

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 383**

51 Int. Cl.:

C08G 63/127 (2006.01)

C08G 63/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2008 E 08778727 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2212370**

54 Título: **Resina de poliéster y toner que incluye la misma**

30 Prioridad:

21.11.2007 KR 20070119229

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

03.05.2013

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
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 2 402 383 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 toner que incluye la misma.

CAMPO TÉCNICO

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente Coreana N° 10-2007-119229 presentada el 21 de noviembre de 2007, cuyo contenido completo se incorpora al presente documento como referencia. Esta invención se refiere a una resina de poliéster y a un tóner que incluye la misma, y más particularmente, a un tóner para un proceso de formado de imagen o un proceso de impresión electrostática, y a una resina de poliéster, que está incluida en el tóner como ligante e incluye poliol de poliolefina y cera con un bajo punto de fusión.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

10 Generalmente, un proceso de formado de imagen o un proceso de impresión electrostática incluye las etapas de (1) formar una imagen electroconductora (es decir, una imagen latente) o una imagen cargada electrostáticamente correspondiente a una imagen registrada en la superficie de un medio de registro electrostático, por ejemplo, un tambor de un OPC (fotoconductor orgánico), (2) desarrollar la imagen latente con un tóner cargado, (3) transferir la imagen del tóner desarrollada sobre un material de registro, tal como un papel o una película registrable, y (4) fijar la imagen transferida sobre el material de registro con un rodillo termocompresor. El proceso de formado de imagen tal como el
15 proceso electrofotográfico de formado de imagen o el proceso de impresión electrostática tiene las ventajas de que puede obtenerse con elevada velocidad un material impreso o copiado, la imagen formada sobre un material de registro es estable, y el dispositivo formador de imagen es fácil de manipular. Por lo tanto, el proceso de formado de imagen se ha usado ampliamente en los campos de copadoras e impresoras.

20 El tóner para el proceso de desarrollo puede clasificarse en un tóner monocomponente, un tóner bicomponente, etc. El tóner bicomponente incluye una resina ligante, un agente colorante, un agente de control de la electrificación, diversos aditivos y sustancias magnéticas para desarrollar la imagen latente formada sobre un tambor y transferir la imagen desarrollada. En general, el tóner se produce en forma de partículas mediante fusión, amasado y dispersión de los componentes del tóner, y después pulverizando finamente y clasificando los componentes amasados.
25 La resina ligante, que es uno de los componentes principales de la composición del tóner, debería tener unas propiedades deseables para dispersar el agente colorante y una propiedad de fijación, una propiedad para evitar la desviación, una estabilidad de almacenamiento y una propiedad eléctrica. La resina ligante también debería tener una buena transparencia y producir una imagen clara incluso cuando se use una pequeña cantidad de agente colorante. Adicionalmente preferiblemente, la resina ligante debería tener un amplio abanico de expresión del color, mejorar la
30 densidad de imagen de una imagen copiada o impresa y ser medioambientalmente deseable.

Como resina ligante se ha usado convencionalmente resina de poliestireno, resina de estireno-acrítica, resina epoxi y resina de poliamida. Recientemente, se usa más habitualmente una resina de poliéster como resina ligante debido a su superior propiedad de fijación, buena transparencia y similares. También, generalmente se añade cera al tóner para mejorar la propiedad de impedir la desviación del tóner. Sin embargo, la compatibilidad entre el acero y la resina de poliéster no es buena, y la cera puede no estar uniformemente mezclada con la resina de poliéster en el tóner. Para resolver este problema, la Patente Coreana Abierta a Consulta por el Público N° 10-2004-0010752 da a conocer una resina de poliéster polimerizada en presencia de cera de carnauba que consiste en éster alifático, ácido alifático y alcohol. Sin embargo, en este caso, la cera puede ser deteriorada, carbonizada o termodegradada durante la reacción de polimerización de la resina, y el olor de la cera puede inducir efectos negativos durante la polimerización de la resina,
35 la producción del tóner o un proceso de impresión. También, la Patente Coreana Abierta a Consulta por el Público N° 10-2005-0085116 da a conocer una resina en la que se dispersó una cera con grupos sustituyentes, y una resina de poliéster reaccionada con una cera con grupos sustituyentes. Sin embargo, en este caso, la dispersibilidad de la cera no es satisfactoria, o la cera reaccionada no ejecuta completamente su efecto liberador durante el proceso de fijación del tóner. También, en la Patente de EE.UU. N° 7.226.984, se mejora la propiedad de fijación de un tóner introduciendo una poliolefina modificada con carboxilo o polialcadieno terminado en hidroxilo en la estructura de la resina de poliéster.

Mientras tanto, en la preparación de una resina de poliéster para un tóner, se ha usado un catalizador tal como un catalizador basado en germanio, un catalizador basado en antimonio y un catalizador basado en estaño y similares. Sin embargo, como el catalizador debería usarse en grandes cantidades debido a la baja capacidad 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 característica propiedad colorante (por ejemplo, el catalizador basado en antimonio tiene una propiedad colorante gris). Por lo tanto, se intenta que el catalizador basado en titanio mejore la actividad catalítica y la transparencia de una resina de poliéster, y el catalizador basado en titanio incluye titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, éster de titanato de etilacetoacético, titanato de isostearilo, dióxido de titanio, coprecipitados de TiO_2/SiO_2 , coprecipitados de TiO_2/ZrO_2 , y similares.
55

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMA TÉCNICO

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una resina de poliéster que tenga una deseable compatibilidad con cera, y un tóner que incluye la misma.

60 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un tóner que tenga unas características deseables de estabilidad de almacenamiento, intervalo de temperatura de fijación y densidad de imagen, y en el que pueda dispersarse uniformemente la cera.

SOLUCIÓN TÉCNICA

Con objeto de conseguir estos objetos, la presente invención proporciona una composición de resina de poliéster según se define en la reivindicación 1.

5 La presente invención también proporciona un procedimiento para preparar una composición de resina de poliéster según se define en la reivindicación 4.

EFECTOS VENTAJOSOS

10 La resina de poliéster según la presente invención incluye poliol de poliolefina, que tiene un bajo peso molecular y trabaja como compatibilizador de la cera como componente alcohólico, y la cera con un bajo punto de fusión se dispersa en la resina durante la polimerización de la resina. Por lo tanto, la resina de poliéster según la presente invención tiene una compatibilidad deseable con la cera. El tóner producido con la resina de poliéster tiene unas características deseables de estabilidad de almacenamiento, intervalo de temperatura de fijación y densidad de imagen, y la cera puede dispersarse uniformemente en el tóner.

MODO PARA LA INVENCION

15 Una apreciación más completa de la invención, y muchas de las características relacionadas con la misma, se apreciarán mejor mediante referencia a la siguiente descripción detallada.

20 La resina de poliéster según la presente invención comprende componentes ácidos y componentes alcohólicos. Los componentes ácidos incluyen componentes ácidos dibásicos aromáticos y un ácido trivalente o superior, y si fuera necesario, pueden incluir adicionalmente un componente ácido dibásico cicloalifático y un componente ácido dibásico alifático. El componente ácido dibásico aromático comprende un ácido dibásico aromático, un alquiléster (por ejemplo, metilo, etilo, propilo y similares) de los mismos, y un anhídrido ácido de los mismos, que se usan convencionalmente en preparación de una resina de poliéster. Algunos ejemplos del ácido dibásico aromático incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 5-sulfoisoftálico sal sódica, ácido ftálico, y similares. Algunos ejemplos del alquiléster del ácido dibásico aromático incluyen tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dietilo, isoftalato de dietilo, tereftalato de dibutilo, isoftalato de dibutilo, 5-sulfoisoftalato de dimetilo sal sódica, y similares. El ácido dibásico aromático y el alquiléster del mismo pueden usarse independientemente o en combinación. El ácido dibásico aromático tiene un anillo de benceno con propiedad hidrófoba, y por lo tanto puede mejorar la propiedad antihumedad de un tóner y aumentar la temperatura de transición vítrea (en lo sucesivo, Tg) de la resina producida, que da como resultado una mejora en la estabilidad de almacenamiento del tóner.

30 En el componente ácido dibásico cicloalifático usado en la presente invención, el grupo cicloalifático tiene preferiblemente entre 5 y 20 átomos de carbono. Algunos ejemplos del componente ácido dibásico cicloalifático incluyen ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexano dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, alquiléster (por ejemplo, metilo, etilo, propilo y similares) de los mismos, y el anhídrido de ácido de los mismos, que pueden usarse independientemente o en combinación. También, uno o más hidrógenos del anillo cíclico del grupo cicloalifático pueden estar sustituidos con un grupo alquilo, etc. El componente ácido dibásico cicloalifático disminuye la viscosidad de fusión de la resina de poliéster a baja temperatura, por debajo de 130°C y aumenta la viscosidad de fusión de la resina de poliéster a alta temperatura, por encima de 170°C, y consecuentemente el tóner tiene un intervalo de fijación amplio. También, dado que el componente ácido dibásico cicloalifático tiene una propiedad lipófila, el tóner tiene una buena propiedad antihumedad, y consecuentemente, tiene una buena densidad de imagen. También, la estructura del anillo cíclico del grupo cicloalifático mejora una propiedad antihidrólisis y una estabilidad térmica de la resina, y consecuentemente evita la disminución del peso molecular cuando se prepara un tóner. Por lo tanto, el tóner tiene una buena propiedad de fijación en un intervalo amplio de temperatura.

45 Algunos ejemplos del componente ácido trivalente o superior incluyen ácidos policarboxílicos, tales como ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido 1,2,4-ciclohexano tricarboxílico, ácido 2,5,7-naftaleno tricarboxílico, ácido 1,2,4-naftaleno tricarboxílico, ácido 1,2,5-hexano tricarboxílico, ácido 1,2,7,8-octano tetracarboxílico, alquiléster de los mismos y anhídridos de ácido de los mismos. El componente ácido carboxílico trivalente o superior puede usarse independientemente o en combinación. El componente ácido carboxílico trivalente o superior aumenta una Tg de la resina producida y mejora la propiedad de cohesión de la resina, y consecuentemente, el tóner tiene una propiedad mejorada para evitar la desviación.

50 Si fuera necesario, los componentes ácidos de la resina de poliéster según la presente invención incluyen adicionalmente un ácido dibásico alifático, un alquiléster de los mismos y/o un anhídrido de ácido de los mismos. El ácido dibásico alifático tiene una estructura lineal o ramificada de entre 2 y 20 átomos de carbono, y algunos ejemplos del componente ácido dibásico alifático incluyen ácido ftálico, ácido sebáico, ácido isodecil succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adipico, ácido azelaico, y similares, y alquilésteres de los mismos tales como monometil éster de los mismos, monoetil éster de los mismos, y dimetil o dietil éster de los mismos, y anhídridos de ácido de los mismos.

55 Los componentes alcohólicos para la resina de poliéster según la presente invención incluyen componentes de diol que incluyen diol alifático, diol aromático o diol cicloalifático, y un componente alcohólico trihídrico o superior. Algunos ejemplos del diol alifático incluyen un diol lineal o ramificado de 2 a 10 átomos de carbono, tales como 1,2-propanodiol (1,2-propilenglicol), etilenglicol, dietilenglicol, neopentil glicol, 1,4-butanodiol, y similares. Algunos ejemplos del componente diol cicloalifático incluyen 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, espiroglicol, bisfenol A hidrogenado, aditivo de óxido de etileno de bisfenol A hidrogenado, aditivo de óxido de propileno de bisfenol A hidrogenado, y similares. El componente diol cicloalifático tiene preferiblemente entre 5 y 20 átomos de carbono en el grupo cicloalifático del mismo.

60 Algunos ejemplos del alcohol trihídrico o superior incluyen sorbitol, 1,2,3,6-hexanotetrol, 1,4-sorbitano,

5

pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarosa, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentanotriol, glicerol, 2-metilpropanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, trimetiloetano, trimetilopropano, 1,3,5-trihidroximetilbenceno, y similares. El alcohol trihidrico o superior puede usarse independientemente o en combinación. El alcohol componente alcohol trihidrico o superior aumenta una Tg de la resina, y mejora la propiedad de cohesión de la resina, y consecuentemente, el tóner tiene una estabilidad de almacenamiento mejorada.

10

15

El diol aromático, uno de los componentes alcohólicos de la resina de poliéster de la presente invención, aumenta la Tg de la resina, mejora la estabilidad de almacenamiento y la propiedad de fijación a baja y/o alta temperatura del tóner. Los ejemplos preferibles del diol aromático incluyen derivado de bisfenol A, por ejemplo, polioxietilen-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropilen-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropilen-(2.2)-polioxietilen-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxietilen-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropilen-(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropilen-(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropilen-(2.4)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropilen-(3.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxietilen-(3,0)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxietilen-(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, y similares. Los dioles aromáticos pueden usarse solos o en combinación. En más del 85% en peso del diol aromático derivado de bisfenol A, es preferible que el número de moles de óxido de etileno y/o de óxido de propileno añadidos al derivado de bisfenol A sea de 2. En menos del 0,2% en peso del diol aromático derivado de bisfenol A, es preferible que el número de moles de óxido de etileno y/o de óxido de propileno añadidos al derivado de bisfenol A sea de 1.

20

25

En la resina de poliéster según la presente invención, las cantidades de los componentes ácidos y de los componentes alcohólicos pueden controlarse apropiadamente según las propiedades requeridas de la resina ligante. Particularmente, con respecto al total de componentes ácidos, la cantidad del componente ácido dibásico aromático es de 60 a 99,5 moles %, y preferiblemente de 80 a 97,5 moles %, y la cantidad del componente ácido trivalente o superior es de 0,5 a 20 moles %, y preferiblemente de 1 a 10 moles %. Cuando el componente ácido dibásico cicloalifático se usa como el componente ácido para la resina de poliéster, la cantidad del componente ácido dibásico cicloalifático es de 0 a 20 moles % y preferiblemente de 1 a 10 moles % con respecto a los componentes ácidos totales. Cuando el componente ácido dibásico alifático se usa como el componente ácido para la resina de poliéster, la cantidad del ácido dibásico alifático es de 1 a 10 moles % con respecto a los componentes ácidos totales.

30

35

Además, con respecto a los componentes alcohólicos totales excepto el poliol de poliolefina, la cantidad del componente diol alifático, aromático o cicloalifático es de 80 a 99 moles %, la cantidad del componente alcohólico trihidrico o superior es de 1 a 20 moles %. Preferiblemente, con respecto a los componentes alcohólicos totales excepto el poliol de poliolefina, la cantidad del diol alifático es de 0 a 99 moles %, más preferiblemente de 9 a 97 moles %, y la cantidad del diol aromático es de 0 a 90 moles %, más preferiblemente de 1 a 80 moles %, y la cantidad del diol cicloalifático es de 0 a 50 moles %, más preferiblemente de 1 a 30 moles %. Cuando las cantidades de los componentes ácidos y de los componentes alcohólicos no están en los intervalos, la resina de poliéster producida pueden no tener las propiedades requeridas como ligante para un tóner.

40

45

La resina de poliéster de la presente invención comprende adicionalmente poliol de poliolefina en la estructura de la misma, como un compatibilizador de la cera para mejorar la dispersibilidad de la cera.

Preferiblemente, el número del peso molecular medio del poliol de poliolefina es de 1.800 a 2.500, y el valor de hidroxilo del poliol de poliolefina es de 40 a 55 mg de KOH/g. Más preferiblemente, el poliol de poliolefina puede ser poliol de polibutadieno hidrogenado. La cantidad del poliol de poliolefina de bajo peso molecular es del 0,1 al 2,0% en peso, y preferiblemente del 0,3 al 1,0% en peso con respecto a la resina de poliéster total, incluyendo el componente de cera. Cuando la cantidad del poliol de poliolefina es menor del intervalo mencionado anteriormente o el número del peso molecular medio del mismo es menor que el intervalo mencionado anteriormente, es difícil mejorar la dispersibilidad de la cera. Por otro lado, cuando la cantidad del poliol de poliolefina es mayor que el intervalo mencionado anteriormente o el número del peso molecular medio es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, la Tg de la resina puede disminuir, y consecuentemente, puede deteriorarse la estabilidad de almacenamiento y la propiedad de pulverización del tóner. Cuando el valor de hidroxilo (mg de KOH/g) del poliol de poliolefina es menor que el intervalo mencionado anteriormente, el peso molecular del poliol de poliolefina puede aumentar excesivamente. Por otro lado, cuando el valor de hidroxilo es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, el peso molecular del poliol de poliolefina puede disminuir excesivamente.

50

55

60

65

La resina de poliéster de la presente invención comprende adicionalmente cera en la resina para mejorar la propiedad de fijación y la propiedad de prevención de desviación del tóner. La cantidad de cera es preferiblemente del 0,5 al 15% en peso con respecto al total de la resina de poliéster, incluyendo la cera. Cuando la cantidad de cera es menor del intervalo mencionado anteriormente, la propiedad de fijación a baja temperatura y la propiedad de prevención de desviación del tóner pueden degradarse. Por otro lado, cuando la cantidad es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, la cera puede no dispersarse adecuadamente en la resina, y consecuentemente, es difícil obtener una imagen deseable en el tóner. El punto de fusión (temperatura) de la cera debería ser bajo, y específicamente, está entre 80 y 110°C. Cuando la temperatura de fusión es menor de 80°C, la dispersibilidad de la cera puede ser indeseable, y cuando la temperatura de fusión es mayor de 110°C, la propiedad de fijación y la propiedad de prevención de desviación del tóner puede no mejorar lo suficiente. En la resina de poliéster, la cera se dispersa preferiblemente para que tenga un diámetro igual o inferior a 2 μm , y más preferiblemente, igual o inferior a 1 μm . Por ejemplo, el diámetro del componente de cera puede ser de 0,01 a 1 μm . Cuando el diámetro del componente de cera dispersado es mayor de 2 μm , la propiedad de electrificación y la estabilidad de almacenamiento del tóner pueden graduarse, y consecuentemente, es difícil obtener una buena imagen en el tóner. La cera con el punto de fusión de 80 a 110°C puede usarse en la presente invención sin limitación. La cera puede ser cera sintética y/o cera natural. Algunos ejemplos de cera sintética incluyen cera de poliolefina tal como cera de polietileno y cera de polipropileno. Algunos ejemplos de cera natural incluyen cera de carnauba, cera de éster de tipo montan, cera de abeja y/o cera de arroz, y similares.

La resina de poliéster según la presente invención puede prepararse mediante un proceso convencional en dos etapas de (a) una esterificación o una reacción de intercambio de éster, y (b) una reacción de policondensación

mientras se mezcla el componente de cera. Para producir la resina de poliéster de la presente invención, en primer lugar pueden cargarse los componentes ácidos y los componentes alcohólicos incluyendo el poliol de poliolefina en un reactor y calentar para realizar la reacción de esterificación o de intercambio de éster. Es preferible que la proporción molar de los componentes alcohólicos totales (G) con respecto a los componentes ácidos totales (A) sea de 1,05 a 2,0. Cuando la proporción molar (G/A) es menor de 1,05, los componentes ácidos que no han reaccionado pueden permanecer en la reacción de polimerización, y consecuentemente, deteriora la transparencia de la resina. Cuando la proporción molar (G/A) es mayor de 2,0, el proceso de polimerización se realiza demasiado lentamente, y consecuentemente, la productividad de la resina puede disminuir.

La reacción de esterificación o de intercambio de éster puede realizarse en presencia de un catalizador convencional basado en titanio, tal como, titanato de tetraetil, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, éster de titanato de etilacetoacético, titanato de isostearilo, dióxido de titanio, coprecipitados de TiO_2/SiO_2 , coprecipitados de TiO_2/ZrO_2 , y similares. Como catalizador se prefiere no usar un catalizador basado en un metal pesado (por ejemplo, antimonio, estaño) considerando el aspecto medioambiental. Si fuera necesario, puede usarse un estabilizante convencional. La reacción de esterificación o de intercambio de éster puede llevarse a cabo, por ejemplo, bajo una atmósfera de flujo de nitrógeno a una temperatura de 230 a 260°C mientras se elimina el agua o el alcohol producidos por los reactivos mediante un procedimiento convencional.

Después de la reacción de esterificación o de intercambio de éster, se lleva a cabo la reacción de policondensación para el producto de la reacción de esterificación o de intercambio de éster. La reacción de policondensación también puede llevarse a cabo mediante condiciones convencionales. Por ejemplo, a la temperatura de 240 a 260°C, preferiblemente a la temperatura de menos de 250°C y en presencia de un catalizador basado en titanio, (a) la primera reacción (inicial) de policondensación se realiza a alto vacío y en una condición de elevada velocidad de agitación, después (b) se ajusta la presión de reacción a presión atmosférica cargando el reactor con nitrógeno, y la reacción prosigue en la condición de elevada velocidad de agitación, y (c) finalmente, mientras se mantiene la presión atmosférica, la reacción prosigue en una condición de baja agitación para producir una resina de poliéster. En la reacción de policondensación, pueden eliminarse los subproductos tales como glicol mediante destilación. En la reacción de policondensación inicial, la condición de alto vacío puede ser igual o inferior a 100 mm de Hg, preferiblemente igual o inferior a 30 mm de Hg. Debido a la condición de alto vacío, el subproducto con un bajo punto de ebullición puede eliminarse eficazmente del sistema de la reacción de policondensación. La reacción de policondensación se realiza en presencia de la cera para producir la resina de poliéster de la presente invención. Preferiblemente, la cera se añade en la etapa final de la reacción de policondensación. Más preferiblemente, la cera se añade y se mezcla a los entre 10 minutos y 1 hora antes de que se complete la reacción de policondensación.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina de poliéster según la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 55 a 75°C. Cuando la T_g es menor de 55°C, la propiedad de pulverización y la estabilidad de almacenamiento del tóner producido pueden deteriorarse. Cuando la T_g es mayor de 75°C, la propiedad de fijación a baja temperatura del tóner puede deteriorarse, y puede ser difícil obtener una imagen deseable en el tóner. La temperatura de reblandecimiento preferible de la resina de poliéster es de 120 a 200°C, y más preferiblemente de 140 a 180°C. Cuando la temperatura de reblandecimiento es menor de 120°C, la T_g disminuye, y consecuentemente, la estabilidad de almacenamiento del tóner se deteriora, por lo que las partículas del tóner pueden cohesionar o agregarse durante el almacenamiento y puede producirse una desviación a elevada temperatura. Cuando la temperatura de reblandecimiento es mayor de 200°C, la propiedad de fijación a baja temperatura del tóner se deteriora, y puede producirse una desviación. También, el valor ácido de la resina de poliéster es preferiblemente igual o menor de 30 mg de KOH/g, y más preferiblemente, de 1 a 30 mg de KOH/g, y muy preferiblemente, de 1 a 20 mg de KOH/g. Cuando el valor ácido es mayor de 30 mg de KOH/g, la estabilidad de almacenamiento de la resina de poliéster puede deteriorarse durante el almacenamiento y/o el suministro de la resina o en el revelador de una impresora. Preferiblemente, la cantidad de gel en la resina de poliéster es del 2 al 30% en peso con respecto a la resina de poliéster total. Cuando la cantidad de gel es menor del 2% en peso, la propiedad de prevención de la desviación del tóner puede deteriorarse. Cuando la cantidad de gel es mayor del 30% en peso, la propiedad de fijación a baja temperatura del tóner puede deteriorarse, y consecuentemente, es difícil obtener una imagen deseable en el tóner.

La resina de poliéster de la presente invención puede usarse como componente principal de una resina ligante para un tóner. Si fuera necesario, la resina de poliéster de la presente invención puede usarse junto con otras resinas convencionales tales como resina de estireno o resina estireno-acrítica. La cantidad de resina ligante en el tóner es preferiblemente del 30 al 95% en peso, y más preferiblemente del 35 al 90% en peso. Cuando la cantidad de resina ligante es menor del 30% en peso, la propiedad de prevención de la desviación del tóner puede deteriorarse, y cuando la cantidad de resina ligante 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. Algunos ejemplos de agente colorante o pigmento incluyen negro de carbón, colorantes de nigrosina, negro de humo, negro de Sudán SM, amarillo naval, amarillo rápido mineral, rojo rítol, naranja permanente 4R, y similares. También, la resina de poliéster de la presente invención puede usarse con aditivos convencionales para tóner, tales como cera convencional, agente de control de electrificación, sustancias magnéticas (por ejemplo, polvo magnético), y similares. Algunos ejemplos del agente de control de electrificación incluyen nigrosina, colorante basado en azina que contiene grupo alquilo, colorante básico, colorante monoazo y su complejo metálico, ácido salicílico y su complejo metálico, ácido alquilsalicílico y su complejo metálico, ácido naftoico y su complejo metálico, y similares. Algunos ejemplos del polvo magnético incluyen ferrita, magnetita, y similares.

El tóner que incluyen la resina de poliéster de la presente invención puede prepararse mediante procedimientos convencionales. Por ejemplo, en primer lugar, se mezclan y amasan la resina de poliéster (una resina ligante), un agente colorante y otros aditivos, con una extrusionadora uniaxial o biaxial o una mezcladora a una temperatura que sea mayor que la temperatura de reblandecimiento de la resina ligante en entre 15 y 30°C, y la mezcla amasada se pulveriza para producir las partículas del tóner. El tamaño medio de partícula del tóner es generalmente de 5 a 20 μm , y preferiblemente de 7 a 9 μm . También, es más preferible que la cantidad de diminutas partículas del tóner con un tamaño de partícula de menos de 5 μm sea menos del 3% en peso del total del tóner.

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se proporcionan para ilustrar con más detalle la presente invención, 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 como sigue.

- 5 (1) Temperatura de Transición Vítreo, T_g (°C): la temperatura de transición a vidrio se midió mediante un calorímetro diferencial de barrido (fabricado por TA Instruments) mientras se enfriaba la muestra fundida y después se aumentaba la temperatura de la muestra 10°C/minuto. La T_g se determinó a partir del valor intermedio de las líneas tangentes de una curva endotérmica y una línea basal.
- 10 (2) Temperatura de Reblandecimiento (°C): la temperatura de reblandecimiento se determinó con un medidor de flujo (CFT-500D, fabricado por Shimadzu Laboratories), y es la temperatura en el momento en el que la mitad de los 1,5 g de muestra fluye fuera de una boquilla de 1,0 ϕ x 10 mm (alto) en unas condiciones de 10 kgf de carga, y la temperatura aumenta a una tasa de 6°C/minuto.
- (3) Valor Ácido (mg de KOH/g): la resina se disolvió en diclorometano, se enfrió y se valoró con una disolución 0,1 N de KOH-metanol.
- 15 (4) Cantidad de Gel (% en peso): la cantidad de gel representa la cantidad de resina (% en peso) que no se ha disuelto en tetrahidrofurano (THF) sobre la resina total (100% en peso). Esta prueba mide la densidad de reticulación de la resina de poliéster. Específicamente, se añaden 0,1 g de la resina de poliéster (medidos con una precisión de 0,001 g) en 100 ml de THF, se agitan y se disuelven durante 2 horas, y después se sedimentan durante 22 horas. La disolución se filtra con un filtro de acero inoxidable de 200 de luz de malla, y después se calcula la cantidad de resina remanente en porcentaje.
- 20 (5) estabilidad de almacenamiento: se ponen 100 g de tóner en un frasco de vidrio y se precinta el frasco. Después de 48 horas a 50°C se observa la cohesión del tóner a simple vista. Los grados de cohesión se evalúan como sigue.
- ⊙: no hay cohesión y hay una buena estabilidad de almacenamiento
- O: cohesión mínima pero buena estabilidad de almacenamiento
- 25 X: elevada cohesión y mala estabilidad de almacenamiento
- (6) Temperatura Mínima de Fijación y Temperatura de Desviación: después de cubrir un papel blanco con el tóner producido, el papel se hace pasar a través de un rodillo caliente recubierto con aceite de silicio con una velocidad de 200 mm/segundo. La mínima temperatura del rodillo caliente a la que se fija más del 90% del tóner se define como la temperatura mínima de fijación. La mayor temperatura del rodillo caliente a la que se fija más del 90% del tóner se define como la temperatura de desviación. La temperatura mínima de fijación y la temperatura de desviación se miden en el intervalo de temperatura de 50 a 230°C del rodillo caliente. El intervalo de temperatura entre la temperatura de fijación y la temperatura de desviación se define como el intervalo de temperatura de fijación.
- 30 (7) Densidad de Imagen del Tóner: se imprimen 100 imágenes (copias) en películas o papeles OHP con una impresora en blanco y negro, que tiene un rodillo caliente recubierto con teflón y un controlador de la temperatura, y tiene una velocidad de impresión de 40 páginas/minuto. Entonces, se mide el flujo de imagen y las densidades de imagen (área sólida) de las 100 imágenes impresas con un densitómetro reflectivo Macbeth RD918, y después se evalúan los valores medios como sigue.
- 35 ⊙: la densidad de imagen es igual o mayor de 1,4.
- O: la densidad de imagen es igual o mayor de 1,2.
- 40 X: la densidad de imagen es menor de 1,2.
- (8) Dispersibilidad de la Cera: los materiales en bruto del tóner (resina, agente colorante y otros aditivos) se amasan con una amasadora, y la mezcla amasada se extruye en forma de una placa, y se solidifica a temperatura ambiente. La sección transversal del tóner se observa con un SEM (microscopio electrónico de barrido), y después se evalúa como sigue.
- 45 ⊙: buena dispersibilidad de la cera y diámetro de la partícula de cera igual o menor de 2 micrómetros.
- O: buena dispersibilidad de la cera y diámetro de la partícula de cera de más de 2 micrómetros.
- X: mala dispersibilidad de la cera y diámetro de la partícula de cera de más de 2 micrómetros.
- 50 (9) Cantidad de Cera: mientras se aumentaba la temperatura de la muestra de tóner a una velocidad de 10°C/min, se midió el área del pico de absorción térmica debido a la fusión de la muestra de tóner con un calorímetro diferencial de barrido (fabricado por TA Instruments). El área del pico medida se compara con un área de un pico de absorción de calor debido a la cera pura para obtener la cantidad de cera en el tóner.
- ⊙: la cantidad cera remanente en el tóner es mayor del 80% en peso con respecto a la cera total añadida.
- O: la cantidad cera remanente en el tóner es mayor del 60% en peso con respecto a la cera total añadida.
- X: la cantidad cera remanente en el tóner es mayor del 40% en peso con respecto a la cera total añadida.

[Ejemplos 1 - 7 y Ejemplos Comparativos 1 - 9]

A. Preparación de la resina de poliéster

Se introdujeron 565 g de ácido tereftálico, 80 g de dicarboxilato de dimetil 1,4-ciclohexano, 38 g de anhídrido de ácido trimelítico, 164 g de etilenglicol, 330 g de aducto de 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano y óxido de propileno, 138 g de 1,4-ciclohexano dimetanol, 22 g de glicerol, polioliol polibutadieno hidrogenado en un reactor de 2 l reactor equipado con un aparato de agitación y un condensador de expulsión. Mientras se aumentaba lentamente la temperatura del reactor hasta 250°C bajo una atmósfera de nitrógeno y expulsando el agua (subproducto) del reactor, se llevó a cabo la reacción de esterificación. Una vez completada la generación y la expulsión del agua, los reactivos se transfirieron a un reactor de policondensación equipado con un aparato de agitación, un condensador de enfriamiento y un sistema de vacío. A continuación se añadió un coprecipitado de TiO₂/SiO₂ de 200 ppm con respecto a los componentes ácidos totales. Mientras se aumentaba la temperatura del reactor hasta 250°C y se disminuía la presión del reactor hasta 50 mm Hg durante 30 minutos, se llevó a cabo la reacción en estado de bajo vacío y se eliminó el exceso de diol. A continuación la presión del reactor se disminuyó lentamente hasta 0,1 mm de Hg de estado de alto vacío, y la reacción se llevó a cabo adicionalmente hasta que se obtuvo un torque de agitación predeterminado. La cera se añadió al reactor entre 10 minutos y 1 hora antes de completar la reacción de policondensación, y se agitó y se mezcló. La Tg de la resina de poliéster obtenida era de 58 a 67°C, la temperatura de reblandecimiento de la resina era de 150 a 165°C, el valor ácido de la resina era de 1 a 20 mg de KOH/g, y la cantidad de gel en la resina es del 2 al 15% en peso con respecto al total de resina de poliéster.

Los tipos y las cantidades del polioliol de polibutadieno y de cera usados en la reacción mencionada anteriormente se establecen en la siguiente Tabla 1. En la Tabla 1, las cantidades del polioliol de polibutadieno y de cera se basan en la cantidad teórica producida de la resina de poliéster total. En la Tabla 1, HPBD representa polioliol de polibutadieno hidrogenado, y HPBD A representa polioliol de polibutadieno hidrogenado con un número de peso molecular medio de aproximadamente 1.300 (valor de hidroxilo de 75 mg de KOH/g), y el HPBD B representa polioliol de polibutadieno hidrogenado con un número de peso molecular medio de aproximadamente 1.800 a 2.500 (valor de hidroxilo de 40 a 55 mg de KOH/g), y el HPBD C representa polioliol de polibutadieno hidrogenado con un número de peso molecular medio de aproximadamente 4.000 (valor de hidroxilo de 25 mg de KOH/g). En la Tabla 1, la cera A a F representa cera de polietileno con el Tm (punto de fusión) de 80°C, 88°C, 99°C, 107°C, 126°C y 150°C, respectivamente, y el número entre paréntesis "(")" representa que la cera no se añadió en el proceso de polimerización de la resina sino en el proceso de preparación del tóner.

B. Preparación del tóner

Se mezclaron 53 partes en peso de la resina de poliéster producida, 45 partes en peso de magnetita como material magnético y un agente colorante, y 2 partes en peso de complejo metálico de colorante azo como agente de control de la electrificación con una mezcladora, y se amasaron y mezclaron en una extrusionadora. A continuación, la mezcla extruida se pulverizó finamente con un pulverizador de bolas en chorro, y las partículas pulverizadas se clasificaron con un clasificador de aire forzado. Después, 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 con un tamaño medio de volumen de partícula de 8 a 9 µm. Se midieron la dispersibilidad de la cera, la estabilidad de almacenamiento, la temperatura mínima de fijación, la temperatura de desviación, el intervalo de temperatura de fijación y la densidad de imagen de tóner del tóner producido, y se establecen en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplos								Ejemplos Comparativos							
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HPBD A (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
HPBD B (% en peso)	0,1	2,0	0,7	1,0	0,5	0,5	0,7	-	3	-	-	0,7	1,0	0,5	1,0	0,7
HPBD C (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-
Cera A (% en peso)	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cera B (% en peso)	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cera C (% en peso)	6	6	0,5	15	-	-	-	6	6	-	-	0,1	20	(6)	-	-

Cera B (% en peso)	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cera E (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-
Cera F (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6
Tg (°C)	67	58	65	64	66	66	66	68	53	64	55	65	63	67	64	65
Dispersibilidad de la cera	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	X	⊙	⊙	X	X	⊙	⊙
Cantidad de cera	○	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	X	⊙	○	⊙	⊙	X	○	⊙	⊙
Propiedad de pulverización	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	X	⊙	X	⊙	○	⊙	⊙	⊙
Estabilidad de almacenamiento	⊙	○	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	X	⊙	X	⊙	X	⊙	⊙	⊙
Temperatura de fijación mínima (°C)	14 5	13 0	14 5	15 0	14 0	14 5	16 0	16 5	12 0	15 0	14 0	14 5	16 0	15 5	15 0	15 5
Temperatura de desviación (°C)	19 5	20 0	19 0	21 0	20 0	20 0	21 0	19 0	18 5	19 0	19 5	17 0	21 0	19 5	18 5	18 5
Intervalo de temperatura de fijación (°C)	50	70	45	60	60	55	50	35	65	40	55	25	50	40	35	30
Densidad de imagen, 100 copias	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	○	○	X	X	○	○	○
Densidad de imagen, 2.000 copias	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	X	X	X	○	○	○
Densidad de imagen, 5.000 copias	⊙	○	⊙	○	⊙	⊙	⊙	X	X	○	X	X	X	○	○	○

5 Según se muestra en la Tabla 1, en los Ejemplos 1 a 7, en los que la cantidad de HPBD con un número de peso molecular medio de aproximadamente 1.800 a 2.500 (valor de hidroxilo de 40 a 55 mg de KOH/g) es del 0,1 al 2% en peso, y la cantidad de cera era del 0,5 al 15% en peso con respecto al total de resina, la dispersibilidad de la cera, la propiedad de pulverización, la estabilidad de almacenamiento, los intervalos de temperatura de fijación y la imagen para uso largo plazo son deseables. Por el contrario, en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, en los que no se usa el HPBD (compatibilizador de la cera), o se usa el HPBD con un número de peso molecular medio de aproximadamente 1.300 (valor de hidroxilo de 75 mg de KOH/g), la dispersibilidad de la cera y la imagen del tóner no son deseables. En los Ejemplos Comparativos 2 a 4, en los que se usa la cantidad excesiva de HPBD, o se usa el HPBD con un número de peso molecular medio de aproximadamente 4.000 (valor de hidroxilo de 25 mg de KOH/g), la Tg de la resina disminuye, y consecuentemente, la dispersibilidad de la cera y la estabilidad de almacenamiento se deterioran. En el Ejemplo Comparativo 5, en el que la cantidad de cera es demasiado pequeña, la imagen en el tóner y los intervalos de temperatura de fijación no son deseables. En el Ejemplo Comparativo 6, en el que se usa la cantidad excesiva de cera, la dispersibilidad de la cera y la estabilidad de almacenamiento se deterioran, y consecuentemente, la imagen del tóner no es deseable. En el Ejemplo Comparativo 7, en el que la cera se añadió en el proceso de preparación del tóner y no en el proceso de polimerización de la resina, la dispersibilidad de la cera se deteriora, y consecuentemente, la imagen en el tóner y los intervalos de fijación no son deseables. En los Ejemplos Comparativos 8 a 9, en los que se usa la cera con el punto de fusión elevado, debido a la elevada temperatura de fusión de la cera, las propiedades de liberación y de

fusión de la resina se deterioran, y consecuentemente, los intervalos de temperatura de fijación y la densidad de la imagen se deterioran.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 5 El tóner de la presente invención tiene unas características deseables de estabilidad de almacenamiento, intervalo de temperatura de fijación, densidad de imagen, y similares.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliéster que comprende:
 - (A) resina de poliéster formada a partir de:
 - 5 (i) componentes ácidos que incluyen un componente ácido dibásico aromático y un componente ácido trivalente o superior;
 - (ii) componentes alcohólicos que incluyen un componente diol alifático, aromático o cicloalifático, y un componente alcohólico trihídrico o superior; y
 - (iii) un poliol de poliolefina con un número de peso molecular medio de 1.800 a 2.500, y un valor de hidroxilo de 40 a 55 mg de KOH/g; y
 - 10 (B) cera con un punto de fusión de 80 a 110°C dispersada en la resina de poliéster para que tenga un diámetro de 2 µm o menos,

en la que la cantidad de poliol de poliolefina es del 0,1 al 2% en peso y la cantidad de cera es del 0,5 al 15% en peso con respecto a la composición de resina de poliéster total.
- 15 2. Una resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que el poliol de poliolefina es poliol de polibutadieno hidrogenado.
3. Una resina de poliéster según la reivindicación 1, en la que la cera es cera de poliolefina, cera de carnauba, cera de éster de tipo montan, cera de abeja o cera de arroz.
4. Un procedimiento para preparar una composición de resina de poliéster que comprende las etapas de:
 - 20 (a) llevar a cabo una reacción de esterificación o una reacción de intercambio de éster con componentes ácidos que incluyen un componente ácido dibásico aromático y un componente ácido trivalente o superior; componentes alcohólicos que incluyen un componente diol alifático, aromático o cicloalifático, y un componente alcohólico trihídrico o superior; y un poliol de poliolefina con un número de peso molecular medio de 1.800 a 2.500 y un valor de hidroxilo de 40 a 55 mg de KOH/g; y
 - 25 (b) llevar a cabo una reacción de policondensación del producto de la reacción de esterificación o de la reacción de intercambio de éster en presencia de cera con un punto de fusión de 80 a 110°C, de forma que la cera se disperse en la resina de poliéster para que tenga un diámetro de 2 µm o menos,

en la que la cantidad de poliol de poliolefina es del 0,1 al 2% en peso y la cantidad de cera es del 0,5 al 15% en peso basado en la composición de resina de poliéster total.
5. Un tóner que comprende la composición de resina de poliéster según la reivindicación 1.