

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 977**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2008 E 08778726 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2212369**

54 Título: **Resina de poliéster y tóner que la incluye**

30 Prioridad:

**21.11.2007 KR 20070119212**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**15.04.2013**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (50.0%)  
310 Pangyo-ro Bundang-gu  
Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-400, KR**

72 Inventor/es:

**YOO, YOUNG-MAN;  
ROH, JAE-KYOUNG;  
LEE, KYE-YUNE y  
LEE, TAE-WOONG**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 400 977 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Resina de poliéster y tóner que la incluye

**Campo Técnico**

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente coreana N° 10-2007-119212 presentada el 21 de noviembre de 2007, cuyo contenido completo se incorpora en este documento como referencia. Esta invención se refiere a una resina de poliéster y un tóner que la incluye y, más particularmente, a un tóner para un proceso de formación de imágenes electrofotográficas o un proceso de impresión electrostática, y una resina de poliéster, que está incluida en el tóner como aglutinante.

**Técnica antecedente**

10 Generalmente, un proceso de formación de imágenes electrofotográficas o un proceso de impresión electrostática incluye las etapas de (1) formar una imagen electroconductora (es decir, una imagen latente) o una imagen cargada de forma electrostática correspondiente a una imagen registrada en la superficie de un medio de registro electrostático, por ejemplo, un tambor OPC (Fotoconductor Orgánico), (2) revelar la imagen latente con un tóner  
15 y (4) fijar la imagen transferida al material de registro con un rodillo de termocompresión. El proceso de formación de imágenes tal como el proceso de formación de imágenes electrofotográficas o el proceso de impresión electrostática tiene ventajas en que puede obtener un material impreso o fotocopiado con una alta velocidad, la imagen formada en un material de registro es estable, y un dispositivo de formación de imágenes es fácil de manipular. Por lo tanto, el proceso de formación de imágenes se ha usado ampliamente en los campos de fotocopiadoras e impresoras.

20 El tóner para el proceso de revelado puede clasificarse en un tóner de un componente, un tóner de dos componentes, etc. El tóner de dos componentes incluye una resina aglutinante, un agente colorante, un agente de control de electrificación, diversos aditivos, y sustancias magnéticas para revelar la imagen latente formada en un tambor y transferir la imagen revelada. En general, el tóner se produce en forma de partículas fundiendo, amasando y dispersando los componentes del tóner y, a continuación, pulverizando finamente y clasificando los componentes amasados. La resina aglutinante, que es uno de los componentes principales de la composición de tóner, debe tener  
25 propiedades deseables en dispersión del agente colorante, y en una propiedad de fijación, una propiedad de prevención del efecto offset, una estabilidad en almacenamiento, y una propiedad eléctrica. La resina aglutinante también debe tener una buena transparencia, y producir una imagen clara incluso cuando se usa una pequeña cantidad del agente colorante. Más preferentemente, la resina aglutinante debe tener una amplia gama de expresión de color, mejorar la densidad de la imagen de una imagen fotocopiada o impresa y ser deseable desde el punto de vista medioambiental.

30 Como resina aglutinante, convencionalmente se han usado resina de poliestireno, resina de estireno-acrítica, resina epoxi y resina de poliamida. Recientemente, una resina de poliéster se usa más habitualmente como resina aglutinante debido a su superior propiedad de fijación, buena transparencia y demás. La resina de poliéster para la resina aglutinante generalmente usa bisfenol A o sus derivados como el componente alcohólico de la resina de poliéster. Sin embargo, el bisfenol A no es deseable en un aspecto medioambiental. Por lo tanto, se han llevado a cabo  
35 diversas investigaciones para producir una resina de poliéster que tenga una propiedad de prevención del efecto offset, propiedad de fijación a baja temperatura, propiedad de fusión precisa, propiedad de prevención del bloqueo, propiedad de carga eléctrica, propiedad de pulverización, estabilidad en almacenamiento, transparencia, propiedad de formación de imágenes y demás deseables, sin usar bisfenol A o sus derivados. Por ejemplo, en las patentes coreanas abiertas a inspección pública N° 10-2005-51543 y 10-2005-6232, se describen resinas que no incluyen bisfenol A o sus derivados. Sin embargo, las resinas incluyen una cantidad relativamente grande de grupos éster, que son grupos polares, de modo que las resinas absorben mucha agua en condiciones de alta temperatura y alta humedad. Por lo tanto, en el cartucho de condiciones de alta temperatura y alta humedad, la imagen de impresión inicial sería buena, pero la imagen de impresión se deterioraría a medida que avanza la impresión, dado que el tóner absorbe mucha agua y la propiedad de  
45 carga eléctrica del tóner se deteriora. En las patentes mencionadas anteriormente, para mejorar la propiedad de prevención del efecto offset de un tóner, la resina se reticulaba o coagulaba (es decir, aumentaba el contenido insoluble de la resina en tetrahidrofurano (THF)) usando un componente ácido polivalente y/o componente de alcohol polihídrico. Sin embargo, la parte reticulada o coagulada de la resina de poliéster se degrada fácilmente debido a una elevada tensión de cizalla cuando se extruye y amasa para la producción de un tóner, que deteriora la propiedad de prevención del efecto offset del tóner. Los inconvenientes de la resina de poliéster sin bisfenol A o sus derivados no se han resuelto todavía. En la patente japonesa abierta a inspección pública (kokai) N° HI 1-305485, ácido dibásico de ciclohexano o diol se introduce en la producción de una resina de poliéster para mejorar la propiedad de fijación y la reproducción del tono de color de un tóner. En la patente, se usa ácido ciclohexanodicarboxílico en la cantidad de más del 20% molar y, por lo tanto, la resina de poliéster producida tiene la temperatura de transición vítrea (Tg) de menos de  
55 aproximadamente 58°C, que deteriora la estabilidad en almacenamiento y la propiedad de pulverización de un tóner. Además, en la patente, el deterioro de la propiedad de fijación de un tóner debido a la cantidad del ácido dibásico de ciclohexano o diol en la resina no se tenía en cuenta.

60 En la preparación de una resina de poliéster para tóner, se ha usado un catalizador tal como catalizador a base de germanio, catalizador a base de antimonio y catalizador a base de estaño y demás. Sin embargo, dado que el catalizador debe usarse en gran cantidad debido a una baja actividad catalítica del catalizador, el catalizador no es deseable en un aspecto medioambiental. El catalizador convencional deteriora la transparencia de una resina de poliéster debido a su propiedad de coloración característica (por ejemplo, el catalizador a base de antimonio tiene una propiedad de coloración gris). Por lo tanto, se prueba el catalizador a base de titanio para mejorar la actividad catalítica y la transparencia de una resina de poliéster, y el catalizador a base de titanio incluye titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, titanato de éster acetoacético de etilo, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, co-precipitados de Ti(VSiO<sub>2</sub>, co-precipitados de Ti(VZrO<sub>2</sub> y demás.

## Descripción de la invención

### Problema técnico

5 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una resina de poliéster para tóner, que no incluye bisfenol A o sus derivados como componente alcohólico, y no requiere un catalizador de metal pesado tal como antimonio, estaño, y demás en un proceso de polimerización y, por consiguiente, es deseable desde el punto de vista medioambiental.

10 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un tóner, que pueda producirse de forma económica, y tenga características deseables en propiedad de prevención del efecto offset, estabilidad en almacenamiento, propiedad de fijación en un material de registro electrostático, densidad de la imagen, durabilidad y propiedad a prueba de humedad y, por consiguiente, tenga una estabilidad de la imagen deseable.

### Solución técnica

15 Para conseguir estos objetos, la presente invención proporciona una resina de poliéster que comprende componentes ácidos que incluyen del 70 al 96% molar de componente de ácido dibásico aromático, del 3 al 20% molar de componente de ácido dibásico cicloalifático, y del 1 al 10% molar de componente de ácido trivalente o superior; componentes alcohólicos que incluyen del 10 al 50% molar de componente de diol cicloalifático, del 2 al 20% molar de componente de alcohol trihídrico o superior, y del 30 al 88% molar de componente de diol alifático; y un estabilizante térmico.

### Efectos ventajosos

20 Tal como se ha descrito anteriormente, la resina de poliéster según la presente invención comprende ácido dibásico aromático, 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dimetilo (o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico), ácido trivalente o superior, 1,4-ciclohexanodimetanol, alcohol trihídrico o superior, diol alifático, y un estabilizante térmico, y no requiere bisfenol-A o sus derivados como componente alcohólico y no requiere catalizador de metal pesado tal como estaño, antimonio y demás y, por consiguiente, es deseable desde el punto de vista medioambiental. El tóner preparado con la resina de poliéster según la presente invención puede prepararse de forma económica, y tiene una estabilidad en almacenamiento deseable, un intervalo de temperatura de fijación deseable, una densidad de la imagen deseable y demás.

### Modo para la invención

Una apreciación más completa de la invención, y muchas de las ventajas auxiliares de la misma, se apreciarán mejor en referencia a la siguiente descripción detallada.

30 Una resina de poliéster según la presente invención comprende componentes ácidos y componentes alcohólicos. Los componentes ácidos incluyen el componente de ácido dibásico aromático, el componente de ácido dibásico cicloalifático y el componente de ácido trivalente o superior. El componente de ácido dibásico aromático comprende ácido dibásico aromático, éster alquílico (por ejemplo, metílico, etílico, propílico, y demás) del mismo y anhídrido de ácido del mismo, que se usan convencionalmente en la preparación de una resina de poliéster. Los ejemplos del ácido dibásico aromático incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, sal de sodio del ácido 5-sulfoisofáltico, ácido ftálico, y demás. Los ejemplos del éster alquílico del ácido dibásico aromático incluyen tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dietilo, isoftalato de dietilo, tereftalato de dibutilo, isoftalato de dibutilo, sal de sodio de 5-sulfoisofalato de dimetilo, y demás. El ácido dibásico aromático y el éster alquílico del mismo pueden usarse independientemente o en combinación. El ácido dibásico aromático tiene un anillo de benceno que tiene propiedad de hidrofobia y, de este modo, puede mejorar la propiedad a prueba de humedad de un tóner y aumentar una temperatura de transición vítrea (en lo sucesivo, Tg) de la resina producida, que da como resultado una estabilidad en almacenamiento del tóner mejorada. La cantidad del componente de ácido dibásico aromático es del 70 al 96% molar con respecto al componente ácido total (es decir, la cantidad del componente de ácido dibásico aromático es de 70 a 96 moles en 100 moles de los componentes ácidos totales), preferentemente del 70 al 94% molar y, más preferentemente, del 80 al 90% molar. El componente de ácido tereftálico mejora la dureza de la resina y aumenta una Tg de la resina. Y el componente de ácido isoftálico aumenta una reactividad. Por consiguiente, la relación de ácido tereftálico con respecto a ácido isoftálico puede controlarse según propiedades deseadas de la resina de poliéster.

50 En el componente de ácido dibásico cicloalifático usado en la presente invención, el grupo cicloalifático tiene preferentemente de 5 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del componente de ácido dibásico cicloalifático incluyen ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, éster alquílico (por ejemplo, metílico, etílico, propílico y demás) del mismo, y anhídrido de ácido del mismo, que pueden usarse independientemente o en combinación. Además, uno o más hidrógenos del anillo cíclico del grupo cicloalifático puede sustituirse por un grupo alquilo etc. El componente de ácido dibásico cicloalifático reduce un módulo de almacenamiento (una de las propiedades de viscoelasticidad) de una resina de poliéster a la baja temperatura de por debajo de 140°C y, por consiguiente, un tóner tiene buena propiedad de fijación a baja temperatura. Además, dado que el componente de ácido dibásico cicloalifático tiene una propiedad lipófila, el tóner tiene una buena propiedad a prueba de humedad y, por consiguiente, tiene una buena densidad de la imagen. Además, la estructura del anillo cíclico del grupo cicloalifático mejora una propiedad anti-hidrólisis y una estabilidad térmica de la resina y, por consiguiente, impide la disminución de un peso molecular cuando se prepara un tóner. Por lo tanto, el tóner tiene una buena propiedad de fijación a un amplio intervalo de temperatura. La cantidad del componente de ácido dibásico cicloalifático es del 3 al 20% molar con respecto al componente ácido total y, preferentemente, del 5 al 10% molar. Cuando la cantidad de componente de ácido dibásico cicloalifático es menor que el 3% molar, el tóner puede no tener una buena densidad de la imagen y una buena propiedad de fijación a un amplio intervalo de temperatura y, cuando la cantidad de componente de ácido dibásico cicloalifático es mayor del 20% molar, una Tg de la resina de poliéster disminuye a por debajo de aproximadamente 58°C y, por consiguiente, una estabilidad en almacenamiento del tóner se deteriora.

Los ejemplos del componente ácido trivalente o superior incluyen ácidos policarboxílicos, tales como ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico, ácido 2,5,7-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,4-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,5-hexanotricarboxílico, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, éster alquílico de los mismos, y anhídrido de ácido de los mismos. El componente de ácido carboxílico trivalente o superior puede usarse independientemente o en combinación. El componente de ácido carboxílico trivalente o superior aumenta una Tg de la resina producida y potencia la propiedad de cohesión de la resina y, por consiguiente, el tóner tiene una propiedad de prevención del efecto offset mejorada. Además, el componente de ácido carboxílico trivalente o superior controla un índice de acidez de la resina y mejora una propiedad de carga eléctrica del tóner, de modo que el tóner proporciona una buena densidad de la imagen. La cantidad de ácido polivalente es del 1 al 10% molar y, preferentemente, del 1 al 5% molar con respecto a los componentes ácidos totales. Cuando la cantidad del ácido polivalente es menor del 1% molar, la distribución de peso molecular de la resina de poliéster es estrecha y, por consiguiente, un intervalo de temperatura de fijación del tóner se vuelve estrecho. Cuando la cantidad del ácido polivalente es mayor del 10% molar, es difícil controlar la coagulación de la resina de poliéster cuando se prepara la resina y, por consiguiente, es difícil obtener la resina de poliéster que tiene las propiedades deseadas.

Si fuera necesario, los componentes ácidos para la resina de poliéster según la presente invención incluyen, además, ácido dibásico alifático, éster alquílico del mismo y/o anhídrido de ácido del mismo. El ácido dibásico alifático tiene una estructura lineal o ramificada, y los ejemplos del componente de ácido dibásico alifático incluyen ácido ftálico, ácido sebácico, ácido isodecilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido azelaico, y demás, y éster alquílico de los mismos, y anhídrido de ácido de los mismos. El componente de ácido dibásico alifático controla una propiedad de fijación y una estabilidad en almacenamiento de un tóner y, por consiguiente, debe usarse apropiadamente según las propiedades deseadas de la resina sin deteriorar los efectos ventajosos de la presente invención y, por ejemplo, la cantidad preferible de componente de ácido dibásico alifático es del 0,1 al 10% molar con respecto a los componentes ácidos totales.

Los componentes alcohólicos para la resina de poliéster según la presente invención incluyen el componente de diol cicloalifático, el componente de alcohol trihídrico o superior, y el componente de diol alifático. El componente de diol cicloalifático tiene preferentemente de 5 a 20 átomos de carbono en el grupo cicloalifático del mismo. Los ejemplos del componente de diol cicloalifático incluyen 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, espiroglicol, bisfenol A hidrogenado, aditivo de óxido de etileno de bisfenol A hidrogenado, aditivo de óxido de propileno de bisfenol A hidrogenado, y demás. El componente de diol cicloalifático aumenta un módulo de almacenamiento (una de las propiedades de viscoelasticidad) de la resina de poliéster a alta temperatura de más de 170°C y, por consiguiente, el tóner tiene una propiedad de efecto offset a alta temperatura. Además, dado que el componente de diol cicloalifático tiene propiedad lipófila, el tóner tiene una buena propiedad a prueba de humedad y, por consiguiente, tiene una buena densidad de la imagen. Además, la estructura del anillo cíclico del grupo cicloalifático mejora una propiedad anti-hidrólisis y una estabilidad térmica de la resina de poliéster, y, por consiguiente, impide la disminución del peso molecular de la misma cuando se prepara un tóner. Por lo tanto, el tóner tiene una buena propiedad de fijación a un amplio intervalo de temperatura. La cantidad del componente de diol cicloalifático es del 10 al 50% molar y, preferentemente, del 20 al 40% molar con respecto a los componentes alcohólicos totales. Cuando la cantidad del componente de diol cicloalifático es menor del 10% molar, la resina de poliéster y el tóner pueden incluir humedad en exceso e innecesaria, y la propiedad de viscoelasticidad del tóner se deteriora, y no puede obtenerse una propiedad de efecto offset a alta temperatura del tóner. Cuando la cantidad del componente de diol cicloalifático es mayor del 50% molar, sería necesario mucho tiempo para la polimerización de la resina de poliéster, y es difícil obtener la resina de poliéster que tenga las propiedades deseadas.

Los componentes alcohólicos para la resina de poliéster según la presente invención incluyen, además, el componente de alcohol trihídrico o superior. Los ejemplos del alcohol trihídrico o superior incluyen sorbitol, 1,2,3,6-hexanotetrol, 1,4-sorbitán, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarosa, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentanotriol, glicerol, 2-metilpropanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,3,5-trihidroximetilbenceno y demás. El alcohol trihídrico o superior puede usarse independientemente o en combinación. El componente de alcohol trihídrico o superior aumenta una Tg de la resina, y potencia la propiedad de cohesión de la resina y, por consiguiente, un tóner tiene una estabilidad en almacenamiento mejorada. La cantidad del alcohol trihídrico o superior es del 2 al 20% molar y, preferentemente, del 5 al 15% molar con respecto a los componentes alcohólicos. Cuando la cantidad del alcohol trihídrico o superior es menor del 2% molar, la distribución de peso molecular de la resina es estrecha y, por consiguiente, los intervalos de temperatura de fijación del tóner se vuelven estrechos. Cuando la cantidad del alcohol trihídrico o superior es mayor del 20% molar, es difícil controlar la coagulación de la resina de poliéster cuando se prepara la resina y, por consiguiente, es difícil obtener la resina de poliéster que tiene las propiedades deseadas.

Los componentes alcohólicos para la resina de poliéster según la presente invención incluyen además el componente de diol alifático. El componente de diol alifático tiene una estructura lineal o ramificada. Los ejemplos del componente de diol alifático incluyen 1,2-propanodiol (1,2-propilenglicol), etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol y demás. La cantidad del componente de diol alifático es, preferentemente, del 30 al 88% molar con respecto a los componentes alcohólicos totales.

En la presente invención, los componentes alcohólicos no incluyen un diol aromático que es indeseable en un aspecto medioambiental. Los ejemplos del diol aromático indeseable incluyen derivado de bisfenol A, más específicamente, polioxietileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.2)-polioxietileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxietileno-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2.4)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(3.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxietileno-(3.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxietileno-(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y demás.

La resina de poliéster según la presente invención incluye, además, un estabilizante térmico, más específicamente, un estabilizante de la polimerización, como aditivo. Los ejemplos del estabilizante térmico incluyen ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, mezclas de los mismos y demás, y pueden usarse diversos

estabilizantes térmicos convencionales en la presente invención. La cantidad preferible del estabilizante térmico es de 5 a 1000 ppm, más preferentemente de 10 a 300 ppm con respecto al peso total de la resina. Cuando la cantidad del estabilizante térmico es menor de 5 ppm, la resina de poliéster puede estar reticulada excesivamente y la parte coagulada de la resina de poliéster puede descomponerse durante el proceso de extrusión y amasado para producir un tóner y, por consiguiente, una propiedad de prevención del efecto offset del tóner se deteriora. Cuando la cantidad del estabilizante térmico es mayor de 1000 ppm, es difícil obtener el alto grado de polimerización deseable.

La resina de poliéster según la presente invención puede prepararse mediante el proceso de dos etapas convencional de una reacción de esterificación o transesterificación y una reacción de policondensación. Para producir la resina de poliéster de la presente invención, en primer lugar, los componentes ácidos, los componentes alcohólicos y el estabilizante térmico pueden cargarse en un reactor y calentarse para realizar la reacción de esterificación o transesterificación y, a continuación, se lleva a cabo la reacción de policondensación. Preferentemente, la reacción de esterificación (o transesterificación) y/o la reacción de policondensación pueden llevarse a cabo en presencia del estabilizante térmico. Es preferible que la relación molar de los componentes alcohólicos totales (G) con respecto a los componentes ácidos totales (A) sea de 1,1 a 1,8. Cuando la relación molar (G/A) es menor de 1,1, los componentes ácidos sin reaccionar pueden permanecer en la reacción de polimerización y, por consiguiente, que deteriora la transparencia de la resina. Cuando la relación molar (G/A) es mayor de 1,8, el proceso de polimerización se lleva a cabo demasiado lentamente y, por consiguiente, la productividad de la resina puede reducirse.

La reacción de esterificación o transesterificación puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador a base de titanio convencional, tal como, titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, titanato de éster acetoacético de etilo, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, co-precipitado de  $TiO_2/SiO_2$ , co-precipitado de  $TiO_2/ZrO_2$  y demás. Como catalizador, no es preferible usar un catalizador a base de un metal pesado (por ejemplo, antimonio, estaño), considerando el aspecto medioambiental. La reacción de esterificación o transesterificación puede llevarse a cabo, por ejemplo, en la atmósfera de flujo de nitrógeno a la temperatura de 230 a 260°C, mientras se retira el agua o el alcohol producidos a partir de los reactantes mediante un procedimiento convencional.

Después de la reacción de esterificación o transesterificación, la reacción de policondensación se lleva a cabo para el producto de reacción de la reacción de esterificación o transesterificación. La reacción de policondensación también puede llevarse a cabo mediante condiciones convencionales. Por ejemplo, a la temperatura de 240 a 260°C, preferentemente a la temperatura de menos de 250°C, (a) la primera reacción de policondensación (inicial) se lleva a cabo en unas condiciones de alto vacío y agitación a alta velocidad, a continuación (b) la presión de reacción se ajusta a una presión atmosférica cargando el reactor con nitrógeno, y la reacción se lleva a cabo adicionalmente en las condiciones de agitación a alta velocidad, y (c) finalmente, mientras se mantiene la presión atmosférica, la reacción se lleva a cabo adicionalmente en las condiciones de agitación a baja velocidad para producir una resina de poliéster. En la reacción de policondensación, los subproductos tales como glicol pueden retirarse mediante destilación. En la reacción de policondensación inicial, las condiciones de alto vacío pueden ser iguales a o menores de 100 mmHg, preferentemente iguales a o menores de 30 mmHg. Debido a las condiciones de alto vacío, el subproducto que tiene un bajo punto de ebullición puede retirarse eficazmente del sistema de reacción de policondensación.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina de poliéster según la presente invención es, preferentemente, igual a o mayor de 58°C. Cuando la  $T_g$  es menor de 58°C, la propiedad de pulverización y la estabilidad en almacenamiento del tóner producido pueden deteriorarse. La temperatura de reblandecimiento preferible de la resina de poliéster es de 150 a 210°C y, más preferentemente, de 160 a 180°C. Cuando la temperatura de reblandecimiento es menor de 150°C, la  $T_g$  disminuye y, por consiguiente, la estabilidad en almacenamiento del tóner se deteriora, de modo que las partículas de tóner pueden cohesionarse o agregarse durante el almacenamiento y puede producirse efecto offset a alta temperatura. Cuando la temperatura de reblandecimiento es mayor de 210°C, la propiedad de fijación a baja temperatura del tóner se deteriora, y puede producirse efecto offset. Además, el índice de acidez de la resina de poliéster es, preferentemente, igual a o menor de 30 KOHmg/g y, más preferentemente, de 1 a 30 KOHmg/g y, de la forma más preferente, de 1 a 20 KOHmg/g. Cuando el índice de acidez es mayor de 30 KOHmg/g, la estabilidad en almacenamiento de la resina de poliéster puede deteriorarse durante el amancebamiento y/o el suministro de la resina o en un revelador de una impresora.

La resina de poliéster de la presente invención puede usarse como componente principal de una resina aglutinante para un tóner. Si fuera necesario, la resina de poliéster de la presente invención puede usarse en combinación con otras resinas convencionales tales como resina de estireno o resina estireno-acrítica. La cantidad de la resina aglutinante en el tóner es, preferentemente, del 30 al 95% en peso y, más preferentemente, del 35 al 90% en peso. Cuando la cantidad de la resina aglutinante es menor del 30% en peso, la propiedad de prevención del efecto offset del tóner puede deteriorarse, y cuando la cantidad de la resina aglutinante es mayor del 95% en peso, la estabilidad de electrificación del tóner puede deteriorarse. La resina de poliéster de la presente invención puede usarse con un agente colorante para un tóner. Los ejemplos del agente colorante o un pigmento incluyen negro de humo de gas natural, tintes de nigrosina, negro de humo, negro Sudán SM, amarillo naval, amarillo rápido mineral, rojo ritol, naranja permanente 4R y demás. Además, la resina de poliéster de la presente invención puede usarse con aditivos convencionales para tóner, tales como cera, agente de control de la electrificación, sustancias magnéticas (por ejemplo, polvo magnético) y demás. Los ejemplos de la cera incluyen cera de polietileno, cera de polipropileno, cera de copolímero de etileno-polipropileno y demás. Los ejemplos del agente de control de la electrificación incluyen nigrosina, tinte a base de azina que contiene un grupo alquilo, tinte básico, tinte de monoazo y su complejo metálico, ácido salicílico y su complejo metálico, ácido alquilsalicílico y su complejo metálico, ácido naftoico y su complejo metálico y demás. Los ejemplos del polvo magnético incluyen ferrita, magnetita y demás.

El tóner que incluye la resina de poliéster de la presente invención puede prepararse mediante procedimientos convencionales. Por ejemplo, en primer lugar, la resina de poliéster (una resina aglutinante), un agente colorante y otros aditivos se mezclan y se amasan con una extrusora uniaxial o biaxial o un mezclador a la temperatura que es mayor que la temperatura de reblandecimiento de la resina aglutinante en de 15 a 30°C, y la mezcla amasada se pulveriza para producir partículas de tóner. El tamaño de partícula promedio del tóner es, generalmente, de 5 a 20  $\mu m$  y,

preferentemente, de 7 a 9  $\mu\text{m}$ . Además, es más preferible que la cantidad de las diminutas partículas de tóner que tienen el tamaño de partícula de menos de 5  $\mu\text{m}$  sea menor del 3% en peso en el tóner total.

5 Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se proporcionan para ilustrar la presente invención con más detalle, pero la presente invención no está restringida o limitada por los siguientes ejemplos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, las propiedades físicas se midieron de la siguiente manera.

(1) Temperatura de transición vítrea,  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ): La temperatura de transición vítrea se midió con un calorímetro diferencial de barrido (fabricado por TA Instruments) mientras se inactivaba la muestra fundida y a continuación aumentando la temperatura de la muestra con la velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . La  $T_g$  se determinó a partir del valor medio de las líneas tangentes de una curva endotérmica y un valor inicial.

10 (2) Índice de acidez (KOHmg/g): La resina se disolvió con diclorometano, se enfrió y se valoró con solución de KOH-metanol 0,1 N.

15 (3) Temperatura de reblandecimiento ( $^{\circ}\text{C}$ ): La temperatura de reblandecimiento se determinó con un comprobador de flujo (CFT-500D, fabricado por Shimadzu Laboratories), y es una temperatura en el momento en el que la mitad de una muestra de 1,5 g fluye fuera de una boquilla de  $1,0 \phi \times 10 \text{ mm}$  (de altura) en las condiciones de 10 kgf de carga, y la velocidad de aumento de la temperatura de  $6^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .

20 (4) S/M y  $\tan \sigma$ : Módulo de almacenamiento (S/M), módulo de pérdida (L/M), y tangente de pérdida ( $\tan \sigma$ ,  $\tan \sigma = \text{Módulo de pérdida}/\text{Módulo de almacenamiento}$ ) se midieron con el reómetro Physica Rheometer (fabricado por Physica Co., Ltd. Estados Unidos). Durante las mediciones, se aplicó una fuerza de cizalla con un instrumento de tipo placa paralela de 25 mm con velocidad de cizalla (1/s) de 1 y tensión del 5%, y una resina y un tóner se enfriaron de  $200^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$  con la velocidad de refrigeración de  $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . En las tablas 1 y 2, se describen S/M y  $\tan \sigma$  de una resina y un tóner medidos a baja temperatura ( $130^{\circ}\text{C}$ ) y a alta temperatura ( $175^{\circ}\text{C}$ ), y la unidad de los mismos son Pa.

(5) Propiedad de pulverización: Durante la preparación de un tóner, la laminilla de tóner que extrudió fundida se pulverizó y se clasificó con el molino pulverizador Hosokawa Zet (100AFG, 50ATP, 50ZPS). La cantidad del tóner producido en una hora se evaluó de la siguiente manera.

25  $\odot$ : más de 0,4 kg/h

O: de 0,2 a 0,4 kg/h

X: de 0 a 0,2 kg/h

30 (6) Estabilidad en almacenamiento: 100 g de tóner se colocaron en un frasco de vidrio y el frasco se selló. Después de 48 horas a  $50^{\circ}\text{C}$ , la cohesión del tóner se observó a simple vista. Los grados de cohesión se evaluaron de la siguiente manera.

$\odot$ : Sin cohesión y buena estabilidad en almacenamiento

O: Cohesión insignificante pero buena estabilidad en almacenamiento

X: Cohesión importante y mala estabilidad en almacenamiento

35 (7) Temperatura de fijación mínima y temperatura de efecto offset: Después de recubrir un papel blanco con el tóner producido, el papel se hizo pasar a través de un rodillo térmico recubierto de aceite de silicio con una velocidad de 200 mm/segundo. La temperatura más baja a la que más del 90% del tóner se fijaba se definió como la temperatura de fijación mínima. La mayor temperatura a la cual más del 90% de tóner se fijaba se definió como la temperatura de efecto offset. La temperatura de fijación mínima y la temperatura de efecto offset se midieron con el intervalo de temperatura de 50 a  $230^{\circ}\text{C}$  del rodillo térmico. El intervalo de temperatura entre la temperatura de fijación mínima y la temperatura de efecto offset se definió como el intervalo de temperatura de fijación.

40 (8) Densidad de la imagen del tóner

45 Se imprimieron 5000 imágenes en películas o papeles OHP con una impresora en blanco y negro, que tenía un rodillo térmico recubierto con Teflón y un controlador de la temperatura, y tenía una velocidad de impresión de 40 páginas/minuto. A continuación, los flujos de la imagen y la densidad de la imagen (área sólida) en la  $100^{\text{a}}$ ,  $2.000^{\text{a}}$ , y  $5.000^{\text{a}}$  imagen impresa se midieron con un densitómetro reflectivo Macbeth RD918, y a continuación se evaluaron de la siguiente manera.

$\odot$ : La densidad de la imagen es igual a o mayor de 1,4.

O: La densidad de la imagen es igual a o mayor de 1,2.

X: La densidad de la imagen es menor de 1,2.

50 Las abreviaturas usadas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos son las siguientes.

TPA: Ácido tereftálico

IPA: Ácido isoftálico

DMCD: 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dimetilo o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico

TMA: Ácido trimelítico

EG: Etilenglicol

NPG: Neopentilglicol

PG: 1,2-propilenglicol

5 BPA-EO: Polioxietilen-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

BPA-PO: Polioxipropilen-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

TMP: Trimetilolpropano

GLY: Glicerol

Catalizador: Co-precipitado de dióxido de titanio y dióxido de silicio

10 Estabilizante: Fosfato de trimetilo

[Ejemplos 1 - 5 y Ejemplos comparativos 1 - 14]

A. Preparación de resina de poliéster

15 Reactantes, cuyo tipo y cantidad se muestran en la Tabla 1, se introdujeron en un reactor de 2 l equipado con un aparato de agitación y un condensador de flujo de salida, en el que la relación (G/A) de los componentes alcohólicos totales (G) con respecto a los componentes ácidos totales (A) estaba controlada en de 1,2 a 1,5, y se añadió co-precipitado de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> como catalizador en la cantidad de 200 ppm con respecto a los componentes ácidos. Mientras se aumentaba lentamente la temperatura del reactor a 250°C en atmósfera de flujo de nitrógeno y agua fluyendo hacia fuera (subproducto) desde el reactor, se llevó a cabo la reacción de esterificación. Una vez completada la generación y el flujo saliente de agua, los reactantes se transfirieron a un reactor de policondensación equipado con un aparato de agitación, un condensador de refrigeración, y un sistema de vacío. A continuación, se añadieron 200 ppm del estabilizante térmico (fosfato de trimetilo). Mientras se aumentaba la temperatura del reactor a 250°C y se reducía la presión del reactor a 50 mmHg durante 30 minutos, la reacción se llevó a cabo en un estado de bajo vacío y el exceso de diol se retiró. A continuación, la presión del reactor se redujo lentamente a 0,1 mmHg de estado de alto vacío, y la reacción se llevó a cabo adicionalmente hasta que se obtuvo un par de torsión de agitación predeterminado. A continuación, el vacío se retiró, y se añadió TMA a presión atmosférica, y la reacción se completó después de obtener un índice de acidez deseado. La temperatura de reblandecimiento, la Tg, y el índice de acidez de la resina de poliéster producida se midieron tal como se describe en la Tabla 1.

B. Preparación del tóner

30 50 partes en peso de la resina de poliéster producida, 45 partes en peso de magnetita como material magnético y un agente colorante, 2 partes en peso de complejo metálico azo-colorante como agente de control de la electrificación, y 3 partes en peso de cera de polietileno se mezclaron con un mezclador, y se amasaron en fundido en una extrusora. A continuación, la mezcla extrudida se pulverizó finamente con un molino pulverizador de chorro, y las partículas pulverizadas se clasificaron con un clasificador eólico. A continuación, las partículas se recubrieron con 1 parte en peso de sílice y 0,2 partes en peso de dióxido de titanio para obtener partículas de tóner que tienen el tamaño de partícula promedio en volumen de 8 a 9 μm. La propiedad de pulverización, la estabilidad en almacenamiento, la temperatura de fijación mínima, la temperatura de efecto offset, y la densidad de la imagen del tóner (a la 100<sup>a</sup>, 2.000<sup>a</sup> y 5.000<sup>a</sup> copias) del tóner producido se midieron tal como se describe en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplos					Ejemplos comparativos		
	1	2	3	4	5	1	2	3
TPA (partes en moles)	89	94	70	74	89	50	50	47,5
IPA (partes en moles)	-	-	-	15	-	49	49	47,5
DMCD (partes en moles)	10	5	20	10	10	-	-	-
TMA (partes en moles)	1	1	10	1	1	1	1	5
EG (partes en moles)	30	30	43	40	-	40	40	50
NPG (partes en moles)	30	-	-	40	-	-	-	45
PG (partes en moles)	-	30	25	-	30	-	-	-
BPA-EO (partes en moles)	-	-	-	-	-	20	20	-
BPA-PO (partes en moles)	-	-	-	-	-	30	30	-
CHDM (partes en moles)	30	30	30	10	50	-	-	-
TMP (partes en moles)	-	10	-	-	-	10	10	5
GLY (partes en moles)	10	-	2	10	20	-	-	-
Estabilizador térmico (ppm)	200	20	200	200	1000	200	0	0
G/A	1,2	1,4	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,2
Tiempo de polimerización (minuto)	80	70	50	80	90	90	110	40

ES 2 400 977 T3

Producto de polimerización	Normal							
Tg (°C)	66	62	58	62	64	66	67	62
Indice de acidez (KOH mg/g)	12	10	15	4	2	4	4	12
Temperatura de reblandecimiento de la resina (°C)	184	157	194	177	175	174	196	198
Temperatura de reblandecimiento del tóner (°C)	182	157	190	178	172	161	163	163
S/M de la resina (175°C)	2,0E3	6,0E2	3,5E3	1,8E3	1,0E3	1,7E3	2,4E3	2,3E3
S/M del tóner (175°C)	5,5E3	2,0E3	1,0E4	4,0E3	3,0E3	1,5E3	1,9E3	1,6E3
Diferencia de S/M (175°C)	3,5E3	1,4E4	6,5E3	2,2E3	2,0E3	-2,3E2	-5,0E2	-7,0E2
Tan $\sigma$ de la resina (175°C)	3,60	7,80	1,62	3,50	3,30	1,62	1,42	1,58
Tan $\sigma$ del tóner (175°C)	1,80	3,60	1,15	2,20	1,90	2,12	2,17	2,16
Diferencia de tan $\sigma$ (175°C)	-1,80	-4,20	-0,47	-1,30	-1,40	0,50	0,75	0,58
S/M de la resina (130°C)	3,5E4	9,0E3	4,5E4	3,3E4	1,8E4	1,0E4	1,6E4	1,0E4
SIM del tóner (130°C)	3,8E4	9,2E3	5,0E4	3,5E4	2,5E4	2,4E4	2,6E4	2,4E4
Diferencia de S/M (130°C)	3,0E3	2,0E2	5,0E3	2,0E3	7,0E3	1,4E4	1,0E4	1,4E4
Tan $\sigma$ de la resina (130°C)	1,92	2,50	1,12	1,35	1,45	1,71	1,40	1,59
Tan $\sigma$ del tóner (130°C)	1,75	2,51	0,93	1,20	1,32	1,41	1,18	1,35
Diferencia de tan $\sigma$ (130°C)	-0,17	0,01	-0,19	-0,15	-0,13	-0,30	-0,22	-0,24

ES 2 400 977 T3

Propiedad de pulverización	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Estabilidad en almacenamiento	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○
Temperatura de fijación mínima (°C)	140	130	150	130	130	150	150	140
Temperatura de efecto offset (°C)	220	180	230	200	210	180	190	180
Intervalo de temperatura de fijación (°C)	80	50	80	70	80	30	40	40
Densidad de la imagen (a las 100 copias)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○
Densidad de la imagen (a las 2000 copias)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○
Densidad de la imagen (a las 5000 copias)	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	X

ES 2 400 977 T3

[Tabla 2]

	Ejemplos comparativos										
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TPA (partes en moles)	74	74	74	89	69	49	50	89	89	74	73
IPA (partes en moles)	25	25	25	-	-	-	50	-	-	25	-
DMCD (partes en moles)	-	-	-	10	30	50	-	10	10	-	25
TMA (partes en moles)	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	2
EG (partes en moles)	45	45	45	45	45	45	15	45	60	15	45
NPG (partes en moles)	20	20	-	25	25	25	60	-	-	-	25
PG (partes en moles)	20	-	-	25	25	25	-	-	-	-	-
CHDM (partes en moles)	10	30	50	-	-	-	25	30	30	80	25
TMP (partes en moles)	5	5	5	5	5	5	1	25	10	5	5
Estabilizador térmico (ppm)	100	300	200	200	200	300	200	200	1500	200	200
G/A	1,8	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,5	1,2	1,5	1,2	1,2
Tiempo de polimerización (minuto)	110	90	120	80	70	90	120	20	280	240	80
Producto de polimerización	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Coagulación	Normal	Normal	Normal
Tg (°C)	71	72	73	63	53	43	65	66	50	59	57
Indice de acidez (KOH mg/g)	12	9	11	4	8	9	< 1	-	5	15	35

ES 2 400 977 T3

Temperatura de reblandecimiento de la resina (°C)	171	173	195	176	194	160	189	234	132	140	172
Temperatura de reblandecimiento del tóner (°C)	170	172	197	171	190	156	-	-	131	142	176
S/M de la resina (175°C)	7,1E2	1,6E3	3,7E3	2,2E3	7,0E3	7,5E2	1,4E3	-	4,3E0	9,8E0	2,4E3
S/M del tóner (175°C)	2,9E3	3,8E3	1,3E4	2,6E3	7,2E3	9,1E2	-	-	98E0	1,2E1	3,8E3
Diferencia de S/M (175°C)	2,2E3	2,2E3	8,8E3	4,0E2	1,8E2	1,6E2	-	-	5,5E0	2,3E0	1,4E3
Tan $\sigma$ de la resina (175°C)	5,67	4,57	1,98	1,62	0,95	1,15	9,6	-	1000	202	2,96
Tan $\sigma$ del tóner (175°C)	2,31	2,50	1,53	1,64	1,16	2,19	-	-	202	89	2,13
Diferencia de tan $\sigma$ (175°C)	-3,36	-2,07	-0,45	0,02	0,21	1,04	-	-	-798	-112	-0,83
S/M de la resina (130°C)	2,3E4	4,4E4	4,9E4	3,3E4	2,6E4	5,7E3	9,7E4	-	4,4E2	2,0E3	2,8E4
S/M del tóner (130°C)	5,1E4	6,6E4	1,4E5	4,1E4	3,0E 4	7,8E3	-	-	8,8E2	2,5E3	3,8E4
Diferencia de S/M (130°C)	2,8E4	2,2E4	9,1E4	8,0E3	4,0E3	2,1E3	-	-	4,4E2	5,0E2	1,0E4
Tan $\sigma$ de la resina (130°C)	1,83	1,69	1,24	1,26	1,04	1,38	1,38	-	20	3,76	1,55
Tan $\sigma$ del tóner (130°C)	1,44	1,39	0,90	1,17	1,07	1,71	-	-	15	3,20	1,35
Diferencia de	-0,3	-0,3	-0,3	-0,0	0,03	0,33	-	-	-5	-0,56	-0,20
tan $\sigma$ (130°C)	9	0	4	9							
Propiedad de pulverización	○	○	○	○	X	X	X	-	⊙	○	○
Estabilidad en almacenamiento	⊙	⊙	⊙	⊙	X	X	-	-	X	⊙	X

Temperatura de fijación mínima (°C)	150	160	180	130	130	120	-	-	-	120	150
Temperatura de efecto offset (°C)	200	210	230	180	200	170	-	-	-	140	220
Intervalo de temperatura de fijación (°C)	50	50	50	50	70	50	-	-	-	20	70
Densidad de la imagen (a las 100 copias)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	-	-	X	○	⊙
Densidad de la imagen (a las 2000 copias)	⊙	⊙	⊙	⊙	○	X	-	-	X	X	○
Densidad de la imagen (a las 5000 copias)	⊙	⊙	⊙	⊙	X	X	-	-	X	X	○

5 Tal como se muestra en la Tabla 1, en los Ejemplos 1 a 5 (del 1 al 10% molar de ácido policarboxílico trivalente o superior y del 3 al 20% molar de DMCD con respecto a los componentes ácidos totales; del 10 al 50% molar de CHDM y del 2 al 20% molar de alcohol trihidrico o superior con respecto a los componentes alcohólicos totales), se produjeron productos de polimerización deseables con reactividad deseable (tiempos de polimerización). Las resinas de poliéster de los Ejemplos 1 a 5 tenían alta Tg y, por consiguiente, buenas estabilidades en almacenamiento. Además, las resinas de poliéster de los Ejemplos 1 a 5 tenían buena propiedad de pulverización debido al intervalo de peso molecular aumentado que es el resultado del ácido policarboxílico trivalente o superior o alcohol polihídrico. Además, las diferencias de temperatura de reblandecimiento entre las resinas y los tóneros eran menores de 10°C. Dado que la disminución de la temperatura de reblandecimiento en la preparación de un tóner era insignificante, la temperatura de efecto offset se formó a un intervalo de temperatura elevado. Particularmente, cuando se prepara un tóner a alta temperatura de 175°C, el módulo de almacenamiento (S/M) del tóner aumenta en comparación con el de la resina, y la diferencia de la tangente de pérdida (tan  $\sigma$ ) del tóner y la resina disminuye a menos de -0,4. En las resinas de poliéster de los Ejemplos, diol alifático (CHDM) y de 5 a 1000 ppm del estabilizante térmico se introducen, lo que mejora la propiedad anti-hidrólisis y una estabilidad térmica de la resina. Por lo tanto, cuando se prepara un tóner en una amasadora con una potente fuerza de cizalla y mucho calor, puede impedirse la disminución del peso molecular de la resina de poliéster. Además, el aditivo inorgánico en la resina aumenta la propiedad elástica del tóner. Debido a estas características, la temperatura de efecto offset del tóner se formó a un intervalo de temperatura alta. Además, cuando se prepara un tóner a baja temperatura de 130°C, el módulo de almacenamiento (S/M) del tóner aumenta de forma relativamente ligera en comparación con el de la resina, y la diferencia de tangente de pérdida (tan  $\sigma$ ) del tóner y la resina no es relativamente pequeña, más específicamente, mayor de -0,2. Por lo tanto, a baja temperatura, el aumento de elasticidad del tóner debido a la adición de aditivos inorgánicos se suprimió y, por consiguiente, el tóner tenía una propiedad de fijación a baja temperatura deseable. Esto podría ser el resultado de la introducción de ácido dibásico alicíclico (DMCD) como segmento blando en lugar de TPA, IPA, y TMA como segmento duro como el componente ácido de la resina de poliéster. Además, DMCD y CHDM que tienen propiedad lipófila mejoran la propiedad anti-humedad de un tóner y, por consiguiente, el tóner tenía buena densidad de la imagen en un uso o almacenamiento a largo plazo. Además, cuando se prepara un tóner con la resina que tiene una temperatura de reblandecimiento de 150 a 210°C, una Tg de más de 58°C, y un índice de acidez de 2 a 30 KOHmg/g, el tóner tenía una buena estabilidad en almacenamiento, un intervalo de temperatura de fijación deseable, y una densidad de la imagen deseable.

30 Generalmente, un tóner debe tener alta viscosidad y baja elasticidad a baja temperatura para tener una buena propiedad de fijación a baja temperatura. Y un tóner debe tener baja viscosidad y alta elasticidad a alta temperatura para tener una buena propiedad de efecto offset a alta temperatura. Cuando se prepara un tóner con una resina, el módulo de pérdida (L/M) aumenta uniformemente tanto a alta temperatura como a baja temperatura. Sin embargo, el módulo de almacenamiento (S/M) cambia de forma diferente a alta temperatura y a baja temperatura según las propiedades de la resina. La resina de poliéster de la presente invención incluye CHDM y DMCD. Por lo tanto, a baja temperatura, el aumento del módulo de almacenamiento (S/M) del tóner, concretamente la disminución de tan  $\sigma$  es pequeña y, por consiguiente, puede obtenerse la propiedad de fijación a baja temperatura deseable. Por el contrario, a alta temperatura, el aumento del módulo de almacenamiento (S/M) del tóner, concretamente la disminución de tan  $\sigma$  es grande y, por consiguiente, puede obtenerse la propiedad de efecto offset a alta temperatura deseable.

40 Tal como se muestra en los Ejemplos comparativos 1 y 2, cuando se usó diol aromático (derivados de bisfenol-A), pueden obtenerse una buena propiedad de pulverización, una buena estabilidad en almacenamiento, y una buena densidad de la imagen. Tal como se muestra en el Ejemplo comparativo 3, cuando solamente se usaba diol alifático

5 (EG, NPG, TMP) sin introducir DMCD, CHDM, y bisfenol-A o derivados del mismo que tienen propiedad lipófila, puede obtenerse una buena propiedad de pulverización de un tóner, pero la resina incluye una cantidad relativamente grande del grupo éster y, por consiguiente, el tóner absorbe mucha humedad en condiciones de alta temperatura y humedad, y es difícil mantener una buena densidad de la imagen en uso a largo plazo. En el tóner de los Ejemplos comparativos 1 a 3, la diferencia de la temperatura de reblandecimiento entre la resina y el tóner era mayor de 10°C. Concretamente, cuando se prepara un tóner, la temperatura de reblandecimiento disminuye y, por consiguiente, la temperatura de efecto offset no se formaba en el intervalo de alta temperatura. Particularmente, tal como se muestra en los Ejemplos 2 y 3, cuando el estabilizante térmico no se usaba, la temperatura de reblandecimiento disminuye en mayor medida debido a la descomposición térmica durante la preparación de un tóner. Además, cuando se prepara un tóner a alta temperatura de 175°C, el módulo de almacenamiento (S/M) del tóner disminuye en comparación con el de la resina, y la diferencia de tangente de pérdida ( $\tan \sigma$ ) del tóner y la resina es mayor de -0,5. Por lo tanto, cuando se prepara un tóner en una 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65  
 70  
 75  
 80  
 85  
 90  
 95  
 100  
 105  
 110  
 115  
 120  
 125  
 130  
 135  
 140  
 145  
 150  
 155  
 160  
 165  
 170  
 175  
 180  
 185  
 190  
 195  
 200  
 205  
 210  
 215  
 220  
 225  
 230  
 235  
 240  
 245  
 250  
 255  
 260  
 265  
 270  
 275  
 280  
 285  
 290  
 295  
 300  
 305  
 310  
 315  
 320  
 325  
 330  
 335  
 340  
 345  
 350  
 355  
 360  
 365  
 370  
 375  
 380  
 385  
 390  
 395  
 400  
 405  
 410  
 415  
 420  
 425  
 430  
 435  
 440  
 445  
 450  
 455  
 460  
 465  
 470  
 475  
 480  
 485  
 490  
 495  
 500  
 505  
 510  
 515  
 520  
 525  
 530  
 535  
 540  
 545  
 550  
 555  
 560  
 565  
 570  
 575  
 580  
 585  
 590  
 595  
 600  
 605  
 610  
 615  
 620  
 625  
 630  
 635  
 640  
 645  
 650  
 655  
 660  
 665  
 670  
 675  
 680  
 685  
 690  
 695  
 700  
 705  
 710  
 715  
 720  
 725  
 730  
 735  
 740  
 745  
 750  
 755  
 760  
 765  
 770  
 775  
 780  
 785  
 790  
 795  
 800  
 805  
 810  
 815  
 820  
 825  
 830  
 835  
 840  
 845  
 850  
 855  
 860  
 865  
 870  
 875  
 880  
 885  
 890  
 895  
 900  
 905  
 910  
 915  
 920  
 925  
 930  
 935  
 940  
 945  
 950  
 955  
 960  
 965  
 970  
 975  
 980  
 985  
 990  
 995  
 1000  
 1005  
 1010  
 1015  
 1020  
 1025  
 1030  
 1035  
 1040  
 1045  
 1050  
 1055  
 1060  
 1065  
 1070  
 1075  
 1080  
 1085  
 1090  
 1095  
 1100  
 1105  
 1110  
 1115  
 1120  
 1125  
 1130  
 1135  
 1140  
 1145  
 1150  
 1155  
 1160  
 1165  
 1170  
 1175  
 1180  
 1185  
 1190  
 1195  
 1200  
 1205  
 1210  
 1215  
 1220  
 1225  
 1230  
 1235  
 1240  
 1245  
 1250  
 1255  
 1260  
 1265  
 1270  
 1275  
 1280  
 1285  
 1290  
 1295  
 1300  
 1305  
 1310  
 1315  
 1320  
 1325  
 1330  
 1335  
 1340  
 1345  
 1350  
 1355  
 1360  
 1365  
 1370  
 1375  
 1380  
 1385  
 1390  
 1395  
 1400  
 1405  
 1410  
 1415  
 1420  
 1425  
 1430  
 1435  
 1440  
 1445  
 1450  
 1455  
 1460  
 1465  
 1470  
 1475  
 1480  
 1485  
 1490  
 1495  
 1500  
 1505  
 1510  
 1515  
 1520  
 1525  
 1530  
 1535  
 1540  
 1545  
 1550  
 1555  
 1560  
 1565  
 1570  
 1575  
 1580  
 1585  
 1590  
 1595  
 1600  
 1605  
 1610  
 1615  
 1620  
 1625  
 1630  
 1635  
 1640  
 1645  
 1650  
 1655  
 1660  
 1665  
 1670  
 1675  
 1680  
 1685  
 1690  
 1695  
 1700  
 1705  
 1710  
 1715  
 1720  
 1725  
 1730  
 1735  
 1740  
 1745  
 1750  
 1755  
 1760  
 1765  
 1770  
 1775  
 1780  
 1785  
 1790  
 1795  
 1800  
 1805  
 1810  
 1815  
 1820  
 1825  
 1830  
 1835  
 1840  
 1845  
 1850  
 1855  
 1860  
 1865  
 1870  
 1875  
 1880  
 1885  
 1890  
 1895  
 1900  
 1905  
 1910  
 1915  
 1920  
 1925  
 1930  
 1935  
 1940  
 1945  
 1950  
 1955  
 1960  
 1965  
 1970  
 1975  
 1980  
 1985  
 1990  
 1995  
 2000  
 2005  
 2010  
 2015  
 2020  
 2025  
 2030  
 2035  
 2040  
 2045  
 2050  
 2055  
 2060  
 2065  
 2070  
 2075  
 2080  
 2085  
 2090  
 2095  
 2100  
 2105  
 2110  
 2115  
 2120  
 2125  
 2130  
 2135  
 2140  
 2145  
 2150  
 2155  
 2160  
 2165  
 2170  
 2175  
 2180  
 2185  
 2190  
 2195  
 2200  
 2205  
 2210  
 2215  
 2220  
 2225  
 2230  
 2235  
 2240  
 2245  
 2250  
 2255  
 2260  
 2265  
 2270  
 2275  
 2280  
 2285  
 2290  
 2295  
 2300  
 2305  
 2310  
 2315  
 2320  
 2325  
 2330  
 2335  
 2340  
 2345  
 2350  
 2355  
 2360  
 2365  
 2370  
 2375  
 2380  
 2385  
 2390  
 2395  
 2400  
 2405  
 2410  
 2415  
 2420  
 2425  
 2430  
 2435  
 2440  
 2445  
 2450  
 2455  
 2460  
 2465  
 2470  
 2475  
 2480  
 2485  
 2490  
 2495  
 2500  
 2505  
 2510  
 2515  
 2520  
 2525  
 2530  
 2535  
 2540  
 2545  
 2550  
 2555  
 2560  
 2565  
 2570  
 2575  
 2580  
 2585  
 2590  
 2595  
 2600  
 2605  
 2610  
 2615  
 2620  
 2625  
 2630  
 2635  
 2640  
 2645  
 2650  
 2655  
 2660  
 2665  
 2670  
 2675  
 2680  
 2685  
 2690  
 2695  
 2700  
 2705  
 2710  
 2715  
 2720  
 2725  
 2730  
 2735  
 2740  
 2745  
 2750  
 2755  
 2760  
 2765  
 2770  
 2775  
 2780  
 2785  
 2790  
 2795  
 2800  
 2805  
 2810  
 2815  
 2820  
 2825  
 2830  
 2835  
 2840  
 2845  
 2850  
 2855  
 2860  
 2865  
 2870  
 2875  
 2880  
 2885  
 2890  
 2895  
 2900  
 2905  
 2910  
 2915  
 2920  
 2925  
 2930  
 2935  
 2940  
 2945  
 2950  
 2955  
 2960  
 2965  
 2970  
 2975  
 2980  
 2985  
 2990  
 2995  
 3000  
 3005  
 3010  
 3015  
 3020  
 3025  
 3030  
 3035  
 3040  
 3045  
 3050  
 3055  
 3060  
 3065  
 3070  
 3075  
 3080  
 3085  
 3090  
 3095  
 3100  
 3105  
 3110  
 3115  
 3120  
 3125  
 3130  
 3135  
 3140  
 3145  
 3150  
 3155  
 3160  
 3165  
 3170  
 3175  
 3180  
 3185  
 3190  
 3195  
 3200  
 3205  
 3210  
 3215  
 3220  
 3225  
 3230  
 3235  
 3240  
 3245  
 3250  
 3255  
 3260  
 3265  
 3270  
 3275  
 3280  
 3285  
 3290  
 3295  
 3300  
 3305  
 3310  
 3315  
 3320  
 3325  
 3330  
 3335  
 3340  
 3345  
 3350  
 3355  
 3360  
 3365  
 3370  
 3375  
 3380  
 3385  
 3390  
 3395  
 3400  
 3405  
 3410  
 3415  
 3420  
 3425  
 3430  
 3435  
 3440  
 3445  
 3450  
 3455  
 3460  
 3465  
 3470  
 3475  
 3480  
 3485  
 3490  
 3495  
 3500  
 3505  
 3510  
 3515  
 3520  
 3525  
 3530  
 3535  
 3540  
 3545  
 3550  
 3555  
 3560  
 3565  
 3570  
 3575  
 3580  
 3585  
 3590  
 3595  
 3600  
 3605  
 3610  
 3615  
 3620  
 3625  
 3630  
 3635  
 3640  
 3645  
 3650  
 3655  
 3660  
 3665  
 3670  
 3675  
 3680  
 3685  
 3690  
 3695  
 3700  
 3705  
 3710  
 3715  
 3720  
 3725  
 3730  
 3735  
 3740  
 3745  
 3750  
 3755  
 3760  
 3765  
 3770  
 3775  
 3780  
 3785  
 3790  
 3795  
 3800  
 3805  
 3810  
 3815  
 3820  
 3825  
 3830  
 3835  
 3840  
 3845  
 3850  
 3855  
 3860  
 3865  
 3870  
 3875  
 3880  
 3885  
 3890  
 3895  
 3900  
 3905  
 3910  
 3915  
 3920  
 3925  
 3930  
 3935  
 3940  
 3945  
 3950  
 3955  
 3960  
 3965  
 3970  
 3975  
 3980  
 3985  
 3990  
 3995  
 4000  
 4005  
 4010  
 4015  
 4020  
 4025  
 4030  
 4035  
 4040  
 4045  
 4050  
 4055  
 4060  
 4065  
 4070  
 4075  
 4080  
 4085  
 4090  
 4095  
 4100  
 4105  
 4110  
 4115  
 4120  
 4125  
 4130  
 4135  
 4140  
 4145  
 4150  
 4155  
 4160  
 4165  
 4170  
 4175  
 4180  
 4185  
 4190  
 4195  
 4200  
 4205  
 4210  
 4215  
 4220  
 4225  
 4230  
 4235  
 4240  
 4245  
 4250  
 4255  
 4260  
 4265  
 4270  
 4275  
 4280  
 4285  
 4290  
 4295  
 4300  
 4305  
 4310  
 4315  
 4320  
 4325  
 4330  
 4335  
 4340  
 4345  
 4350  
 4355  
 4360  
 4365  
 4370  
 4375  
 4380  
 4385  
 4390  
 4395  
 4400  
 4405  
 4410  
 4415  
 4420  
 4425  
 4430  
 4435  
 4440  
 4445  
 4450  
 4455  
 4460  
 4465  
 4470  
 4475  
 4480  
 4485  
 4490  
 4495  
 4500  
 4505  
 4510  
 4515  
 4520  
 4525  
 4530  
 4535  
 4540  
 4545  
 4550  
 4555  
 4560  
 4565  
 4570  
 4575  
 4580  
 4585  
 4590  
 4595  
 4600  
 4605  
 4610  
 4615  
 4620  
 4625  
 4630  
 4635  
 4640  
 4645  
 4650  
 4655  
 4660  
 4665  
 4670  
 4675  
 4680  
 4685  
 4690  
 4695  
 4700  
 4705  
 4710  
 4715  
 4720  
 4725  
 4730  
 4735  
 4740  
 4745  
 4750  
 4755  
 4760  
 4765  
 4770  
 4775  
 4780  
 4785  
 4790  
 4795  
 4800  
 4805  
 4810  
 4815  
 4820  
 4825  
 4830  
 4835  
 4840  
 4845  
 4850  
 4855  
 4860  
 4865  
 4870  
 4875  
 4880  
 4885  
 4890  
 4895  
 4900  
 4905  
 4910  
 4915  
 4920  
 4925  
 4930  
 4935  
 4940  
 4945  
 4950  
 4955  
 4960  
 4965  
 4970  
 4975  
 4980  
 4985  
 4990  
 4995  
 5000  
 5005  
 5010  
 5015  
 5020  
 5025  
 5030  
 5035  
 5040  
 5045  
 5050  
 5055  
 5060  
 5065  
 5070  
 5075  
 5080  
 5085  
 5090  
 5095  
 5100  
 5105  
 5110  
 5115  
 5120  
 5125  
 5130  
 5135  
 5140  
 5145  
 5150  
 5155  
 5160  
 5165  
 5170  
 5175  
 5180  
 5185  
 5190  
 5195  
 5200  
 5205  
 5210  
 5215  
 5220  
 5225  
 5230  
 5235  
 5240  
 5245  
 5250  
 5255  
 5260  
 5265  
 5270  
 5275  
 5280  
 5285  
 5290  
 5295  
 5300  
 5305  
 5310  
 5315  
 5320  
 5325  
 5330  
 5335  
 5340  
 5345  
 5350  
 5355  
 5360  
 5365  
 5370  
 5375  
 5380  
 5385  
 5390  
 5395  
 5400  
 5405  
 5410  
 5415  
 5420  
 5425  
 5430  
 5435  
 5440  
 5445  
 5450  
 5455  
 5460  
 5465  
 5470  
 5475  
 5480  
 5485  
 5490  
 5495  
 5500  
 5505  
 5510  
 5515  
 5520  
 5525  
 5530  
 5535  
 5540  
 5545  
 5550  
 5555  
 5560  
 5565  
 5570  
 5575  
 5580  
 5585  
 5590  
 5595  
 5600  
 5605  
 5610  
 5615  
 5620  
 5625  
 5630  
 5635  
 5640  
 5645  
 5650  
 5655  
 5660  
 5665  
 5670  
 5675  
 5680  
 5685  
 5690  
 5695  
 5700  
 5705  
 5710  
 5715  
 5720  
 5725  
 5730  
 5735  
 5740  
 5745  
 5750  
 5755  
 5760  
 5765  
 5770  
 5775  
 5780  
 5785  
 5790  
 5795  
 5800  
 5805  
 5810  
 5815  
 5820  
 5825  
 5830  
 5835  
 5840  
 5845  
 5850  
 5855  
 5860  
 5865  
 5870  
 5875  
 5880  
 5885  
 5890  
 5895  
 5900  
 5905  
 5910  
 5915  
 5920  
 5925  
 5930  
 5935  
 5940  
 5945  
 5950  
 5955  
 5960  
 5965  
 5970  
 5975  
 5980  
 5985  
 5990  
 5995  
 6000  
 6005  
 6010  
 6015  
 6020  
 6025  
 6030  
 6035  
 6040  
 6045  
 6050  
 6055  
 6060  
 6065  
 6070  
 6075  
 6080  
 6085  
 6090  
 6095  
 6100  
 6105  
 6110  
 6115  
 6120  
 6125  
 6130  
 6135  
 6140  
 6145  
 6150  
 6155  
 6160  
 6165  
 6170  
 6175  
 6180  
 6185  
 6190  
 6195  
 6200  
 6205  
 6210  
 6215  
 6220  
 6225  
 6230  
 6235  
 6240  
 6245  
 6250  
 6255  
 6260  
 6265  
 6270  
 6275  
 6280  
 6285  
 6290  
 6295  
 6300  
 6305  
 6310  
 6315  
 6320  
 6325  
 6330  
 6335  
 6340  
 6345  
 6350  
 6355  
 6360  
 6365  
 6370  
 6375  
 6380  
 6385  
 6390  
 6395  
 6400  
 6405  
 6410  
 6415  
 6420  
 6425  
 6430  
 6435  
 6440  
 6445  
 6450  
 6455  
 6460  
 6465  
 6470  
 6475  
 6480  
 6485  
 6490  
 6495  
 6500  
 6505  
 6510  
 6515  
 6520  
 6525  
 6530  
 6535  
 6540  
 6545  
 6550  
 6555  
 6560  
 6565  
 6570  
 6575  
 6580  
 6585  
 6590  
 6595  
 6600  
 6605  
 6610  
 6615  
 6620  
 6625  
 6630  
 6635  
 6640  
 6645  
 6650  
 6655  
 6660  
 6665  
 6670  
 6675  
 6680  
 6685  
 6690  
 6695  
 6700  
 6705  
 6710  
 6715  
 6720  
 6725  
 6730  
 6735  
 6740  
 6745  
 6750  
 6755  
 6760  
 6765  
 6770  
 6775

**REIVINDICACIONES**

1. Una resina de poliéster que comprende:
  - 5 componentes ácidos que incluyen del 70 al 96% molar de componente de ácido dibásico aromático, del 3 al 20% molar de componente de ácido dibásico cicloalifático y del 1 al 10% molar de componente de ácido trivalente o superior;
  - componentes alcohólicos que incluyen del 10 al 50% molar de componente de diol cicloalifático, del 2 al 20% molar de componente de alcohol trihidrico o superior, y del 30 al 88% molar de componente de diol alifático; y
  - un estabilizante térmico.
- 10 2. La resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que la cantidad del estabilizante térmico es de 5 a 1000 ppm con respecto al peso total de la resina de poliéster.
3. La resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que los componentes ácidos incluyen, además, un componente de ácido dibásico alifático del 0,1 al 10% molar con respecto a los componentes ácidos totales.
4. La resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que el estabilizante térmico se selecciona entre el grupo constituido por ácido fosfórico, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo y mezcla de los mismos.
- 15 5. La resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que una temperatura de reblandecimiento de la resina de poliéster es de 150 a 210°C, un índice de acidez de la resina de poliéster es de 1 a 30 KOHmg/g, y una Tg de la resina de poliéster es mayor de 58°C.
6. Un tóner que comprende la resina de poliéster de la reivindicación 1.
7. Un procedimiento para preparar una resina de poliéster que comprende las etapas de:
  - 20 (a) llevar a cabo una reacción de esterificación o transesterificación con componentes ácidos que incluyen del 70 al 96% molar de componente de ácido dibásico aromático, del 3 al 20% molar de componente de ácido dibásico cicloalifático y del 1 al 10% molar de componente de ácido trivalente o superior; y componentes alcohólicos que incluyen del 10 al 50% molar de componente de diol cicloalifático, del 2 al 20% molar de componente de alcohol trihidrico o superior y del 30 al 88% molar de componente de diol alifático en presencia de un catalizador a base de titanio; y
  - 25 (b) llevar a cabo una reacción de policondensación para el producto de reacción de la reacción de esterificación o transesterificación,

en el que la reacción de esterificación o transesterificación y/o la reacción de policondensación se lleva o se llevan a cabo en presencia de un estabilizante térmico.