

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
3. November 2016 (03.11.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/174019 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 11/12 (2006.01) **C08F 110/02** (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01) **C08F 4/6592** (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/059265

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. April 2016 (26.04.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 005 413.9
29. April 2015 (29.04.2015) DE

(71) Anmelder: **CLARIANT INTERNATIONAL LTD**
[CH/CH]; Rothausstr. 61, 4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: **LANG, Andreas**; Sinzingerstr. 10, 82256
Fürstenfeldbruck (DE). **HERRMANN, Hans-Friedrich**;
Neckarring 62, 64521 Groß-Gerau (DE). **HOHNER,**
Gerd; Bei Sankt Barbara 2, 86152 Augsburg (DE).
BACH, Sebastijan; Feigenhoferstrasse 24, 86462
Achsheim (DE). **FELL, Rainer**; Rothermelstrasse 6,
86368 Gersthofen (DE).

(74) Anwalt: **JACOBI, Carola**; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Industriepark Höchst / G 860, 65926
Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2016/174019 A1

(54) Title: SHORT-CHAIN POLYETHYLENE HOMOPOLYMERS HAVING IMPROVED GRINDABILITY

(54) Bezeichnung : KURZKETTIGE POLYETHYLEN-HOMOPOLYMERE MIT VERBESSERTER MAHLBARKEIT

(57) Abstract: The object of the invention relates to a polyethylene homopolymer having improved grindability, which is prepared with a metallocene catalyst system and is characterized by a melt viscosity of 5 to < 60 mPa.s at 140 °C and a ram penetration hardness ranging from 210 to 500 bar, as measured according to DGF M-III 9e, and to use thereof as a component in toners, hot-melt adhesives or pigment master batches.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist Polyethylen-Homopolymer mit verbesserter Mahlbarkeit, hergestellt mit einem Metallocen-Katalysatorsystem und gekennzeichnet durch eine Schmelzviskosität von 5 bis < 60 mPa.s bei 140°C und einer Stempelpenetrationshärte gemessen nach DGF M-III 9e von 210 bis 500 bar, sowie deren Verwendung als Komponente in Tonern, Schmelzklebern oder Pigment-Masterbatches.

Kurzkettige Polyethylen-Homopolymere mit verbesserter Mahlbarkeit

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf kurzkettige Polyethylen-Homopolymere mit hervorragender Mahlbarkeit sowie auf deren Verwendung.

5

Kurzkettige Polyolefine, die auch als Wachse bezeichnet werden können, haben Bedeutung für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. Steigendes Interesse finden Anwendungen, für die die Wachse in mikronisierter Form eingesetzt werden, z. B. als Zusatz in Druckfarben und Lacken, als Nukleierungsmittel in expandiertem Polystyrol sowie als Dispergiermittel für beispielsweise Pigmente. In Druckfarben erhöhen Wachsmikronisate die Abrieb-, Scheuer- und Kratzfestigkeit von Druckerzeugnissen. In Lacken dienen Wachsmikronisate – außer zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Lackoberfläche – zur Erzielung von Mattierungseffekten (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial
10 Chemistry, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 5. ed., Vol. A 28, Seite 103 ff). Die Mikronisierung geschieht durch Mahlung auf geeigneten Mühlen, gegebenenfalls mit anschließender Klassierung. Die erforderlichen durchschnittlichen Partikelgrößen liegen in der Regel unterhalb von 15 µm. Da die nötige Mühlentechnologie eine spezielle Infrastruktur und einen dadurch bedingten hohen technischen und finanziellen Aufwand erfordert, stellt die Durchsatzleistung des zu mikronisierenden Materials einen erheblichen wirtschaftlichen Faktor dar. Als ausschlaggebend für die Durchsatzleistung bei der Mikronisierung von Polyolefinwachsen gelten die miteinander korrelierenden Stoffparameter Härte, Sprödigkeit, Kristallinität, Dichte und Schmelzviskosität. Diese Parameter sind auf
20 molekularer Ebene durch Verzweigungsgrad, Isotaxie, Sättigung, Kettenlänge und Kettenlängenverteilung bestimmt. Die bisherige Erfahrung zeigt, dass Polyethylenwachse umso besser für eine Mikronisierung durch Mahlung geeignet sind, je härter und spröder sie sind. Die Schmelzviskosität spielt hier insofern eine Rolle, als im Bereich niedriger Viskositäten – unterhalb von etwa 50 mPa.s bei
25 140 °C – die Härtewerte abnehmen. Es lag deshalb bisher nahe, für Mahlzwecke eher höherviskose Wachse einzusetzen.
30

Für die oben genannten Anwendungen finden u. a. mikronisierte Polyethylenwachse aus verschiedenartigen Herstellungsverfahren Verwendung. Üblich sind beispielsweise Wachse aus radikalischer Polymerisation bei hohen Drücken und Temperaturen. Die breite Verteilung der Kettenlängen, d. h. der Polydispersität, und die nicht lineare, verzweigte Struktur des erhaltenen Polyethylens führen zu einer verminderten Härte des Produkts. Weiter können Wachse aus thermisch abgebautem Polyethylen Anwendung finden, jedoch führt der Abbauprozess von linearem Polyethylen zu teilweise verzweigtem und ungesättigtem Polyethylenwachs, welches ebenfalls verminderte Härte aufweist.

5 Durch Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren, d. h. mit einer Titan-Verbindung als katalytisch aktiver Spezies, in Lösung können lineare, gesättigte Polyethylenwachse mit hoher Härte hergestellt werden (vgl., US 3,951,935, US 4,039,560,). Jedoch sind kurzkettige, d. h. wachsartige Polyethylene nur unter erheblichen Einbußen in der Ausbeute erreichbar. Polymerisation mittels

10 Metalloccen-Katalysatorsystemen ermöglicht dagegen den Zugang zu wachsartigen Polyethylenen mit hoher Härte und gleichzeitig hohen Ausbeuten bei der Herstellung.

Bekannt ist weiterhin, dass Polyolefinwachse durch Einführung sauerstoffhaltiger Gruppen, etwa Säure- oder Anhydridfunktionen, polar modifiziert werden können. Die Modifizierung dient der Anpassung an spezielle anwendungstechnische Erfordernisse. Beispielsweise kann durch eine solche Maßnahme die Affinität der Wachse zu polaren Medien verbessert werden, so etwa die Dispergierbarkeit in Wasser. Die Modifizierung erfolgt, ausgehend von den unpolaren Wachsen,

25 beispielsweise durch Oxidation mit Luft oder durch Umsetzung mit Sauerstoff enthaltenden Monomeren, etwa ungesättigten Carbonsäuren wie Acryl- oder Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Derivaten derartiger Säuren wie Estern oder Anhydriden. Entsprechender Stand der Technik findet sich z. B. in EP 0890583A1 bzw. WO1998023652.

30

In der europäischen Anmeldeschrift EP 0890619 werden mit Metalloccenkatalysatoren hergestellte Polyethylenwachse und ihre Verwendung in Druckfarben und Lacken beschrieben. Die Wachse werden u.a.in gemahlener

Form eingesetzt. Bezüglich ihrer Schmelzviskosität wird der sehr breite Bereich zwischen 5 und 100 000 mPa.s, gemessen bei 140 °C, beansprucht. Das einzige genannte erfindungsgemäße Beispiel für ein PE-Homopolymerwachs weist eine Schmelzviskosität bei 140 °C von 350 mPa.s auf.

5

Unter Einsatz von Metallocenkatalysatoren hergestellte, mikronisierte PE-Wachse sind weiterhin aus EP1261669 bekannt. Sie werden als Dispergierhilfe für organische Pigmente verwendet. Ihre Schmelzviskosität liegt anspruchsgemäß zwischen 10 und 10000 mPa.s bei 140 °C; Angaben über die Schmelzviskosität der beispielhaft eingesetzten Wachse gibt es nicht.

10

In EP1272575 wird die Anwendung mikronisierter Polyethylen-Wachse in Mischung mit weiteren Komponenten als Additiv für Druckfarben beschrieben. Hinsichtlich der Schmelzviskositäten der Wachse wird ein Bereich zwischen 15 10 und 10000 mPa.s bei 140 °C genannt, das einschlägige erfindungsgemäße Beispiel liegt bei 350 mPa.s.

15

Im vorstehend genannten Stand der Technik werden keine näheren Angaben zum Mahlprozess gemacht, insbesondere wird nicht auf Aspekte eingegangen, die 20 dessen Wirtschaftlichkeit oder Effektivität betreffen, etwa in Form von Angaben zur erreichten Durchsatzleistung o. ä.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polyethylenwachse mit verbesserter Mahlbarkeit zur Verfügung zu stellen, die gleichzeitig in bestehenden 25 Anwendungen ohne Qualitätsverlust einsetzbar sind.

25

Es wurde überraschend gefunden, dass kurzkettige wachsartige Polyethylen-Homopolymere mit verbesserter Mahlbarkeit erhalten werden können, wenn diese mithilfe von Metallocenkatalysatorsystemen hergestellt werden und bestimmte 30 Erfordernisse erfüllen.

30

Gegenstand der Erfindung sind somit kurzkettige wachsartige Polyethylen-Homopolymere mit verbesserter Mahlbarkeit, die mithilfe von

Metallocenkatalysatorsystemen hergestellt werden und eine Schmelzviskosität bei 140 °C im Bereich von 5 und < 60 mPa.s , sowie eine Stempelpenetrationshärte gemessen nach DGF M-III 9e von 210 bis 500 bar aufweisen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die erfindungsgemäßen Polyethylen-Homopolymere ferner gekennzeichnet durch
- einen Tropfpunkt von 113 bis 128 °C,
 - einen Schmelzpunkt von 100 bis 123°C,
 - eine Dichte von 0,93 bis 0,97 g/cm³ bei 25 °C, sowie
- 10 - eine Schmelzwärme von 210 bis 270 J/g.

Insbesondere liegt die Schmelzviskosität bei 140 °C im Bereich von 7 bis 50 mPa.s, bevorzugt im Bereich von 8 bis 30 mPa.s, insbesondere bevorzugt von 9 bis 14 mPa.s.

15

Die Schmelzviskosität wird hierbei nach DIN 53019 mit einem Rotationsviskosimeter wie folgt bestimmt:

- Die zu untersuchende Wachsschmelze befindet sich in einem Ringspalt zwischen
- 20 zwei koaxialen Zylindern, von denen der eine mit konstanter Drehzahl rotiert (Rotor), der andere ruht (Stator). Ermittelt werden die Drehzahl und das Drehmoment, das nötig ist, um den Reibungswiderstand der Flüssigkeit im Ringspalt zu überwinden. Aus den geometrischen Abmessungen des Systems sowie den ermittelten Drehmoment- und Drehzahlwerten lassen sich die in der
- 25 Flüssigkeit herrschende Schubspannung und das Geschwindigkeitsgefälle und damit die Viskosität berechnen.

- Die erfindungsgemäßen Polyethylen-Homopolymere weisen einen Tropfpunkt im Bereich von 113 bis 128 °C, bevorzugt von 114 bis 127 °C, besonders bevorzugt
- 30 von 115 bis 125 °C, insbesondere bevorzugt von 115 bis 122 °C, einen Schmelzpunkt im Bereich von 100 bis 123 °C, bevorzugt von 110 bis 122 °C, besonders bevorzugt von 112 bis 121 °C, eine Dichte bei 25 °C im Bereich von 0,93 g/cm³ bis 0,97 g/cm³, bevorzugt von 0,94 g/cm³ bis 0,97 g/cm³, besonders

bevorzugt von 0,95 g/cm³ bis 0,97 g/cm³, eine Schmelzwärme im Bereich von 210 J/g bis 270 J/g, bevorzugt von 220 J/g bis 260 J/g, besonders bevorzugt von 225 J/g bis 250 J/g sowie eine Stempelpenetrationshärte von 210 bar bis 500 bar, bevorzugt von 220 bar bis 480 bar, besonders bevorzugt von 225 bar bis 460 bar auf.

Die Tropfpunkte werden nach DIN 51801-2, die Dichten nach DIN EN ISO 1183-3 bestimmt. Schmelzpunkte und Schmelzwärmen werden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse nach DIN EN ISO 11357-1 im Temperaturbereich von -50 bis 200 °C und bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoff gemessen. Die Stempelpenetrationshärte wird nach DGF M-III 9e („Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen“ der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft, 2. Auflage 2014) bestimmt.

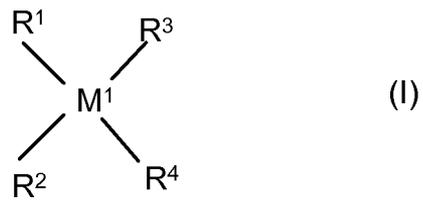
Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Wachsmikronisate mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $\leq 15 \mu\text{m}$, enthaltend Polyethylen-Homopolymere die eine Schmelzviskosität von 5 bis $< 60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 140 °C aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Polyethylen-Homopolymerwachs als Mikronisat mit einer mittleren Partikelgröße, von $\leq 12 \mu\text{m}$, insbesondere von $\leq 10 \mu\text{m}$ vor.

Der d_{50} -Wert wird nach ISO 13320-1 bestimmt.

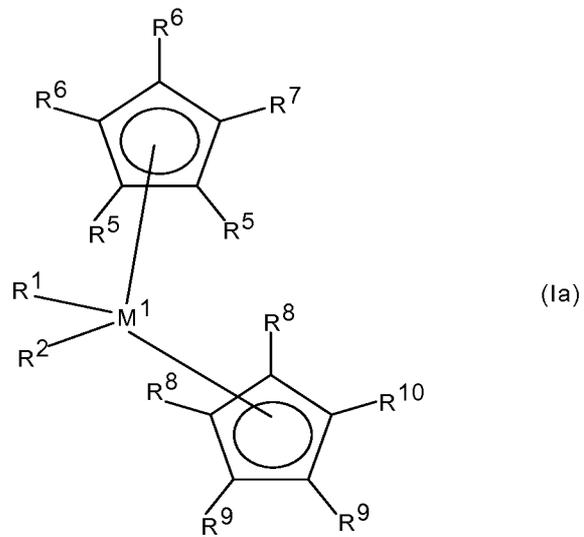
In einer anderen Ausführungsform ist das Polyethylen-Homopolymere polar modifiziert und durch einen Gehalt an sauerstoffhaltigen Gruppen gekennzeichnet. Bevorzugt weist es in diesem Fall eine Säurezahl zwischen 0,5 und 100 mg KOH/g Polymer auf. Besonders bevorzugt liegt die Säurezahl zwischen 15 und 60 mg KOH/g Polymer. Die Säurezahl wird nach ISO 2114 bestimmt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyethylenwachse werden Metallocenverbindungen der Formel I als Katalysator eingesetzt.

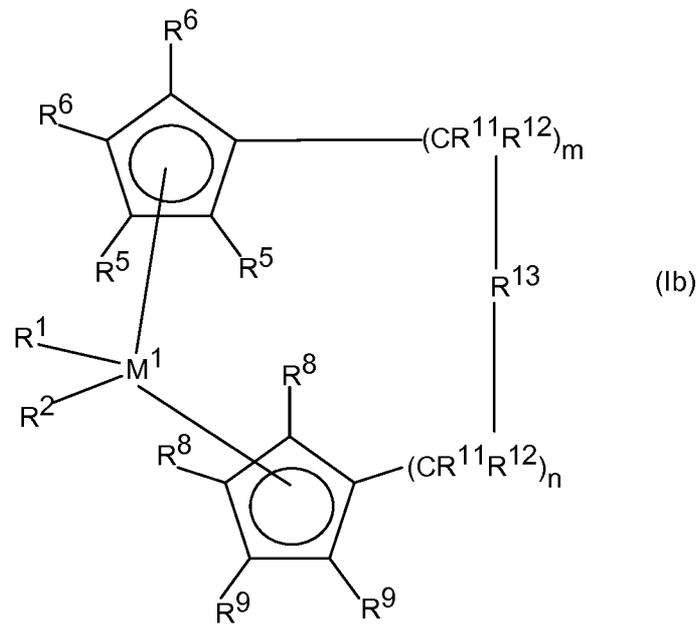


Diese Formel umfasst auch Verbindungen der Formel Ia,

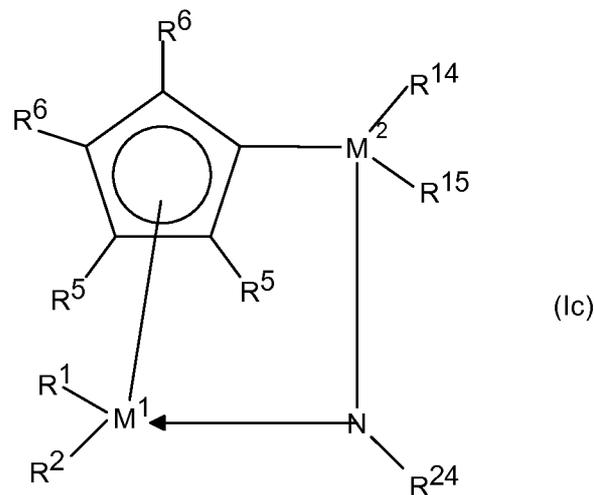
5



der Formel Ib,



und der Formel Ic.



5

In den Formeln I, Ia und Ib ist M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Titan, Zirkonium, Hafnium.

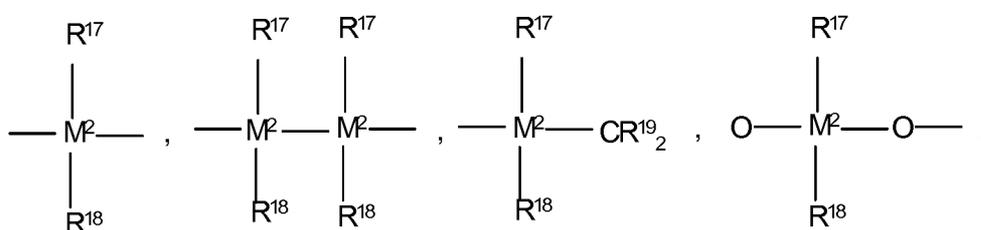
- 10 R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀, vorzugsweise

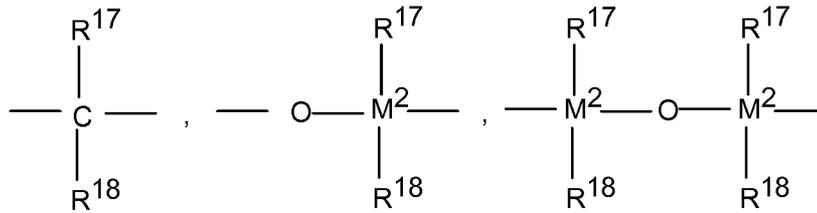
C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogen-, vorzugsweise Chloratom.

- 5 R³ und R⁴ sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind R³ und R⁴ Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen oder miteinander verbrückt sein können.
- 10 Außerdem kann einer der Reste R³ und R⁴ ein substituiertes Stickstoffatom sein, wobei R²⁴ die Bedeutung von R¹⁷ hat und vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl oder Cyclohexyl ist.

- R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind gleich oder verschieden und bedeuten ein
- 15 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-,
- 20 vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe oder C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom ist oder je zwei benachbarte Reste R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ oder R¹⁰ bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders bevorzugte Liganden sind die substituierten Verbindungen der Grundkörper Cyclopentadienyl, Indenyl,
- 25 Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl.

R¹³ ist





- 5 =BR¹⁷, =AIR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁷, =CO, =PR¹⁷ oder =P(O)R¹⁷, wobei R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₃₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl-, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkyl-, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-
- 10 Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy-, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Aralkylgruppe, 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
- 15 verbindenden Atomen einen Ring.

M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium. R¹³ ist vorzugsweise =CR¹⁷R¹⁸, =SiR¹⁷R¹⁸, =GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, =SO, =PR¹⁷ oder =P(O)R¹⁷.

20

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.

- 25 R¹⁴ und R¹⁵ haben die Bedeutung von R¹⁷ und R¹⁸.

Konkrete Beispiele für geeignete Metallocene sind:

Bis(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

- Bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1-n-butyl-3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
5 Bis(2-methyl-4,6-di-i.propyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(4-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(5-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(alkylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
10 Bis(alkylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
15 Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl,
Biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl,
20 Bistetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
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,
25 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,
30 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdimethyl,
Dimethylsilyl-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

- Diphenylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-(2-methyl-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
5 Ethylen-bis-1-(4,7-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
Indenyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid
Isopropyliden(1-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
10 Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Phenylmethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
sowie jeweils die Alkyl- oder Aryl-Derivate dieser Metallocendichloride.

- Zur Aktivierung der Einzentren-Katalysatorsysteme werden geeignete
15 Cokatalysatoren eingesetzt. Geeignete Cokatalysatoren für Metallocene der
Formel (I) sind aluminiumorganische Verbindungen, insbesondere Alumoxane
oder auch aluminiumfreie Systeme wie $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$,
 $R^{20}_3CBR^{21}_4$ oder BR^{21}_3 . In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, die
Reste R^{20} sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C₁-C₁₀-
20 Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl oder zwei Reste R^{20} bilden zusammen mit dem sie
verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R^{21} sind gleich oder verschieden,
bevorzugt gleich, und stehen für C₆-C₁₈-Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor
substituiert sein kann. Insbesondere steht R^{20} für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl
und R^{21} für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-trifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl
25 oder Toly.

Je nach Verfahren können auch geträgerte Metallocen-Katalysatoren zur
Verwendung kommen.

- 30 Die Polymerisation wird in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase
diskontinuierlich oder kontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt. Die
Temperatur der Polymerisation liegt zwischen 0 und 200 °C, bevorzugt im Bereich
von 70 bis 150 °C.

Mögliche Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyolefinwachse sind in EP-A-0 321 851 und EP-A-571 882 beschrieben. Prinzipiell sind jedoch auch alle anderen Verfahren geeignet, welche den Einsatz von Metallocen- oder
5 anderen Einzentren-Katalysatorsystemen mit den Zentralatomen Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram ermöglichen.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 120 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von
10 5 bis 64 bar.

Als Regler zur Einstellung der Molmasse bzw. der Schmelzviskosität wird in bekannter Weise Wasserstoff zugegeben. Die Schmelzviskosität sinkt mit steigendem Wasserstoffpartialdruck; dieser liegt im Bereich von 0,05 bis 50 bar,
15 vorzugsweise 0,1 bis 25 bar, insbesondere 0,2 bis 10 bar. Weiterhin kann die Schmelzviskosität auch durch Anpassung der Polymerisationstemperatur verändert werden. In der Regel werden bei Temperaturerhöhung niedrigere Schmelzviskositäten erhalten.

20 Breit verteilte Polymere sind zugänglich durch einen mehrstufigen Prozess oder durch Verwendung von Mischungen von mehreren Katalysatoren.

Die Konzentration der Übergangsmetallkomponente, bezogen auf das Übergangsmetall, liegt zwischen 10^{-3} bis 10^{-7} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-6} mol
25 Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen. Der Cokatalysator wird entsprechend der Wirksamkeit zur Aktivierung in einem Verhältnis bevorzugt von bis zu 1:500 bezogen auf das Übergangsmetall. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

30 Als Suspensions- oder Lösungsmittel dienen aliphatische, unverzweigte oder verzweigte, offenkettige oder cyclische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 3 C-Atomen, wie beispielsweise Propan, i-Butan, n-Butan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Oktan oder Dieselöle oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie

beispielsweise Toluol oder niedrigsiedende halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenechlorid sowie deren Gemische.

5 Zur Polymerisation kann vor der Zugabe des Katalysators zusätzlich eine andere Aluminiumalkylverbindung wie z.B. Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems in einer Konzentration von 1 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt zugegeben werden. Darüber hinaus können diese Verbindungen auch zusätzlich zur Regelung der Molmasse eingesetzt werden.

10

Die Mikronisierung der erfindungsgemäßen Polyethylen-Wachse erfolgt in bekannter Weise durch Mahlung und anschließender Sichtung des Mahlguts. Für den Mahlprozess können alle geeigneten Mühlenkonstruktionen eingesetzt werden. In Frage kommen z.B. Prallmühlen oder Strahlmühlen.

15

Die Wachse können auch in Mischung mit weiteren Komponenten gemeinsam vermahlen werden. Als weitere Komponenten kommen unter anderem PTFE, Amidwachse, Montanwachse, natürliche Pflanzenwachse wie z. B.

20 Carnaubawachs oder Derivate von Montan- oder natürlichen Pflanzenwachsen, Sorbitolester, synthetische Kohlenwasserstoffwachse wie Fischer-Tropsch-

Paraffine oder nicht mittels Metallocenkatalysatoren hergestellte

Polyolefinwachse, mikro- und makrokristalline Paraffine, polare Polyolefinwachse, Polyamide und Polyolefine in Frage. Zur genaueren Bestimmung dieser Zusatzkomponenten sei hierbei ausdrücklich auf das Dokument EP 1272575

25

verwiesen. Weiterhin eignen sich zur gemeinsamen Vermahlung mit den erfindungsgemäßen Polyethylenwachsen auch glycosidische Polymere, wie sie beispielsweise in dem Dokument WO 2013/026530 beschrieben sind, z. B. nicht modifizierte oder modifizierte Stärke. Sofern pulverförmige Mischungen hergestellt werden sollen, erlaubt die hohe Kristallinität der erfindungsgemäßen

30

Polyethylenwachse eine leichte Mahlbarkeit der Mischung und vermeidet ein Verkleben der Pulver, wie dies bei Verwendung anderer niedrigschmelzenden Wachse regelmäßig zu beobachten ist.

- Die erfindungsgemäßen Polyethylen-Homopolymere sind in vielfältigen Einsatzgebieten vorteilhaft anwendbar. Sie erlauben, als Komponenten in Tonern, durch ihre niedrige Viskosität eine gute Mischbarkeit bei der Tonerherstellung und können daher in besonderer Weise Anwendung für den Einsatz in Schwarz- und
- 5 Farb-Tonern in Fotokopierern und Laserdruckern finden. In gleicher Weise sind diese Wachse vorteilhaft einsetzbar in Druckfarben, in Lacken, als Nukleierungsmittel für expandierbares Polystyrol sowie als Komponente in Schmelzklebern.
- 10 In allen Anwendungen, in denen die Wachse bei erhöhter Temperatur im schmelzflüssigen Zustand verarbeitet werden, wird eine Verfärbung oder Vernetzung der Schmelze vermieden, wodurch für den Anwender auch bei hohen Temperaturen und langen Standzeiten in Verarbeitungsmaschinen keine thermisch bedingte Veränderung der Wachsschmelze erfolgt. Aus diesem Grund
- 15 ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyethylen Homopolymere als Hilfsmittel in der Kunststoffverarbeitung, zum Beispiel als Gleitmittel sehr vorteilhaft. Insbesondere vorteilhaft ist die Verwendung bei der Herstellung von Masterbatches, zum Beispiel von Pigment- oder Farbstoff-Masterbatches zur Polymereinfärbung. Die niedrige Viskosität der erfindungsgemäßen Polyethylen-
- 20 Wachsschmelzen ermöglicht eine verbesserte Benetzung und Dispergierung der Farbträger und erhöht dadurch die Farbausbeute und Intensität.

Beispiele

25

Herstellung von Polyethylenwachsen

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß):

- 30 Zur Herstellung des Katalysators wurden 6 mg Bis(indenyl)zirkondichlorid in 20 cm³ toluolischer Methylaluminumoxan-Lösung (entsprechend 27 mmol Al) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen mit dem Methylaluminumoxan umgesetzt. Parallel hierzu wurde ein trockener mit Stickstoff gespülter 16 dm³-Kessel mit 4 kg

Propan gefüllt und auf 70 °C temperiert. Bei dieser Temperatur wurden 0,15 bar Wasserstoff und 30 cm³ der toluolischen Methylaluminoxan-Lösung über eine Druckschleuse zugegeben und der Ansatz bei 100 Upm gerührt. Der Druck wurde mit Ethylen auf einen Gesamtdruck von 31 bar ergänzt und die Polymerisation bei 5 250 Upm durch Zugabe des Katalysators über die Druckschleuse gestartet. Die Polymerisationstemperatur wurde durch Kühlen auf 70 °C geregelt und der Gesamtdruck durch Nachdosieren von Ethylen konstant gehalten. Nach 1 h Polymerisationszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Isopropanol gestoppt und der Reaktor entspannt und geöffnet. Die physikalischen Eigenschaften des 10 erhaltenen Polyethylenwachses sind in Tab. 1 angegeben.

Beispiele 3, 4 und 9 (nicht erfindungsgemäß) und Beispiele 5-8 (erfindungsgemäß):

15 Die Herstellung geschah in analoger Weise wie für Beispiel 2 angegeben. Die Einstellung der Schmelzviskosität erfolgte durch schrittweise Erhöhung der Wasserstoffkonzentration.

Die erfindungsgemäßen Polyethylene aus den Beispielen 5 - 8 wurden auf einer 20 Fließbettgegenstrahlmühle AFG 100, Fa. Hosokawa Alpine gemahlen. Die Siehterdrehzahl betrug 8000 Umdrehungen pro Minute (Upm) und der Mahldruck 6,0 bar. Als Maßzahl für die Mahlbarkeit diente die Durchsatzleistung, gemessen in Gramm/h. Die Partikelgrößenbestimmung wurde mit Hilfe eines Mastersizer 2000, Fa. Malvern; Messbereich 0,02 - 2000 µm mittels Laserbeugung bestimmt. 25 Die Proben wurden mit einer Nassdispergiereinheit Hydro 2000 S, Fa. Malvern vorbereitet.

Zum Vergleich wurden die nicht erfindungsgemäßen Polyethylene aus den Beispielen 2 - 4 und 9 unter analogen Bedingungen vermahlen.

30

Als weitere nicht erfindungsgemäße Vergleiche wurden die wachsartigen Polyethylene GW 115.92.HV bzw. GW 105.95.LV der Firma GreenMantra, hergestellt durch thermischen Abbau von LLDPE bzw. HDPE, ferner ein durch

Ziegler-Natta Polymerisation hergestelltes HDPE vom Typ LICOWAX® PE 130 der Firma Clariant und die beiden Fischer-Tropsch- Paraffine SASOLWAX® C80 und SASOLWAX® H1 der Firma Sasol vermahlen und auf Durchsatzleistung geprüft.

- 5 Die physikalischen Daten der Wachse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Ergebnisse der Mikronisierung sind in Tabelle 2 gegenübergestellt. Sie zeigen, dass mit den Polyethylenen aus den Beispielen 5 - 8 Mikronisate mit mindestens vergleichbar feiner Partikelgröße d_{50} , aber deutlich höherer Durchsatzmenge erhalten werden konnten.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der beispielhaft eingesetzten Wachse:

Beispiel	Bezeichnung	Viskosität @140 °C mPas	Tropf- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Schmelz- wärme J/g	Stempel- penetrations- härte bar	Dichte g/cm ³
1 Vgl.	Licowax® PE 130	350	129	127	229	611	0,97
2 Vgl.	Metallocen-PE-Wachs	350	130	127	264	550	0,97
3 Vgl.	Metallocen-PE-Wachs	100	128	125	254	481	0,97
4 Vgl.	Metallocen-PE-Wachs	60	128	123	268	470	0,97
5 erfindungsgem.	Metallocen-PE-Wachs	30	125	121	250	456	0,97
6 erfindungsgem.	Metallocen-PE-Wachs	14	122	116	248	409	0,96
7 erfindungsgem.	Metallocen-PE-Wachs	9	116	112	237	366	0,95
8 erfindungsgem.	Metallocen-PE-Wachs	8	115	111	225	346	0,95
9 Vgl.	Metallocen-PE-Wachs	4	113	98	223	221	0,93
10 Vgl.	Sasolwax® C80	4	88	82	222	268	0,92
11 Vgl.	Sasolwax® H1	9	111	108	233	478	0,94
12 Vgl.	GW 115.92.HV	482	115	111	150		0,92
13 Vgl.	GW 105.95.LV	38	106	108	132		0,95

Tabelle 2: Mahlergebnisse

Wachs entsprechend Tab. 1:	Durchsatz g/h	d ₅₀ µm	Bemerkung
Beispiel 1	1000	8,3	Problemlose Mahlung
Beispiel 2	1100	8,7	Problemlose Mahlung
Beispiel 3	1200	9,1	Problemlose Mahlung
Beispiel 4	1280	9,1	Problemlose Mahlung
Beispiel 5 (erf.)	1511	8,3	Problemlose Mahlung
Beispiel 6 (erf.)	1900	8,3	Problemlose Mahlung
Beispiel 7 (erf.)	1920	8,5	Problemlose Mahlung
Beispiel 8 (erf.)	1580	8,7	Problemlose Mahlung
Beispiel 9	950	9,3	Verbackung im Mahlraum
Beispiel 10	950	8,9	Problemlose Mahlung
Beispiel 11	1240	8,5	Problemlose Mahlung
Beispiel 12	190	14,4	Starke Verbackung im Mahlraum
Beispiel 13	110	14,7	Starke Verbackung im Mahlraum

5 Beispiele 14 - 16 (Verwendung in Druckfarbenrezepturen):

Das erfindungsgemäße mikronisierte Wachs aus Beispiel 7 wurde in das jeweilige Druckfarbensystem eindispersiert und anwendungstechnisch in unterschiedlichen Drucktechniken ausgeprüft:

10

Beispiel 14: Flexodruck

Das Mikronisat wurde mit einem Anteil von 0,5 % und 0,8 % unter intensivem Rühren mit einem Dissolver in eine wässrige Flexodruckfarbe eindispersiert und

nach Standard ausgeprüft. Als Vergleichsbeispiel wurden zwei für die Anwendung typische Mikronisate, das Produkt Spray 30 der Firma Sasol (Fischer-Tropsch-Paraffin, $d_{50} = 6 \mu\text{m}$) und Ceridust® 3610 der Firma Clariant (mikronisiertes Polyethylenwachs, $d_{50} = 5,5 \mu\text{m}$) verwendet.

5

Zur Herstellung der Farbe wurden Mischungen aus Flexonylblau A B2G (Clariant) und dest. Wasser (5:1; Mischung A) sowie aus Viacryl SC 175 W, 40 WAIP (Cytec Ind.) und dest. Wasser (1:1; Mischung B) hergestellt. Anschließend wurden 70 Teile der Mischung B langsam in 30 Teile der Mischung A eingerührt und das erhaltene Gemisch wurde bei einer Rührgeschwindigkeit von 1200 Upm 30 min homogenisiert. In die Farbe wurden 0,5 bzw 0,8 Gew.-% Mikronisat eingearbeitet. Die Flexodruckfarbe wurde mit einem Filmziehgerät (Control Coater) unter Verwendung eines Drahrakels auf saugfähiges Flexopapier aufgetragen (LWC 60 g/m²; 6 μm Nassfilmstärke).

15

Nach 24 h Trockenzeit wurden Scheuerschutz, Glanz und Gleitreibung gemessen.

Zur Bestimmung der Scheuerbeständigkeit wurde der Andruck zunächst gescheuert (Scheuerprüfgerät Prüfbau Quartant, Scheuerbelastung 48 g/qcm, Scheuergeschwindigkeit 15 cm/s). Gemessen wurde die Intensität der auf das Prüfblatt übertragenen Farbe (Farbdifferenz ΔE nach DIN 6174, Messung mit Hunterlab D 25-2, Hunter).

20

Der Gleitreibungskoeffizient wurde mit einem Friction Peel Tester 225-1 (Thwing-Albert Instruments) bestimmt.

25

Die Bestimmung des Glanzgrads erfolgte mit einem micro-TRI-gloss- μ -Glanzmessgerät (BYK-Gardner GmbH). Die in nachfolgender Tabelle 3 dargestellten Resultate zeigen, dass das erfindungsgemäße Wachs bezüglich Farbdifferenz, und damit Abriebfestigkeit, sowie Glanz und Gleitreibung den Vergleichsbeispielen in keiner Weise nachsteht.

30

Tabelle 3: Wässriger Flexodruck auf Algro Finess Papier 80 g/m²

Probe	Glanz		Gleitreibung	ΔE
	20°	60°		
ohne Wachs	5	38	0,44	4,01
0,5 % Spray 30	5	37	0,16	2,32
0,8 % Spray 30	5	34	0,15	1,96
0,5 % Ceridust 3610	5	36	0,19	2,83
0,8 % Ceridust 3610	5	34	0,18	2,80
0,5 % Mikronisiertes Polyethylen aus Beispiel 7	5	37	0,17	2,78
0,8 % Mikronisiertes Polyethylen aus Beispiel 7	5	35	0,17	2,77

Beispiel 15: Tiefdruckfarbe

- 5 Das Mikronisat wurde in Tiefdruckfarbe mit einem Anteil von 1 % unter intensivem Rühren mit einem Dissolver eindispersiert und nach Standard ausgeprüft. Als Vergleichsbeispiel wurden zwei für die Anwendung typische Mikronisate, das Produkt Spray 30 der Firma Sasol ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$), und Ceridust 3610 der Firma Clariant ($d_{50} = 5,5 \mu\text{m}$), verwendet.

10

Eingesetzt wurde eine Illustrationstiefdruckfarbe vom Typ RR Grav Rot toluolbasierend (Siegwerk Druckfarben AG); zu den Probedrucken auf Tiefdruckpapier (Algro Finess 80 g/m²) wurde eine Tiefdruckmaschine LTG 20, Einlehner Prüfmaschinenbau, verwendet.

15

Gemessen wurden Scheuerbeständigkeit, Gleitreibungskoeffizient und Glanz. Die in nachfolgender Tabelle 4 dargestellten Resultate zeigen, dass das erfindungsgemäße Wachs bezüglich Farbdifferenz und damit Abriebfestigkeit sowie Glanz und Gleitreibung den Vergleichsbeispielen in keiner Weise nachsteht.

Tabelle 4: Tiefdruck

Probe	Glanz		Gleitreibung	ΔE
	20°	60°		
Tiefdruckfarbe - ohne Wachs Halbton	13	62	0,61	14,8
Tiefdruckfarbe - ohne Wachs Vollton	26	80	0,59	13,3
Tiefdruckfarbe - Ceridust 3610 Halbton	10	51	0,19	3,4
Tiefdruckfarbe - Ceridust 3610 Vollton	18	63	0,19	3,3
Tiefdruckfarbe - Mikronisiertes Polyethylen aus Beispiel 7 Halbton	9	51	0,18	3,4
Tiefdruckfarbe - Mikronisiertes Polyethylen aus Beispiel 7 Vollton	18	64	0,16	3,5
Tiefdruckfarbe - Spray 30 Halbton	9	49	0,16	3,2
Tiefdruckfarbe - Spray 30 Vollton	17	60	0,16	3,5

5 Beispiel 16: Offsetdruckfarbe

Das Mikronisat wurde in Offsetdruckfarbe (Novaboard cyan 4 C 86, K+E Druckfarben) mit einem Anteil von 1,5 % und 3 % unter intensivem Rühren mit einem Dissolver eindispersiert und nach Standard ausgeprüft. Als

- 10 Vergleichsbeispiel wurden zwei für die Anwendung typische Mikronisate, das Produkt Spray 30 der Firma Sasol ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$), und Ceridust 3610 der Firma Clariant ($d_{50} = 5,5 \mu\text{m}$), verwendet.

- 15 Es wurde ein Probedruck (Prüfbau-Mehrzweck-Probedruckmaschine System Dr. Dürner) auf Papier des Typs Phoenomatt 115 g/m² (Scheufelen GmbH+Co KG) angefertigt und das Scheuerverhalten auf einem Scheuerprüf-Gerät (Scheuerprüfer Prüfbau Quartant) bei einer Scheuerbelastung von 48 g/cm² und einer Scheuergeschwindigkeit von 15 cm/sec untersucht. Beurteilt wurde die Intensität der auf das Prüfblatt übertragenen Farbe (Farbdifferenz nach DIN 6174, Messung mit Hunterlab D 25-2, Hunter). Die in nachfolgender Tabelle 5

dargestellten Resultate zeigen, dass das erfindungsgemäße Wachs bezüglich Farbdifferenz und damit Abriebfestigkeit, sowie Glanz und Gleitreibung den Vergleichsbeispielen in keiner Weise nachsteht.

5 Tabelle 5: Offsetdruck auf Papier

Probe	Glanz		Gleitreibung	ΔE
	20°	60°		
ohne Wachs	8	46	0,61	10,08
1,5 % Spray 30	8	48	0,44	5,24
3,0 % Spray 30	7	45	0,35	2,26
1,5 % Ceridust 3610	9	52	0,49	4,07
3,0 % Ceridust 3610	9	49	0,37	2,80
1,5 % Mikronisiertes Polyethylen aus Beispiel 7	10	53	0,40	3,73
3,0 % Mikronisiertes Polyethylen aus Beispiel 7	9	50	0,31	2,64

Patentansprüche

1. Polyethylen-Homopolymer mit verbesserter Mahlbarkeit, hergestellt mit einem Metallocen-Katalysatorsystem und gekennzeichnet durch eine
5 Schmelzviskosität gemessen nach DIN 53019 im Bereich von 5 bis < 60 mPa.s bei 140°C und einer Stempelpenetrationshärte gemessen nach DGF M-III 9e von 210 bis 500 bar.
2. Polyethylen-Homopolymer gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch
10 - einen Tropfpunkt von 113 bis 128 °C,
- einen Schmelzpunkt von 100 bis 123°C,
- eine Dichte von 0,93 bis 0,97 g/cm³ bei 25 °C,
- eine Schmelzwärme von 210 bis 270 J/g.
- 15 3. Polyethylen-Homopolymer gemäß Anspruch 1 oder 2 mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $\leq 15 \mu\text{m}$.
4. Polyethylen-Homopolymer gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Gehalt an sauerstoffhaltigen Gruppen und einer
20 daraus resultierenden Säurezahl im Bereich von 0,5 bis 100 mg KOH/g.
5. Wachsmikronisate mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $\leq 15 \mu\text{m}$, enthaltend Polyethylen-Homopolymere die eine Schmelzviskosität von 5 bis < 60 mPa.s bei 140 °C aufweisen.
25
6. Verwendung von Polyethylen-Homopolymeren oder Wachsmikronisaten nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5 als Additivkomponente für Druckfarben.
- 30 7. Verwendung von Polyethylen-Homopolymeren oder Wachsmikronisaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Additivkomponente für Lacke.

8. Verwendung von Polyethylen-Homopolymeren oder Wachsmikronisaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente von Schmelzklebmassen.
- 5 9. Verwendung von Polyethylen-Homopolymeren oder Wachsmikronisaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente von Fototonern.
- 10 10. Verwendung von Polyethylen-Homopolymeren oder Wachsmikronisaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente von Pigment-Masterbatches.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/059265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D11/12 C08L91/06 C09D7/12 C08F110/02 C08F4/6592
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C09D C08L
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 605 013 A1 (CLARIANT GMBH [DE]) 14 December 2005 (2005-12-14) example 2	1-3
X	US 2008/064805 A1 (UOSAKI HIROTAKA [JP] ET AL) 13 March 2008 (2008-03-13) Polyethylene wax 1; page 23; table 1	1
X	WO 01/64799 A1 (CLARIANT GMBH [DE]; SCHMALZL MANFRED [DE]; SLUITER GABRIELE [DE]) 7 September 2001 (2001-09-07) claims page 1, line 11-16;	5-10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 22 July 2016	Date of mailing of the international search report 01/08/2016
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Thomas, Dominik
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/059265

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/027958 A1 (HANWHA CHEMICAL CORP [KR]; KO SEUNG WOO [KR]; JEONG DONG WOOK [KR]) 28 February 2013 (2013-02-28) example 9	1-3
A	----- EP 2 065 411 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 3 June 2009 (2009-06-03) -----	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/059265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1605013	A1	14-12-2005	EP 1605013 A1 14-12-2005
			ES 2296002 T3 16-04-2008
			JP 2005325361 A 24-11-2005
			US 2005256245 A1 17-11-2005

US 2008064805	A1	13-03-2008	NONE

WO 0164799	A1	07-09-2001	CN 1406267 A 26-03-2003
			EP 1272575 A1 08-01-2003
			ES 2256205 T3 16-07-2006
			JP 2003525339 A 26-08-2003
			US 2006009542 A1 12-01-2006
			WO 0164799 A1 07-09-2001

WO 2013027958	A1	28-02-2013	CN 103890016 A 25-06-2014
			EP 2748210 A1 02-07-2014
			JP 2014524505 A 22-09-2014
			KR 20130023096 A 07-03-2013
			TW 201309742 A 01-03-2013
			US 2015361191 A1 17-12-2015
			WO 2013027958 A1 28-02-2013

EP 2065411	A1	03-06-2009	DE 102007056533 A1 28-05-2009
			EP 2065411 A1 03-06-2009
			ES 2378112 T3 09-04-2012
			JP 2009127053 A 11-06-2009
			US 2009137437 A1 28-05-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09D11/12 C08L91/06 C09D7/12 C08F110/02 C08F4/6592
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08F C09D C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 605 013 A1 (CLARIANT GMBH [DE]) 14. Dezember 2005 (2005-12-14) Beispiel 2	1-3
X	----- US 2008/064805 A1 (UOSAKI HIROTAKE [JP] ET AL) 13. März 2008 (2008-03-13) Polyethylene wax 1; Seite 23; Tabelle 1	1
X	----- WO 01/64799 A1 (CLARIANT GMBH [DE]; SCHMALZL MANFRED [DE]; SLUITER GABRIELE [DE]) 7. September 2001 (2001-09-07) Ansprüche page 1, line 11-16; ----- -/--	5-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/08/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomas, Dominik

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/027958 A1 (HANWHA CHEMICAL CORP [KR]; KO SEUNG WOO [KR]; JEONG DONG WOOK [KR]) 28. Februar 2013 (2013-02-28) Beispiel 9	1-3
A	----- EP 2 065 411 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 3. Juni 2009 (2009-06-03) -----	4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/059265

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1605013	A1	14-12-2005	EP 1605013 A1 14-12-2005
			ES 2296002 T3 16-04-2008
			JP 2005325361 A 24-11-2005
			US 2005256245 A1 17-11-2005

US 2008064805	A1	13-03-2008	KEINE

WO 0164799	A1	07-09-2001	CN 1406267 A 26-03-2003
			EP 1272575 A1 08-01-2003
			ES 2256205 T3 16-07-2006
			JP 2003525339 A 26-08-2003
			US 2006009542 A1 12-01-2006
			WO 0164799 A1 07-09-2001

WO 2013027958	A1	28-02-2013	CN 103890016 A 25-06-2014
			EP 2748210 A1 02-07-2014
			JP 2014524505 A 22-09-2014
			KR 20130023096 A 07-03-2013
			TW 201309742 A 01-03-2013
			US 2015361191 A1 17-12-2015
			WO 2013027958 A1 28-02-2013

EP 2065411	A1	03-06-2009	DE 102007056533 A1 28-05-2009
			EP 2065411 A1 03-06-2009
			ES 2378112 T3 09-04-2012
			JP 2009127053 A 11-06-2009
			US 2009137437 A1 28-05-2009
