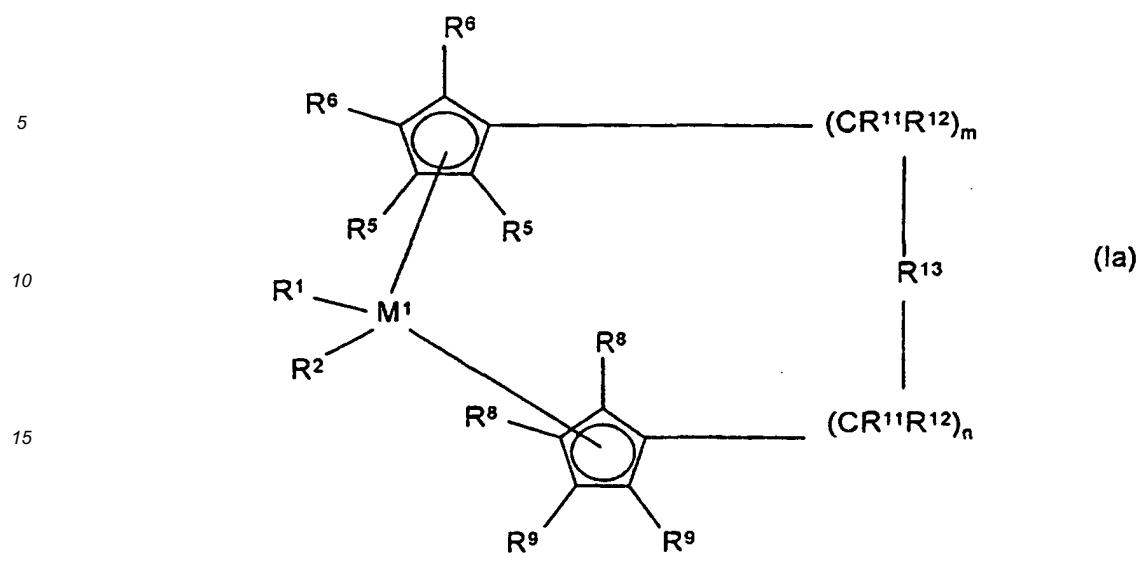
[0014] Die Polyolefin-Wachse werden durch die Verwendung von Sandwich-Chelat-Verbindungen, die Metallocen-Verbindungen der Formel Ia sind.

40

45

50

55

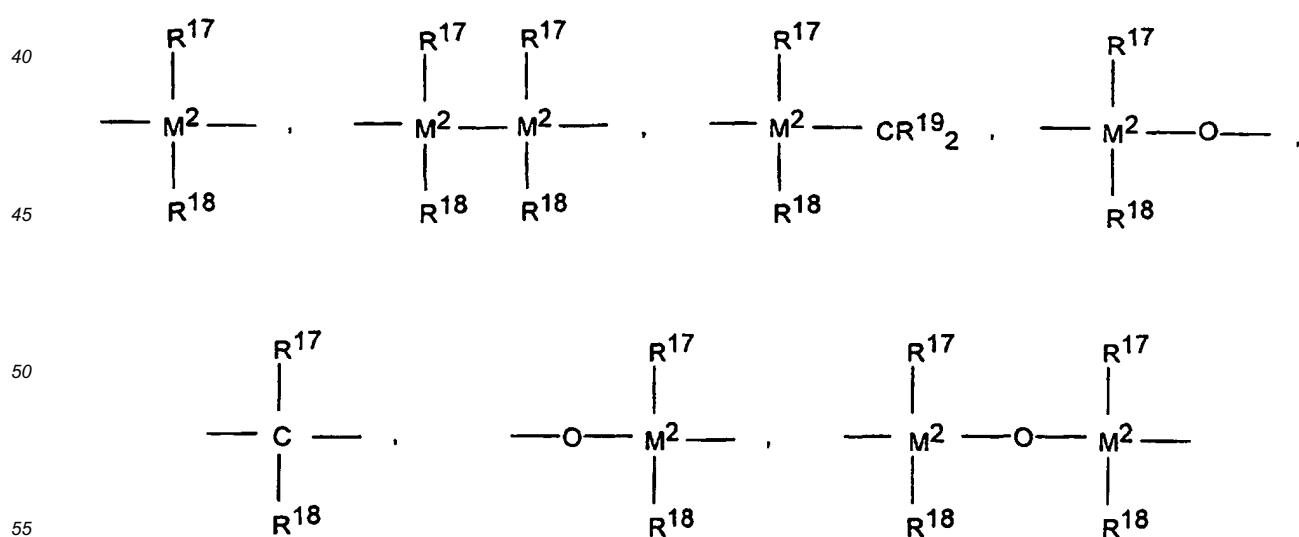


[0015] In der Formel Ia ist M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Titan, Zirkon und Hafnium.

[0016] R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine $C_1\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_1\text{-}C_3$ -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine $C_1\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_1\text{-}C_3$ -Alkoxygruppe, eine $C_6\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_6\text{-}C_8$ -Arylgruppe, eine $C_6\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_6\text{-}C_8$ -Aryloxygruppe, eine $C_2\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_2\text{-}C_4$ -Alkenylgruppe, eine $C_7\text{-}C_{40}$ -, vorzugsweise $C_7\text{-}C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine $C_7\text{-}C_{40}$ -, vorzugsweise $C_7\text{-}C_{12}$ -Alkylarylgruppe, eine $C_8\text{-}C_{40}$ -, vorzugsweise $C_8\text{-}C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

[0017] R^5 , R^6 , R^8 und R^9 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine $C_1\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_1\text{-}C_4$ -Alkylgruppe, eine $C_6\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_6\text{-}C_8$ -Arylgruppe, eine $C_1\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_1\text{-}C_3$ -Alkoxygruppe, einen $-NR^{16}_2$ -, $-SR^{16}_2$ -, $-OSiR^{16}_3$ -, $-SiR^{16}_3$ - oder $-PR^{16}_2$ -Rest, worin R^{16} eine $C_1\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_1\text{-}C_3$ -Alkylgruppe oder eine $C_6\text{-}C_{10}$ -, vorzugsweise $C_6\text{-}C_8$ -Arylgruppe, oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, ist, oder je zwei benachbarte Reste R^5 , R^6 , R^8 oder R^9 bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders bevorzugte Liganden sind die substituierten Verbindungen der Grundkörper Indenyl, Benzoindenyl, Fluorenyl und Cyclopentadienyl.

[0018] R^{13} ist



= BR^{17} , = AIR^{17} , = Ge -, = Sn -, = O -, = S -, = SO , = SO_2 , = NR^{15} , = CO , = PR^{15} oder = $P(O)R^{15}$, wobei R^{17} , R^{18} und R^{19} gleich

oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₃₀⁻, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₆-C₁₀⁻, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀⁻, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀⁻, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀⁻, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀⁻, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R¹⁷ und R¹⁸ oder R¹⁷ und R¹⁹ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

[0019] M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

R¹³ ist vorzugsweise =CR¹⁷R¹⁸, =SiR¹⁷R¹⁸, =GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, =SO, =PR¹⁷ oder =P(O)R¹⁷.

[0020] R¹¹ und R¹² sind gleich oder verschieden und haben die für R¹⁷ genannte Bedeutung. m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

[0021] R¹⁵ hat die Bedeutung von R¹⁷ und R¹⁸.

[0022] Beispiele für geeignete Metallocene sind die rac-Isomeren von:

Dimethylsilyl-bis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilyl-bis-1-(2,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-i-propylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdimethyl,
 Dimethylsilyl-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(4,7-dimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzo-6,7-dihydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 sowie jeweils die Alkyl- oder Aryl-Derivate dieser Metallocendichloride.

[0023] Zur Aktivierung der Einzentren-Katalysatorsysteme werden geeignete Cokatalysatoren eingesetzt. Geeignete Cokatalysatoren für Metallocene der Formel I sind aluminiumorganische Verbindungen, insbesondere Alumoxane oder auch aluminiumfreie Systeme wie R²²_xNH_{4-x}BR²³₄, R²²_xPH_{4-x}BR²³₄, R²²₃CBR²³₄ oder BR²³₃. In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, die Reste R²² sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl oder zwei Reste R²² bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R²³ sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C₆-C₁₈-Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann. Insbesondere steht R²² für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R²³ für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bistrifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Tolyl.

[0024] Diese Cokatalysatoren sind insbesonders geeignet in Kombination mit Metallocenen der Formel I, wenn R¹ und R² eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine Aryl- oder Benzylgruppe, vorzugsweise Methylgruppe, bedeuten. Die Derivatisierung zu den Metallocenen der Formel I kann nach literaturbekannten Methoden, beispielsweise durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln wie Methylolithium erfolgen (vgl. Organometallics 9 (1990) 1539; J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6263).

[0025] Zusätzlich ist häufig eine dritte Komponenten erforderlich, um einen Schutz vor polaren Katalysator-Giften aufrecht zu erhalten. Hierzu sind aluminiumorganische Verbindungen wie z.B. Triethylaluminium, Tributylaluminium und andere sowie Mischungen daraus geeignet.

[0026] Je nach Verfahren können auch geträgerete Einzentren-Katalysatoren zur Verwendung kommen. Bevorzugt sind Katalysatorsysteme, bei welchen durch eine hohe Polymerisationsaktivität die Restgehalte von Trägermaterial und Cokatalysator eine Konzentration von 100 ppm im Produkt nicht überschreiten.

[0027] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wachse wird Propen in Gegenwart von Wasserstoff sowie optional weitere Olefine mit 2 bis 18 C-Atomen als Comonomere polymerisiert. Beispiele für verwendbare Comonomere sind

Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 2-Methyl-1-propen, 3-Methyl-1-butene, 3-Methyl-1-pentene, 4-Methyl-1-pentene, 4-Methyl-1-hexene, Styrol. Bevorzugt ist die Polymerisation von Propylen sowie die Copolymerisation von Propylen mit einem 1-Olefin mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Copolymerwachse sind Propylen/Ethylen-, Propylen/1-Buten- und Propylen/1-Hexen-Wachs.

[0028] Copolymerwachse enthalten 0 bis 20 Gew.-% des Comonomeren bezogen auf das Gesamtpolymer. Terpolymerwachse enthalten mindestens 80 Gew.-% des Hauptpolymers, wobei die beiden Comonomere jeweils bis zu 19 Gew.-%, in Summe beider Comonomere jedoch maximal 20 Gew.-% am Gesamtpolymer enthalten sind.

[0029] Die erfindungsgemäßen Wachse enthalten weniger als 10 % ungesättigte Endgruppen, bevorzugt weniger als 5 % ungesättigte Endgruppen.

[0030] Die erfindungsgemäßen Wachse können in jedem geeigneten Reaktor-Typ hergestellt werden, wie ein Loop-Reaktor, Autoklav oder Gasphase. Die Regelung des Molekulargewichts erfolgt bevorzugt nicht über die Variation der Polymerisationstemperatur, sondern bei konstanter Temperatur durch Veränderung des Wasserstoff-Drucks.

[0031] Die Polypropylen-Homo- und Copolymerwachse besitzen eine Viskosität von 10 bis 100000 mPas bei 170°C, die Molekulargewichtsverteilung ist eng und liegt bei $M_w/M_n < 5$, bevorzugt kleiner 3.

Beispiele:

[0032] In den nachfolgenden Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

DSC =	Differential Scanning Calorimetry
GPC =	Gel-Permeations-Chromatographie
GC =	Gaschromatographie
Mw =	Molmassengewichtsmittel in g/mol nach GPC
Mn =	Molmassenzahlenmittel in g/mol nach GPC
Mw/Mn =	Polydispersität

[0033] Schmelzpunkte (Smp) und Schmelzwärmen (ΔH) wurden durch DSC-Messungen mit einem "Perkin-Elmer DSC 7" bei 10°C/min Aufheiz- und Abkühlrate aus dem 2. Aufheizen bestimmt.

Die Schmelzviskositäten (SV) sind bei 170°C mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt worden.

Die Bestimmung des Isotaktischen Index (I.I.) erfolgt durch IR-Spektroskopie nach J.P. Luongo, J. Appl. Polym. Chem., 3, 302 (1960).

Die Untersuchung der Kettenenden der Polymere erfolgt über ^{13}C -NMR wie in Polymer, 1989, Vol. 30, S. 428 beschrieben. Sofern weniger als 10 % aller Endgruppen als Isopropenyl-Endgruppen vorliegen, findet sich in Tabelle 1 die Angabe "gesättigt".

Beispiel 1:

[0034] In einem inerten 100 dm³-Reaktor wurden 30 kg Propen, 12 mmol Triisobutylaluminium vorgelegt, unter Rühren auf 70°C temperiert und 1,0 bar Wasserstoff zudosiert.

Parallel hierzu werden 31 mg Ethylen-bis-1,1'-(tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid in 15 ml 10 Gew.-% toluolischer Lösung von Methylalumininoxan gelöst und gerührt. Die Polymerisation wird durch portionsweise Zugabe der Katalysator-Lösung gestartet und die Innentemperatur des Reaktors auf 70°C geregelt. Wasserstoff wurde gemäß GC-Kontrolle nachdosiert und auf den Anfangswert konstant gehalten. Nach 1 Stunde wurde die Polymerisation durch Zugabe von CO₂ gestoppt, der Reaktor entspannt und das Produkt als Schmelze abgelassen. Es resultieren 12,1 kg PP-Wachs.

Die GPC-Messung ergibt ein M_w von 3528 und M_w/M_n gleich 2,1. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 1:

[0035] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch kein Wasserstoff dosiert. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die GPC-Messung ergibt ein M_w von 12640 und M_w/M_n gleich 2,5.

Beispiel 2:

[0036] Beispiel 1 wurde mit 26 mg Dimethylsilylbisindenyl-zirkoniumdichlorid durchgeführt, wobei 230 mbar Wasserstoff verwendet wurden. Es resultieren 9,9 kg PP-Wachs. Die GPC-Messung ergibt ein M_w von 6920 und M_w/M_n gleich 2,9. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 2:

[0037] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle von Wasserstoff 200 mmol Trimethylaluminium als Lösung in Toluol dosiert. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die GPC-Messung ergibt ein M_w von 24300 und M_w/M_n gleich 2,8.

Beispiel 3:

[0038] Die Wachse aus den vorangegangenen Beispielen wurden im Trockenschrank bei 200°C 4 h unter Luftzutritt getempert. Nach dem Abkühlen der Proben wurde die Verfärbung anhand eines Satzes von Vergleichsmustern vorgenommen (Note 1: farblos, Note 6: dunkelbraun). Die Ergebnisse der Temperversuche (Tabelle 1) zeigen, daß Wachse hergestellt unter Gegenwart von Wasserstoff eine verbesserte Thermostabilität besitzen.

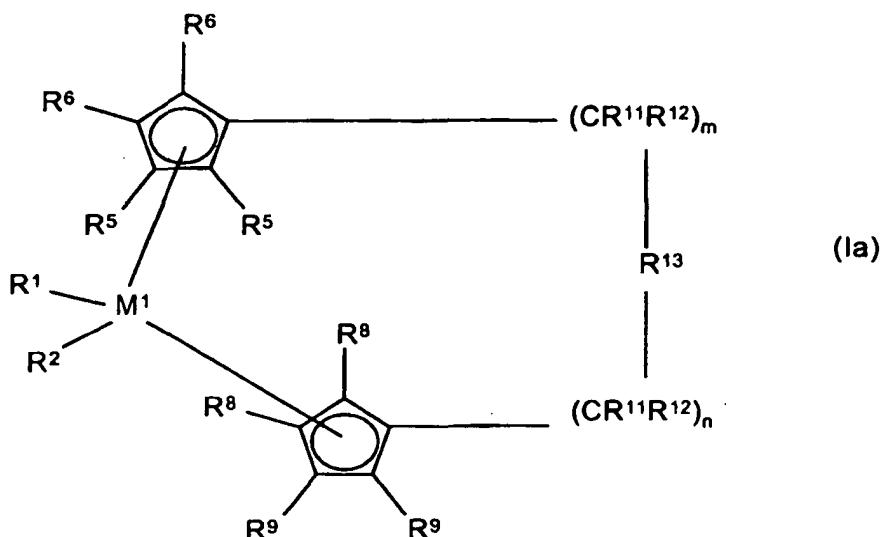
Tabelle 1

Bsp.	SV (170°C)	Smp [°C]	ΔH [J/g]	I.I.	Kettenende	Farbnote
1	30	122	91	86	gesättigt	1-2
V1	443	121	94	83,7	ungehätsigt	5-6
2	760	134	91	84	gesättigt	1
V2	3540	133	90	79	ungehätsigt	5-6

Patentansprüche

1. Verwendung von Polypropylen-Homopolymer und -Copolymer Wachsen, welche weniger als 10 % ungesättigte Kettenenden und eine Schmelzviskosität von 10 bis 100 000 mPa·s gemessen bei 170°C besitzen, hergestellt durch Polymerisation unter Verwendung von Metallocen-Verbindungen in Gegenwart von Wasserstoff, als Komponente für die Herstellung von Tonern, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallocen-Verbindungen rac-Iso-

mere mit der allgemeinen chemischen Formel I a eingesetzt werden,

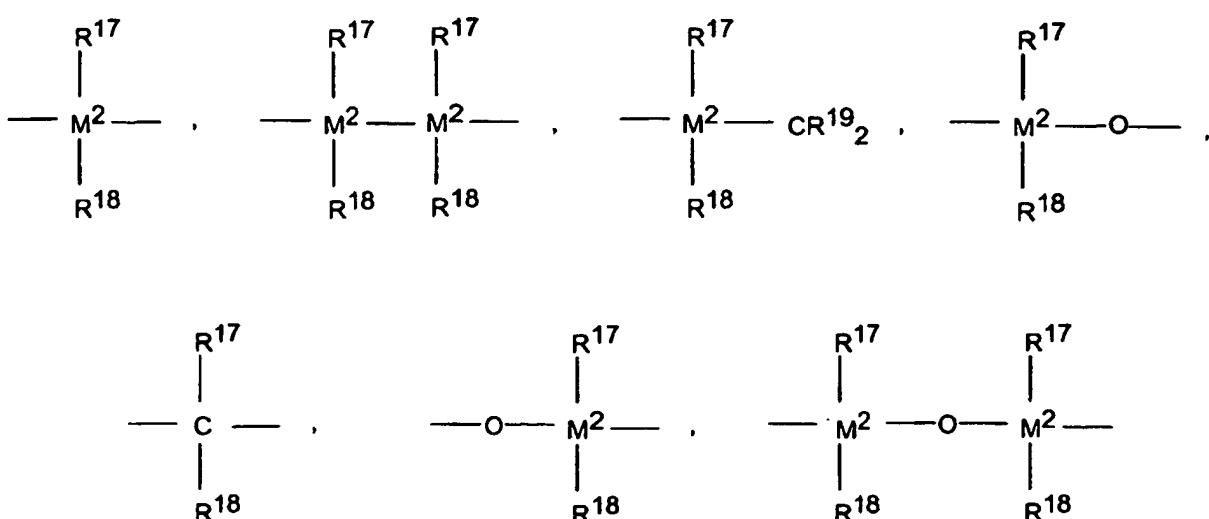


in der M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems bedeutet, insbesondere Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Titan, Zirkon und Hafnium; in der R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Bedeutung haben können und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 -Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10} -, vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -, vorzugsweise C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} -, vorzugsweise

C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom sein können;

in der R⁵, R⁶, R⁸, R⁹ gleiche oder verschiedene Bedeutung haben können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, einen -NR¹⁶₂-, -SR¹⁶-, -OSiR¹⁶₃-, -SiR¹⁶₃- oder -PR¹⁶₂-Rest, worin R¹⁶ eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, sein können, oder je zwei benachbarte Reste R⁵, R⁶, R⁸, R⁹ mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden können;

in der R¹³ ein Rest mit nachfolgender Bedeutung ist:



=BR¹⁷, =AIR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁵, =CO, =PR¹⁵ oder =P(O)R¹⁵, wobei R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₃₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise eine Pentafluorophenylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere eine Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder in der R¹⁷ und R¹⁸ oder R¹⁷ und R¹⁹ jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden;

in der M² Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium ist;

in der R¹¹ und R¹² gleiche oder verschiedene Bedeutung haben können und die für R¹⁷ genannte Bedeutung besitzen, m und n gleich oder verschieden sein können und null, 1 oder 2 sind; und in der R¹⁵ die Bedeutung von R¹⁷ und R¹⁸ hat.

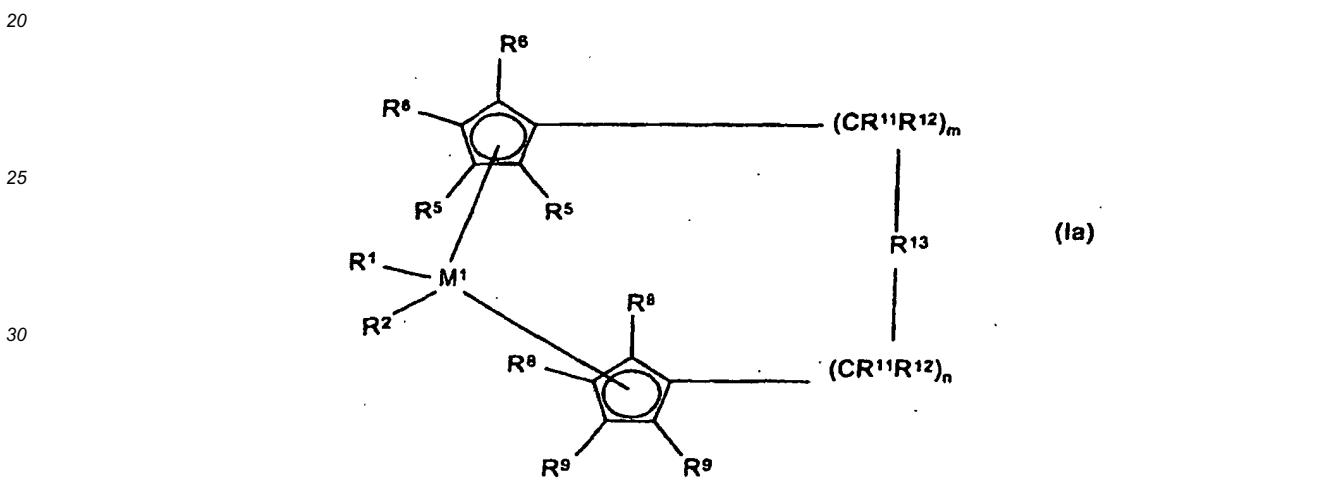
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Metallocen-Verbindungen um rac-Isomere folgender Verbindungen handelt:

Dimethylsilyl-bis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-i-propylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdimethyl,
 Dimethylsilyl-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,

Diphenylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(4,7-dimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzo-6,7-dihydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 sowie jeweils die Alkyl- oder Aryl-Derivate dieser Metallocendichloride.

Claims

- 15 1. The use of polypropylene homopolymer and copolymer waxes in which fewer than 10% of the chain ends are unsaturated and which have a melt viscosity of from 10 to 100 000 mPa·s, measured at 170°C, and are prepared by polymerization using metallocene compounds in the presence of hydrogen as components for the production of toners, wherein metallocene compounds used are rac isomers having the chemical formula I a,

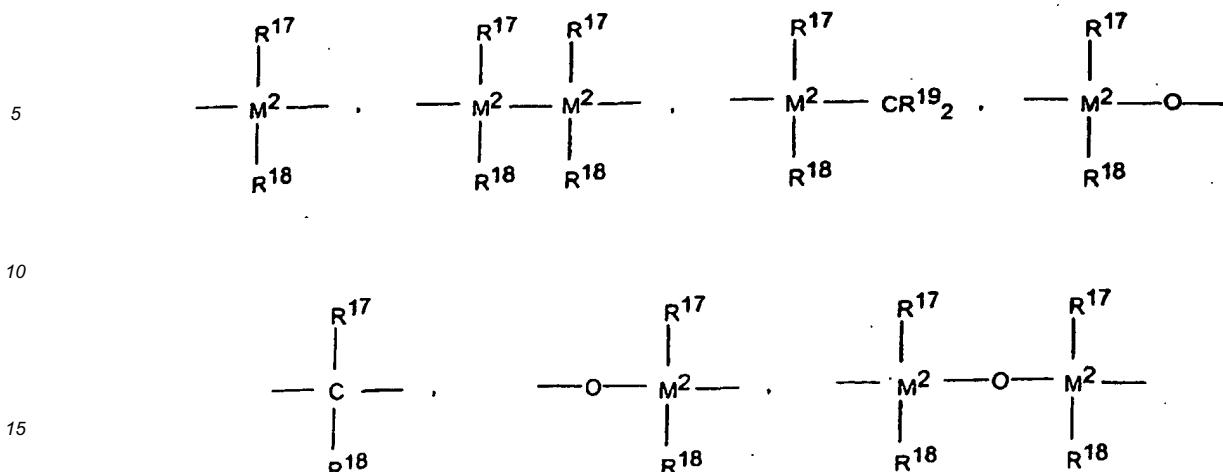


where M^1 is a metal of group IVb, Vb or VIb of the Periodic Table, in particular titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, preferably titanium, zirconium and hafnium;
 where R^1 and R^2 can be identical or different and can each be a hydrogen atom, a C_1-C_{10} -, preferably C_1-C_3 -alkyl group, in particular methyl, a C_1-C_{10} -, preferably C_1-C_3 -alkoxy group, a C_6-C_{10} -, preferably C_6-C_8 -aryl group, a C_6-C_{10} -, preferably C_6-C_8 -aryloxy group, a C_2-C_{10} -, preferably C_2-C_4 -alkenyl group, a C_7-C_{40} -, preferably C_7-C_{10} -arylalkyl group, a C_7-C_{40} -, preferably C_7-C_{12} -alkylaryl group, a C_8-C_{40} -, preferably C_8-C_{12} -arylalkenyl group or a halogen atom;

40 where R_5 , R_6 , R_8 , R_9 can be identical or different and can each be a hydrogen atom, a halogen atom, preferably a fluorine, chlorine or bromine atom, a C_1-C_{10} -, preferably C_1-C_4 -alkyl group, a C_6-C_{10} -, preferably C_6-C_8 -aryl group, a C_1-C_{10} -, preferably C_1-C_3 -alkoxy group, a $-NR^{16}_2$, $-SR^{16}$, $-OSiR^{16}_3$, $-SiR^{16}_3$ or $-PR^{16}_2$ radical, where R^{16} is a C_1-C_{10} -, preferably C_1-C_3 -alkyl group or a C_6-C_{10} -, preferably C_6-C_8 -aryl group, or in the case of Si- or P-containing radicals can also be a halogen atom, preferably chlorine atom, or two adjacent radicals R^5 , R^6 , R^8 , R^9 together with the carbon atoms connecting them can form a ring;

45 where R^{13} is a radical having the following meanings:

50



20 =BR¹⁷, =AIR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁵, =CO, =PR¹⁵ or =P(O)R¹⁵, where R¹⁷, R¹⁸ and R¹⁹ can be identical or different and can each be a hydrogen atom, a halogen atom, a C₁-C₃₀-, preferable C₁-C₄-alkyl group, in particular a methyl group, a C₁-C₁₀-fluoroalkyl group, preferably a CF₃ group, a C₆-C₁₀-fluoroaryl group, preferably a pentafluorophenyl group, a C₆-C₁₀-, preferably C₆-C₈-aryl group, a C₁-C₁₀-, preferably C₁-C₄-alkoxy group, in particular a methoxy group, a C₂-C₁₀-, preferably C₂-C₄-alkenyl group, a C₇-C₄₀-, preferably C₇-C₁₀-arylalkyl group, a C₈-C₄₀-, preferably C₈-C₁₂-arylalkenyl group or a C₇-C₄₀-, preferably C₇-C₁₂-alkylaryl group, or R¹⁷ and R¹⁸ or R¹⁷ and R¹⁹ together with the atoms connecting them in form a ring;

25 where M² is silicon, germanium or tin, preferably silicon or germanium;

where R¹¹ and R¹² can be identical or different and can have one of the meanings given for R¹⁷, m and n can be identical or different and are each 0, 1 or 2;

30 and where R¹⁵ has one of the meanings given R¹⁷ and R¹⁸.

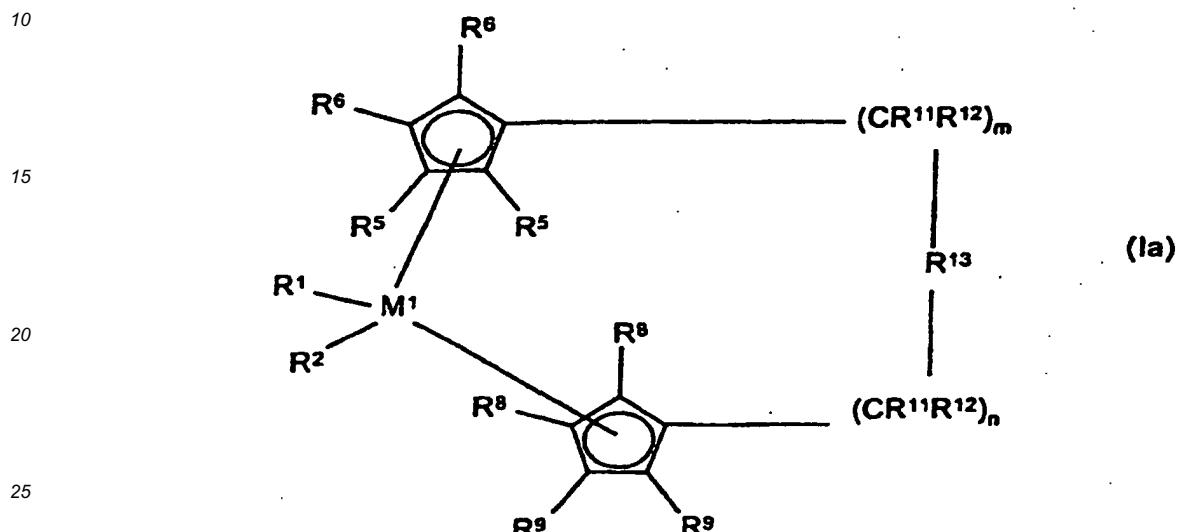
2. The use as claimed in claim 1, wherein the metallocene compounds are rac isomers of the following compounds:

35 dimethylsilylbis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-(2,4-dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-(2-methyl-9-ethylindenyl)-zirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-(2-methyl-4-i-propylindenyl)-zirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirconium dichloride,
40 dimethylsilylbis-1-(2-methylindenyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)-zirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-indenylzirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-indenylzirconium dichloride,
dimethylsilylbis-1-tetrahydroindenylzirconium dichloride
45 diphenylsilylbis-1-indenylzirconium dichloride,
ethylenebis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride,
ethylenebis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium dichloride,
ethylenebis-1-(4,7-dimethylindenyl)zirconium dichloride,
ethylenebis-1-indenylzirconium dichloride,
50 ethylenebis-1-tetrahydroindenylzirconium dichloride,
ethylenebis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)zirconium dichloride,
ethylenebis-1-(2-methyl-4,5-benzo-6,7-dihydroindenyl)-zirconium dichloride,
ethylenebis-1-(2-methylindenyl)zirconium dichloride,

and also the alkyl or aryl derivatives of each of these metallocene dichlorides.

Revendications

1. Utilisation de cires à base d'homopolymères ou de copolymères de polypropylène, lesquelles possèdent moins de 10% d'extrémités de chaîne insaturées et une viscosité à l'état fondu de 10 à 100 000 mPa.s, mesurée à 170°C, préparées par polymérisation à l'aide de composés métallocènes en présence d'hydrogène, en tant que composant pour la fabrication de toners, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre, en tant que composés métallocènes, des isomères racémiques de formule chimique générale Ia,

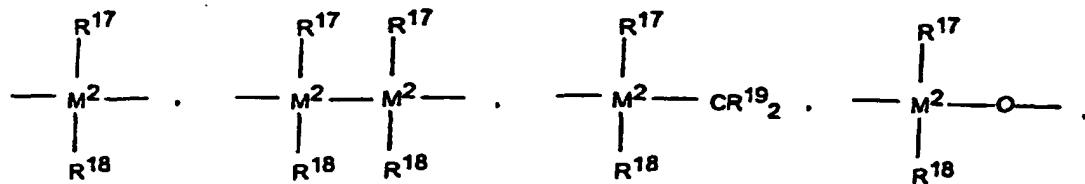


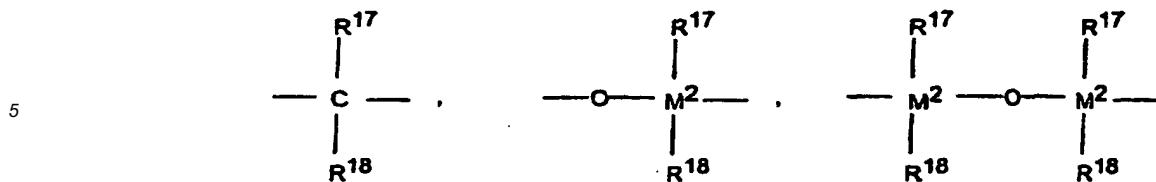
dans laquelle M¹ représente un métal du groupe IVb, Vb ou VIb de la Classification Périodique des Eléments, en particulier le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le tantal, le chrome, le molybdène, le tungstène, de préférence le titane, le zirconium et l'hafnium ;

dans laquelle R¹ et R² ont une signification identique ou différente et représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₃, en particulier un groupe méthyle, un groupe alcoxy en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₃, un groupe aryle en C₆ à C₁₀, de préférence en C₆ à C₈, un groupe aryloxy en C₆ à C₁₀, de préférence en C₆ à C₈, un groupe alcényle en C₂ à C₁₀, de préférence en C₂ à C₄, un groupe arylalkyle en C₇ à C₄₀, de préférence en C₇ à C₁₀, un groupe alkarylare en C₇ à C₄₀, de préférence en C₇ à C₁₂, un groupe arylalcényle en C₈ à C₄₀, de préférence en C₈ à C₁₂ ou un atome d'halogène ;

dans laquelle R⁵, R⁶, R⁸, R⁹ ont une signification identique ou différente et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, de chlore ou de brome, un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₄, un groupe aryle en C₆ à C₁₀, de préférence en C₆ à C₈, un groupe alcoxy en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₃, un groupe -NR¹⁶₂, -SR¹⁶, -OSiR¹⁶₃, -SiR¹⁶₃ ou -PR¹⁶₂, dans lequel R¹⁶ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₃ ou un groupe aryle en C₆ à C₁₀, de préférence en C₆ à C₈ ou, dans le cas de groupes contenant Si ou P, un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, ou bien deux groupes R⁵, R⁶, R⁸, R⁹ vicinaux peuvent former un cycle avec les atomes de carbone les liant ;

dans laquelle R¹³ représente un groupe ayant la signification suivante :





10 $=BR^{17}$, $=AIR^{17}$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, $=SO_2$, $=NR^{15}$, $=CO$, $=PR^{15}$ ou $=P(O)R^{15}$, dans lesquels R^{17} , R^{18} et R^{19} peuvent être identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1 à C_{30} , de préférence en C_1 à C_4 , en particulier un groupe méthyle, un groupe fluoroalkyle en C_1 à C_{10} , de préférence CF_3 , un groupe fluoroaryl en C_6 à C_{10} , de préférence un groupe pentafluorophényle, un groupe aryle en C_6 à C_{10} , de préférence en C_6 à C_8 , un groupe alcoxy en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_4 , en particulier un groupe méthoxy, un groupe alcényl en C_2 à C_{10} , de préférence en C_2 à C_4 , un groupe arylalkyle en C_7 à C_{40} , de préférence en C_7 à C_{10} , un groupe arylalcényl en C_8 à C_{40} , de préférence en C_8 à C_{12} ou un groupe alkylaryl en C_7 à C_{40} , de préférence en C_7 à C_{12} , ou bien dans lesquels R^{17} et R^{18} ou R^{17} et R^{19} forment un cycle avec les atomes les liant ;

15 dans laquelle M^2 représente un atome de silicium, de germanium ou d'étain, de préférence de silicium et de germanium ;

20 dans laquelle R^{11} et R^{12} ont une signification identique ou différente et ont la signification mentionnée pour R^{17} , m et n peuvent être identiques ou différents et valent zéro, 1 ou 2 ;

25 et dans laquelle R^{15} a la signification de R^{17} et R^{18} .

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les composés métallocènes sont des isomères racémiques des composés suivants :

30 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-(2,3,5-triméthylcyclo-pentadiényl)zirconium,

35 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-(2,4-diméthylcyclo-pentadiényl)zirconium,

40 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-(2-méthyl-4,5-benzoindényl)-zirconium,

45 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-(2-méthyl-4-éthylindényl)-zirconium,

50 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-(2-méthyl-4-i-propylindényl)-zirconium,

55 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-(2-méthyl-4-phénylindényl)-zirconium,

60 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-(2-méthylindényl)-zirconium,

65 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-(2-méthyltétrahydroindényl)-zirconium,

70 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-indénylzirconium,

75 le diméthyle de diméthylsilyl-bis-1-indénylzirconium,

80 le dichlorure de diméthylsilyl-bis-1-tétrahydroindényl-zirconium,

85 le dichlorure de diphenylsilyl-bis-1-indénylzirconium,

90 le dichlorure d'éthylène-bis-1-(2-méthyl-4,5-benzoindényl)-zirconium,

95 le dichlorure d'éthylène-bis-1-(2-méthyl-4-phénylindényl)-zirconium,

100 le dichlorure d'éthylène-bis-1-(4,7-diméthylindényl)-zirconium,

105 le dichlorure d'éthylène-bis-1-indénylzirconium,

110 le dichlorure d'éthylène-bis-1-tétrahydroindénylzirconium,

115 le dichlorure d'éthylène-bis-1-(2-méthyltétrahydroindényl)-zirconium,

120 le dichlorure d'éthylène-bis-1-(2-méthyl-4,5-benzo-6,7-dihydro-indényl)-zirconium,

125 le dichlorure d'éthylène-bis-1-(2-méthyl-indényl)-zirconium,

130 ainsi que les dérivés alkyle ou aryle de ces dichlorures de métallocène.