

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 318 433 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.06.2003 Patentblatt 2003/24

(51) Int Cl.7: **G03G 9/087**

(21) Anmeldenummer: **02026226.7**

(22) Anmeldetag: **26.11.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **06.12.2001 DE 10159955**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**

65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

• **Hohner, Gerd, Dr.**

86368 Gersthofen (DE)

• **Bayer, Michael**

86672 Thierhaupten (DE)

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus, Dr. et al**

Clariant Service GmbH

Patente, Marken, Lizenzen

Am Unisys-Park 1

65843 Sulzbach (DE)

(54) **Verwendung von polar modifizierten Polyolefinwachsen in electrophotographischen Tonern**

(57) Verwendung von polar modifizierten Polyolefinwachsen in Fototonern.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mittels Metallocenkatalysatoren hergestellten polar

modifizierten Polyolefinwachsen in Fototonern sowie Fototoner, die derartige polar modifizierte Polyolefinwachse enthalten.

EP 1 318 433 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mittels Metallocenkatalysatoren hergestellten polar modifizierten Polyolefinwachsen in Fototonern sowie Fototoner, die derartige polar modifizierte Polyolefinwachse enthalten.

[0002] Üblicherweise werden in modernen Kopierverfahren sogenannte Fototoner eingesetzt, die aus Harzen, Pigmenten, Ladungssteuermitteln und Wachsen sowie gegebenenfalls Fließhilfsmittel bestehen. Die pulverförmigen Fototoner bilden beim Kopiervorgang die zu kopierende Vorlage üblicherweise zunächst auf einer Übertragungswalze ab, werden von dort auf das Kopierpapier transferiert und anschließend thermisch fixiert.

[0003] Die im Toner als Rezepturkomponente enthaltenen Wachse begünstigen als Trenn- und anti-offset-Mittel die Ablösung des Fototoners von der Fixierwalze, wirken als Haftvermittler bei der Übertragung auf das Papier und tragen bei der Herstellung des Toners als Dispergierhilfe zur homogenen Verteilung der Pigmente bei.

[0004] Moderne Kopierer können nach diesem Verfahren mehr als 40 Kopien/min entsprechend einer Fördergeschwindigkeit von mehr als 0,2 m/s herstellen.

[0005] Der Bedarf nach immer schneller arbeitenden Kopierern verlangt entsprechend flink ansprechende Tonersysteme und stellt hohe Anforderungen an die Einzelkomponenten der Tonerrezeptur.

[0006] In US-A-5,707,772 wird die Verwendung eines Anti-Offset-Mittels auf Basis von mit Metallocenkatalysatoren hergestellten unpolaren Polyolefinen beschrieben.

[0007] EP-0 843 222 A1 beschreibt die Verwendung von Trennmitteln auf Basis von unpolaren Olefin-Homo- und Copolymerwachsen, die ebenfalls mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden.

[0008] EP-0 890 882 A1 beschreibt die Verwendung von unpolaren, mittels Metallocenen hergestellten Propylen-Homo- und Copolymer-Wachsen in Fototonern.

[0009] Die genannten Wachse werden den Anforderungen, die moderne schnell laufende Kopiermaschinen stellen, nicht in allen Aspekten gerecht. Insbesondere besteht Bedarf nach Wachskomponenten mit verbesserter anti-offset-Wirkung, verbesserter Wirkung bezüglich der Haftung des Drucks auf dem Papier sowie weiter optimierten pigment-dispergierenden Eigenschaften.

[0010] Bekannt sind weiterhin oxidierte Wachse (DE-A-196 17 230), erhältlich aus mittels Metallocenkatalyse hergestellten Polyolefinen.

[0011] In der DE-A-198 10 890 wird die polare Modifizierung von mit Metallocenkatalysatoren hergestellten Polyethylenwachsen durch Oxidation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in der Schmelze beschrieben.

[0012] In DE-A-10 13 672 ist die Herstellung von polar modifizierten Wachsen durch Oxidation von höhermolekularen, mit Metallocenkatalysatoren hergestellten Polyethylen beschrieben.

[0013] Aus der DE-A-196 48 895 sind polar modifizierte Polypropylenwachse bekannt, hergestellt aus mit Hilfe von Katalysatoren des Ziegler- oder Metallocentyps gewonnenen Polypropylenwachsen. Diese werden zur Modifizierung mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten umgesetzt. Als mögliche Verwendung wird der Einsatz in wässrigen Dispersionen, Schmelzkleberrezepturen und als Kunststoffadditiven genannt.

[0014] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich polare Wachse, deren unpolare Vorprodukte mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden, in besonders vorteilhafter Weise als Additive für Fototoner eignen. Insbesondere wird mit derartigen Wachsen eine homogenere Dispergierung des Pigments bei der Herstellung des Toners sowie beim Fixiervorgang eine verbesserte anti-offset-Wirkung und eine erhöhte Haftung des Drucks auf dem Papier erreicht.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von mittels Metallocenkatalysatoren hergestellten polar modifizierten Polyolefinwachsen in Fototonern.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von polar modifizierten Polyolefinwachsen in Fototonern, wobei die polare Modifizierung, ausgehend von mit Metallocenkatalysatoren hergestellten unpolaren Polyolefinwachsen

a) durch Oxidation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen und gegebenenfalls Derivatisierung der Oxidate und/oder

b) durch Umsetzung mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren, Estern oder Anhydriden und gegebenenfalls Derivatisierung der Umsetzungsprodukte und/oder

c) durch Umsetzung mit Styrol

erfolgt.

[0017] Bevorzugt werden als Polyolefinwachse zur polaren Modifizierung Homopolymere von linearen oder verzweigten α -Olefinen mit 2 bis 30 C-Atomen oder Copolymere dieser Olefine untereinander eingesetzt.

[0018] Bevorzugt weisen die polar modifizierten Polyolefinwachse Schmelzviskositäten, gemessen bei 170°C, von 5 bis 10000 mPa.s, Verseifungszahlen von 0,1 bis 100 mg KOH/g und Erweichungspunkte von 80 bis 160°C auf.

[0019] Gegenstand der Erfindung sind ferner Fototoner, enthaltend mindestens eine Pigmentkomponente, eine Harzkomponente und ein mittels Metallocenkatalysator hergestelltes polar modifiziertes Polyolefinwachs.

[0020] Fototoner enthalten als Basiskomponente in der Regel Harze auf Basis von Polyestern oder Styrol-Acrylat-Copolymeren. Als Ladungssteuermittel, die die Umladung des Toners von der Fotowalze auf die Papierunterlage unterstützen, werden z.B. quaternäre Ammoniumsalze für eine positive Ladung und Aluminium-Azo-Komplexe für eine negative Aufladung des Tonerpulvers verwendet.

Zur Unterstützung der Rieselfähigkeit können dem Tonerpulver geringe Mengen hochdisperser Kieselsäuren zugegeben werden.

[0021] Je nach gewünschter Farbe werden den Tonern bereits in der thermoplastischen Mischung geeignete Schwarz- oder Farb-Pigmente zugegeben.

[0022] Unter dem Begriff "Polyolefinwachs" werden im folgenden mittels Metallocenkatalysatoren hergestellte niedermolekulare Polymere von linearen oder verzweigten α -Olefinen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen verstanden. Eingeschlossen sind sowohl Homopolymere der genannten Olefine als auch Copolymere dieser Olefine untereinander in beliebigen Verhältnissen.

[0023] Metallocenkatalysatoren zur Herstellung der Polyolefinwachs sind chirale oder nichtchirale Übergangsmetallverbindungen der Formel M^1L_x . Die Übergangsmetallverbindung M^1L_x enthält mindestens ein Metallzentralatom M^1 , an das mindestens ein π -Ligand, z.B. ein Cyclopentadienylligand gebunden ist. Darüber hinaus können Substituenten, wie z.B. Halogen-, Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppen an das Metallzentralatom M^1 gebunden sein. M^1 ist bevorzugt ein Element der III., IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Ti, Zr oder Hf. Unter Cyclopentadienylligand sind unsubstituierte Cyclopentadienylreste und substituierte Cyclopentadienylreste wie Methylcyclopentadienyl-, Indenyl-, 2-Methylindenyl-, 2-Methyl-4-phenylindenyl-, Tetrahydroindenyl- oder Octahydrofluorenylreste zu verstehen. Die π -Liganden können verbrückt oder unverbrückt sein, wobei einfache und mehrfache Verbrückungen - auch über Ringsysteme - möglich sind. Die Bezeichnung Metallocen umfasst auch Verbindungen mit mehr als einem Metallocenfragment, sogenannte mehrkernige Metallocene. Diese können beliebige Substitutionsmuster und Verbrückungsvarianten aufweisen. Die einzelnen Metallocenfragmente solcher mehrkernigen Metallocene können sowohl gleichartig als auch voneinander verschieden sein. Beispiele für solche mehrkernigen Metallocene sind z.B. beschrieben in EP-0 632 063 A1.

[0024] Beispiele für allgemeine Strukturformeln von Metallocenen sowie für deren Einsatz für die Herstellung von Olefin-Homo- und Copolymerwachsen sind u.a. in EP-0 571 882 A1 angegeben.

[0025] Die Polyolefinwachs weisen vor der polaren Modifizierung Schmelzviskositäten, gemessen bei 170°C, zwischen 5 und 10000 mPa.s und Erweichungspunkte zwischen 85 und 165°C auf.

[0026] Die polare Modifizierung dieser Polyolefinwachs kann durch Oxidation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen unter- oder oberhalb des Schmelzpunkts erfolgen. Vorzugsweise wird dabei das Wachs im schmelzflüssigen Zustand bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkt des Wachses und 200°C durch Einleiten von Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen, bevorzugt Luft, oxidiert. Die durch Oxidation modifizierten Wachse weisen Säurezahlen zwischen 0,1 und 100, bevorzugt 1 und 30 mg KOH/g, Schmelzviskositäten, gemessen bei 170°C, von 5 bis 10000 mPa.s, bevorzugt 20 bis 5000 mPa.s und Erweichungspunkte von 80 bis 160°C auf. Eingeschlossen sind auch Derivate solcher Oxidate, wie sie etwa durch deren Veresterung mit ein- oder mehrwertigen aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, z.B. Ethanol, Propanolen, Butanolen, Ethandiol, Butandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Benzylalkohol hergestellt werden können. Auch ist, im Falle, dass Partialester vorliegen, die weitere Derivatisierung solcher Ester etwa durch Veresterung mit Säurekomponenten wie Acrylsäure oder Methacrylsäure möglich.

[0027] Eine weitere Möglichkeit der polaren Modifizierung besteht in der Umsetzung des Polyolefinwachses mit α , β -ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalstarters. Beispiele für α , β -ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure sowie Maleinsäure. Beispiele für Derivate von α , β -ungesättigte Carbonsäuren sind deren Ester oder Amide bzw. Anhydride, z.B. Acrylsäurealkylester, Acrylsäureamide, Halb- oder Diester der Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Amide der Maleinsäure wie z.B. Maleinimid oder N-Alkyl-substituierte Maleinimide. Es können auch Gemische dieser Verbindungen verwendet werden. Bevorzugt sind Maleinsäure und ihre Abkömmlinge, besonders bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid. Die α , β -ungesättigte Carbonsäuren bzw. ihre Derivate kommen in einer Menge, bezogen auf eingesetztes Polyolefinwachs, von 0,1-20 Gew.-% zum Einsatz. Die Herstellung solcher radikalisch erzeugten polaren Umsetzungsprodukte ist beispielsweise in EP-0 941 257 A1 beschrieben. Die durch Umsetzung von Polyolefinwachsen mit α , β -ungesättigten Carbonsäuren und deren Derivaten erhaltenen polar modifizierten Polyolefinwachs weisen Schmelzviskositäten, gemessen bei 170°C, von 5 bis 10000 mPa.s, bevorzugt 10 bis 5000 mPa.s, Verseifungszahlen von 0,1 bis 100 mg KOH/g, bevorzugt 2 bis 80 mg KOH/g und Erweichungspunkte von 80 bis 160°C, bevorzugt 100 bis 155°C auf.

[0028] Erfindungsgemäß ist weiterhin die Verwendung von Wachsprодукten, die durch radikalische Umsetzung von Polyolefinwachsen mit Styrol in einer Menge von 0,1-30 Gew.-%, bezogen auf des eingesetzte Polyolefinwachs, hergestellt wurden.

[0029] Auch besteht die Möglichkeit, die genannten Modifizierungsverfahren zu kombinieren, etwa derart, dass man

EP 1 318 433 A2

das Polyolefinwachs zunächst mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten umgesetzt und anschließend oxidiert.

Beispiele

[0030] Die Schmelzviskositäten der nachfolgend beschriebenen Wachsprodukte wurden nach DIN 51562 mit einem Rotationsviskosimeter gemessen. Die Verseifungszahlen wurden entsprechend der DIN-Norm 53401, die Erweichungspunkte und Fließhärten (Stempelpenetrationen) entsprechend den "Einheitsmethoden" M-IV 2 (75) bzw. M-III 13 (75) der Deutschen Gesellschaft für Fettchemie bestimmt.

[0031] Für die Derivatisierung wurden folgende, in Anlehnung an die Beispiele der Patentschriften EP 321 851 bzw. EP 571 882 unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren hergestellten Polyolefinwachse verwendet:

	Typ	Viskosität/170°C mPa.s	Erweichungspkt. R/K (°C)	Fließhärte bar
Polyolefinwachs 1	Ethylenhomopolymer	50	123	530
Polyolefinwachs 2	Propylenhomopolymer	30	136	880
Polyolefinwachs 3	Propylenhomopolymer	2800	140	900

Derivatisierung durch Oxidation

[0032] In einem mit Thermometer, schnelllaufendem Propellerrührer und einem Tauchrohr als Gaseinlass ausgestatteten 2 l-Vierhalskolben wurde eine Mischung aus 700 g des Polyolefinwachses 1 aufgeschmolzen. Nach Erreichen einer Innentemperatur von 140°C wurde das Rührwerk mit 4000 Umdrehungen/min in Betrieb genommen und ein Luftstrom von 200 l/h in die Wachsschmelze eingeleitet. Die Reaktionstemperatur stieg auf maximal 165°C an. In Abständen von 2 h wurden Proben zur Bestimmung der Viskosität entnommen. Die Reaktion wurde nach 6 h beendet. Das gebildete Produkt (modifiziertes Wachs 1) zeigte eine Verseifungszahl von 30 mg KOH/g, eine Viskosität von 20 mPa.s bei 170°C, einen Erweichungspunkt (Ring/Kugel) von 118°C und eine Fließhärte von 380 bar.

Derivatisierung durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid

[0033] 500 g des Polyolefinwachses 2 wurden in einer mit Rührwerk, Innenthermometer und Destillationsbrücke ausgestatteten Glasapparatur unter Stickstoff-Überlagerung aufgeschmolzen. Bei einer Temperatur von 165°C wurden im Laufe von 3 h aus einem Dosiertrichter kontinuierlich 26,7 g auf ca. 60°C erwärmtes, flüssiges Maleinsäureanhydrid zudosiert; gleichzeitig erfolgte aus einem zweiten Tropftrichter die kontinuierliche Zugabe von 10,5 g Di-tert.-butylperoxid. Nach Ende der Dosierung gab man weitere 1.1 g Di-tert.-butylperoxid zu dem Reaktionsgemisch, erhöhte die Reaktionstemperatur auf 170°C und ließ 2 h nachregieren. Anschließend legte man ein Vakuum von ca. 30 mbar an und destillierte die flüchtigen Anteile ab. Nach ca. 30 min wurde durch Einleiten von Stickstoff auf Normaldruck entspannt. Man leitete zur Abtrennung flüchtiger Restanteile noch 15 min Stickstoff durch die Wachsschmelze und goss diese aus. Man erhielt ein hellgelbes Wachs (modifiziertes Wachs 2) mit einer Verseifungszahl von 58 mg KOH/g, einer Schmelzviskosität bei 170°C von 20 mPa.s, einem Erweichungspunkt Ring/Kugel von 134°C und einer Fließhärte von 900 bar.

[0034] In gleicher Weise wurde Polyolefinwachs 3 mit Maleinsäureanhydrid polar modifiziert. Man erhielt ein hellgelbes Wachs (modifiziertes Wachs 3) mit einer Verseifungszahl von 60 mg KOH/g, einer Schmelzviskosität bei 170°C von 2100 mPa.s, einem Erweichungspunkt Ring/Kugel von 138°C und einer Fließhärte von 1000 bar.

[0035] In den nachfolgenden Beispielen wird die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Wachse in Tonern, wie sie in Fotokopierern und Digitaldruckmaschinen verwendet werden, gezeigt:

Beispiel 1

[0036] 90 Gew.-Teile eines Styrol-Acrylat Harzes (Typ CPR 100, Hersteller Fa. Mitsui; Glasktemperatur 60°C ; MFR/140°C 5 g/10 min) wurden mit 4 Gew.-Teilen eines Schwarzpigments (Russ mittlerer Teilchengröße von 2 µm; Hersteller: Fa. Timcal), 1,0 Gew.-Teile eines Ladungssteuermittels (Copy Charge N4S, Hersteller: Clariant GmbH) und 4 Gew.-Teilen des erfindungsgemäßen modifizierten Wachses 1 bei 150°C in einem Knetter homogen vermischt. Diese Mischung wurde nun zu einem Tonerpulver der mittleren Teilchengröße 12 µm (100 % < 20 µm) zerkleinert. Dem Tonerpulver wurden nun noch 0,5 Gew.-Teile eines Silika-basierten Fließmittels (Typ HDK, Hersteller: Wacker) zugesetzt. 5 g dieser nun rieselfähigen Mischung wurden mit 95 g Eisenpulver vermischt und in den Vorratsbehälter eines

Kopierers gefüllt.

[0037] Mit Hilfe der im Kopierer befindlichen photomagnetischen Walze wurde nun in einer Fläche von 20x100 mm Tonerpulver auf ein Papier aufgebracht. Dieses Bild wurde dann mit einer Walzenanordnung, bestehend aus einer starren heizbaren Walze und einer elastischen kalten Walze, bei 160 °C und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 150 mm/s fixiert. Anschließend wurde ein weiteres weißes Blatt durch die heiße Walzenpaarung geführt und auf Toner-
rückstände untersucht. Am weißen Blatt waren keine "ghost pictures" zu erkennen.

Beispiel 2

[0038] 1 g des Tonerpulvers aus Beispiel 1 wurden mit 2 g Ethanol verrührt und mit einem Raket auf eine Papierunterlage aufgetragen (Schichtdicke : 40 µm). Nach Abtrocknung des Lösemittels bei 40 °C wurde die übrige Pulverschicht bei 140°C und 120 mm/s Durchlaufgeschwindigkeit fixiert. Die fixierte Tonderschicht wurde mit einem Prüfbau-
Abriebtest, wie er bei der Prüfung von Druckfarben verwendet wird, untersucht. Die Reibung Papier auf Toner mit 50 Reibbewegungen zeigte dabei keinen messbaren Abrieb. Nach Faltung der Tonderschicht um 180 ° wurden keine sichtbaren Faltlinien und Abplatzer festgestellt.

Beispiel 3

[0039] Anstelle des in Beispiel 1 genannten modifizierten Wachses 1 wurde hier die modifizierten Wachse 2 und 3 verwendet. Gleichzeitig wurde der Pigmentanteil um 25 % reduziert. Ansonsten wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Die Drucke zeigten die gleiche Farbtiefe wie ein parallel gemäß Beispiel 1 geprüfter Standard ohne Wachs. Daraus geht hervor, dass durch den Wachszusatz eine wirksamere Pigmentdispersion erreicht wird.

Patentansprüche

1. Verwendung von mittels Metallocenkatalysatoren hergestellten polar modifizierten Polyolefinwachsen in Fototonern.
2. Verwendung von polar modifizierten Polyolefinwachsen in Fototonern, wobei die polare Modifizierung, ausgehend von mit Metallocenkatalysatoren hergestellten unpolaren Polyolefinwachsen
 - a) durch Oxidation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen und gegebenenfalls Derivatisierung der Oxide und/oder
 - b) durch Umsetzung mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren, Estern oder Anhydriden und gegebenenfalls Derivatisierung der Umsetzungsprodukte und/oder
 - c) durch Umsetzung mit Styrol
 erfolgt.
3. Verwendung von Polyolefinwachsen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, wobei als Polyolefinwachse zur polaren Modifizierung Homopolymere von linearen oder verzweigten α -Olefinen mit 2 bis 30 C-Atomen oder Copolymere dieser Olefine untereinander eingesetzt werden.
4. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die polar modifizierten Polyolefinwachse Schmelzviskositäten, gemessen bei 170°C, von 5 bis 10000 mPa.s, Verseifungszahlen von 0,1 bis 100 mg KOH/g und Erweichungspunkte von 80 bis 160°C aufweisen.
5. Fototoner, enthaltend mindestens eine Pigmentkomponente, eine Harzkomponente und ein mittels Metallocenkatalysator hergestelltes polar modifiziertes Polyolefinwachs.