

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 930**

51 Int. Cl.:

C08G 63/688 (2006.01)

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2013** **PCT/JP2013/084473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015** **WO15097746**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2013** **E 13900047 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 3088438**

54 Título: **Resina de poliéster, procedimiento para fabricar la misma y tóner**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
18.12.2017

73 Titular/es:

mitsubishi chemical corporation (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:

OZAWA, TADAHIRO;
SUGIURA, MASARU;
ANSAI, RYUICHI y
SAKUMA, SATOSHI

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 646 930 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, procedimiento para fabricar la misma y tóner

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una resina de poliéster, a su procedimiento de fabricación y a un tóner.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las resinas de poliéster se usan en materiales de moldeo, películas, adhesivos, materiales de revestimiento, resinas aglutinantes para tóner, resinas aglutinantes para películas de transferencia por sublimación, aglutinantes de tinta, modificadores y similares.

Por ejemplo, cuando se usan resinas de poliéster como materiales de revestimiento y como resinas aglutinantes, es necesario que las resinas de poliéster sean solubles en el disolvente.

Además, los tóner deben mantener unas condiciones estables durante el almacenamiento sin producir aglomeración y proporcionar imágenes de alta resolución. Para proporcionar imágenes de alta resolución, es necesario que las resinas aglutinantes de tóner se pulvericen en partículas finas.

Además, para conseguir imágenes de alta resolución, están destacando los procedimientos químicos capaces de formar tóner de partículas finas.

Un ejemplo de tales procedimientos químicos para obtener partículas de tóner es el siguiente:

una resina de poliéster y aditivos de tóner tales como un colorante se disuelven o dispersan en un disolvente orgánico capaz de disolver la resina de poliéster; el líquido de mezcla se dispersa en un medio acuoso que contiene un estabilizador de dispersión o similar, de manera que se forman partículas; el disolvente orgánico se elimina; y las partículas se extraen y secan. Por lo tanto, las resinas de poliéster usadas para tal procedimiento químico necesitan ser solubles en disolventes orgánicos.

Es decir, las resinas de poliéster adecuadas para uso tanto en procedimientos de pulverización como en procedimientos químicos, deben presentar todas las propiedades necesarias, es decir, solubilidad en disolvente, pulverización en partículas finas y estabilidad de almacenamiento del tóner que se va a fabricar.

Como ejemplo de tales resinas de poliéster, la Literatura de Patente 1 describe un método para aumentar la estabilidad de almacenamiento de un tóner mediante la copolimerización de tereftalato de polietileno con eritritano para elevar la temperatura de transición vítrea. Además, la Literatura de Patente 2 describe una resina de poliéster con propiedades de pulverización de resina mejoradas obtenidas mediante la copolimerización de monómeros trifuncionales.

El documento JP 2008 239744 describe en sus ejemplos la preparación de un poliéster a base de eritritano, un ácido policarboxílico y polietilenglicol.

DOCUMENTOS CITADOS

DOCUMENTOS DE PATENTE

Documento de Patente 1: JP2008-239744A

Documento de Patente 2: JP2005-250443A

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMAS QUE RESUELVE LA INVENCION

Sin embargo, dado que la resina de poliéster copolimerizada para material de moldeo descrita en la Literatura de Patente 1 tiene una solubilidad inferior en un disolvente, no resulta adecuada para su uso como material de tóner a fabricar mediante un procedimiento químico.

Además, el método descrito en la Literatura de Patente 2 eleva la temperatura de reblandecimiento de la resina pero no logra elevar la temperatura de transición vítrea. Por lo tanto, el tóner obtenido tiende a tener una estabilidad de almacenamiento insuficiente.

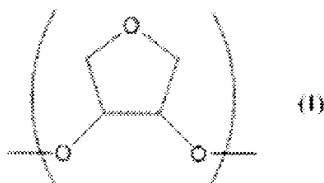
El objetivo de la presente invención es proporcionar una resina de poliéster que presente propiedades tales como solubilidad en un disolvente, pulverización en partículas finas y estabilidad de almacenamiento del tóner a obtener, junto con un método de fabricación de la misma, así como proporcionar un tóner producido a partir de tal resina de poliéster.

MEDIOS PARA SOLUCIONAR LOS PROBLEMAS

La presente invención se describe como sigue:

<1> Una resina de poliéster, que contiene una unidad estructural representada por la siguiente fórmula general (1), una unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol, y una unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, en la que la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol constituye 20 partes molares o más con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico;

[Formula química 1]



<2> La resina de poliéster descrita en <1>, en la que la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol se deriva del aducto de bisfenol A-óxido de propileno;

<3> La resina de poliéster descrita en <1>, en la que la unidad estructural representada por la fórmula general (1) constituye 5~75 partes molares con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico;

<4> La resina de poliéster descrita en <1>, que contiene una unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales, en la que la unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales constituye 1~30 partes molares con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico;

<5> La resina de poliéster descrita en <4>, en la que la unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales se deriva del ácido trimelítico o su anhídrido;

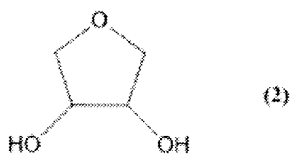
<6> La resina de poliéster descrita en <1>, que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 45°C~100°C;

<7> La resina de poliéster descrita en <1>, que tiene un peso molecular máximo (Mp) de 500~50.000 medido por cromatografía de permeación en gel (GPC);

<8> La resina de poliéster descrita en <1>, que tiene una temperatura de reblandecimiento de 100°C~160°C;

<9> Un procedimiento para fabricar la resina de poliéster descrita en <1>, que incluye una etapa para policondensar una mezcla de monómeros que contiene un polialcohol representado por la siguiente fórmula general (2), un compuesto que tiene una estructura de bisfenol y ácido policarboxílico, en el compuesto que tiene una estructura de bisfenol en la mezcla de monómeros constituye 20 partes molares o más con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico;

[Formula química 2]



<10> El procedimiento para fabricar la resina de poliéster descrita en <9>, en el que el compuesto que tiene una estructura de bisfenol es un aducto de bisfenol A-óxido de propileno;

<11> El procedimiento para fabricar la resina de poliéster descrita en <9>, en el que el polialcohol representado por la fórmula general (2) en la mezcla de monómeros constituye 15~75 partes molares con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico;

<12> El método para fabricar la resina de poliéster descrita en <9>, en el que la mezcla de monómeros incluye un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales y el monómero que tiene al menos tres grupos funcionales constituye en la mezcla de monómeros 1~30 partes molares con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico;

<13> El método para producir la resina de poliéster descrita en <9>, en el que el monómero que tiene al menos tres grupos funcionales es ácido trimelítico o su anhídrido;

<14> El método para producir la resina de poliéster descrita en <9>, en el que la temperatura para policondensar la mezcla de monómeros es de 180°C~280°C;

<15> El método para producir la resina de poliéster descrita en <9>, en el que la mezcla de monómeros contiene un agente de liberación;

<16> Un tóner que contiene la resina de poliéster descrita en cualquiera de <1>~<8>;

<17> Una resina de poliéster, que contiene una unidad estructural derivada de polialcohol y una unidad estructural derivada de ácido policarboxílico, en la que la unidad estructural derivada de polialcohol incluye una unidad estructural representada por la anterior fórmula general (1) y una unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol, al tiempo que el contenido en la resina de poliéster de la unidad estructural derivada del compuesto que tiene una estructura de bisfenol es de 20 partes molares o más con respecto a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico; y

<18> Un método para fabricar la resina de poliéster descrita en <17>, que incluye una etapa para policondensar una mezcla de monómeros formada por ácido policarboxílico y de polialcohol que contiene un compuesto representado por la anterior fórmula general (2), así como un compuesto que tiene una estructura de bisfenol, en el que el contenido en la mezcla de monómeros del compuesto que tiene una estructura de bisfenol es de 20 partes molares o más en relación con 100 partes molares del ácido policarboxílico.

EFFECTOS DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, se obtienen resinas de poliéster que muestran excelentes propiedades tales como solubilidad en un disolvente, pulverización en partículas finas y estabilidad de almacenamiento para el tóner a producirse con las mismas.

FORMAS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

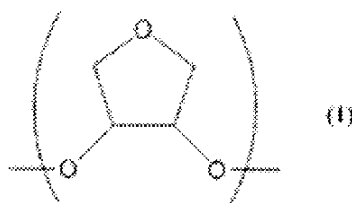
La presente invención se describe en detalle a continuación.

[Resina de poliéster]

La resina de poliéster descrita por la presente invención contiene una unidad estructural representada por la siguiente fórmula general (1), una unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol y una unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, en la que la unidad estructural derivada del compuesto que tiene una estructura de bisfenol constituye 20 partes molares o más en relación con 100 partes molares de la unidad estructural derivada de ácido policarboxílico.

Un aspecto de la presente invención es una resina de poliéster que contiene una unidad estructural derivada de polialcohol y una unidad estructural derivada de ácido policarboxílico, en la que la unidad estructural derivada de polialcohol incluye una unidad estructural representada por la siguiente fórmula general (1) y una unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol, al tiempo que el contenido en la resina de poliéster de la unidad estructural derivada del compuesto que tiene una estructura de bisfenol es de 20 partes molares o más con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada de ácido policarboxílico.

[Fórmula química 3]

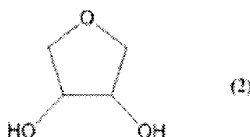


(Unidad estructural representada por la fórmula general (1))

En las realizaciones de la presente invención, se obtiene una resina de poliéster que tiene una unidad estructural representada por la anterior fórmula general (1) por policondensación de una mezcla de monómeros que contiene un polialcohol representado por la siguiente fórmula general (2) (en lo sucesivo, también se puede denominar "eritritano"), un componente de polialcohol que incluye un compuesto que tiene una estructura de bisfenol y ácido policarboxílico. El eritritano se sintetiza, por ejemplo, a través de reacciones de deshidratación intramolecular del eritritol, que es un polisacárido natural.

Es decir, en la presente invención, la unidad estructural representada por la siguiente fórmula general (1) deriva de polialcohol (eritritano) representado por la siguiente fórmula general (2).

[Formula química 4]



En la resina de poliéster referida por la presente invención, se prefiere la unidad estructural representada por la anterior fórmula general (1) constituya 15~75 partes molares, más preferiblemente 30~70 partes molares, con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico. Respecto al contenido de la unidad estructural representada por la anterior fórmula general (1) con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, se prefiere que sea de 15 partes molares o más, debido a que tal ajuste es probable que mejore la estabilidad al almacenamiento del tóner que contiene la resina de poliéster referida por la presente invención, mientras que es preferible que tal contenido sea de 75 partes molares o menos, porque es más probable que se mejore la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente.

Además, para conseguir tanto la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente como la estabilidad de almacenamiento del tóner, se prefiere que el contenido de la unidad estructural representada por la fórmula general (1) sea de 30~70 partes molares respecto a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico.

En este caso, para ajustar el contenido en la resina de poliéster de la unidad estructural representada por la fórmula general (1) a 15~75 partes molares con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, el contenido de polialcohol representado por la fórmula general (2) se establece en 15~75 partes molares con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico en la mezcla de monómeros, al fabricar la resina de poliéster mediante el método descrito en la presente invención que incluye una etapa de policondensación de una mezcla de monómeros que contiene un polialcohol representado por la fórmula general (2), un compuesto que tiene una estructura de bisfenol y ácido policarboxílico.

En la presente solicitud, "polialcohol" se refiere a un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo en la molécula. Asimismo, ácido policarboxílico se refiere a un compuesto que tiene al menos dos grupos carboxilo en la molécula (incluyendo anhídridos de ácido y compuestos éster).

El contenido en la resina de poliéster referida en la presente invención de la unidad estructural representada por la fórmula general (1) se determina a través del análisis de espectro de ^1H -RMN (espectroscopia de resonancia magnética nuclear) y ^{13}C -RMN, calculando la relación de intensidad integrada de la señal en el espectro derivada de cada monómero de materia prima en el copolímero con respecto a la intensidad integrada de la señal en el espectro de ácido tereftálico basado en el espectro de trimetilsilano. Especialmente, utilizando dos tipos de sondas nucleares, se realiza un análisis muy preciso. La asignación de cada pico de absorción en el espectro de RMN se determina basándose en el contenido descrito en la edición especial No. 141, "Kagaku no Ryoiki" (Domain of Chemistry), Elementos de RMN y Guía Experimental [I], páginas 132-133.

(Unidad estructural derivada del compuesto que tiene estructura de bisfenol)

Además, la resina de poliéster referida por la presente invención necesita contener una unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol en 20 partes molares o más con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico. Al contener al menos 20 partes molares de la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada de ácido policarboxílico, la solubilidad de la resina de poliéster se aumenta en disolventes aromáticos tales como tolueno y xileno.

Para conseguir tanto la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente como la estabilidad de almacenamiento del tóner a fabricar, se prefiere que el contenido de la unidad estructural derivada de un compuesto que tenga una estructura de bisfenol sea de 30~70 partes molares, más preferiblemente 35~70 partes molares.

5 Para ajustar el contenido en la resina de poliéster de la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol en el intervalo preferido descrito anteriormente, el contenido de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol en la mezcla de monómeros necesita ser 20 partes molares o más en relación con 100 partes molares del ácido policarboxílico.

10 El contenido en la resina de poliéster referida por la presente invención de la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol se determina mediante el análisis de espectros de ^1H RMN y ^{13}C -NMR igual al realizado en relación con el contenido de la unidad estructural representada por la fórmula general (1) anterior.

15 En una realización de la presente invención, el compuesto que tiene una estructura de bisfenol se refiere a un compuesto que tiene dos grupos hidroxifenilo en la molécula.

Ejemplos de compuestos que tienen una estructura de bisfenol son aductos de bisfenol A-óxido de propileno, aductos de óxido de etileno-óxido de propileno, aductos de bisfenol Z-óxido de etileno, aductos de bisfenol Z-óxido de propileno, aductos de bisfenol S-óxido de etileno, aductos de bisfenol S-óxido de propileno, aductos de bisfenol-óxido de propileno, aductos de bisfenol F-óxido de etileno, aductos de bisfenol F-óxido de propileno, aductos de bisfenol E-óxido de etileno, aductos de bisfenol E-óxido de propileno, aductos de bisfenol C-óxido de etileno, aductos de bisfenol C-óxido de propileno, aductos de bisfenol M-óxido de etileno, aductos de bisfenol M-óxido de propileno, aductos de bisfenol P-óxido de etileno, aductos de bisfenol P-óxido de propileno y similares. Entre los derivados de bisfenol A, son especialmente preferidos los aductos de bisfenol A-óxido de propileno; por ejemplo, polioxipropileno-(2,0)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno (6)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno (2,3)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno (3,3)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano y similares. Además, se prefieren aductos de bisfenol A-óxido de propileno, porque se mejora la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente.

30 También, en una realización de la presente invención, la cantidad de óxido de propileno a añadir al bisfenol A se prefiere que sea de 1,5 a 10 moles, más preferiblemente de 2 a 5 moles, con respecto a 1 mol de bisfenol A.

(Unidad estructural derivada del ácido policarboxílico)

35 Además de la unidad estructural representada por la anterior fórmula general (1) y la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol, la resina de poliéster referida por la presente invención contiene una unidad estructural derivada del ácido policarboxílico. En cuanto a dicha unidad estructural derivada de ácido policarboxílico, se prefiere una unidad estructural derivada del ácido dicarboxílico.

40 Ejemplos de una unidad estructural derivada del ácido dicarboxílico son ácido tereftálico, ácido isoftálico, isómeros de ácido naftalenodicarboxílico (por ejemplo, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,7-naftalenodicarboxílico, ácido 2,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 2,8-naftalenodicarboxílico, etc.), o sus ésteres alquílicos inferiores, y similares. Ejemplos de ésteres alquílicos inferiores de ácido tereftálico y ácido isoftálico son tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dietilo, isoftalato de dietilo, tereftalato de dibutilo, isoftalato de dibutilo, ácido succínico, ácido sebácico, ácido isodecilsuccínico, ácido dodecenilsuccínico, ácido octadecenilsuccínico, ácido maleico y ácido adípico, o sus ésteres monometil, monoetil, dimetil y dietil o sus anhídridos; ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico y ácido ftálico tetrahidroftálico, o sus derivados éster; ácido acrílico, ácido crotónico y ácido metacrílico, o sus derivados éster; y similares. Entre los enumerados anteriormente, se prefieren el ácido tereftálico y el ácido isoftálico en consideración a la estabilidad de almacenamiento del toner, la facilidad de manipulación y el coste. Estos ácidos dicarboxílicos y sus ésteres alquílicos inferiores se pueden usar solos o en combinación.

55 En la resina de poliéster referida por la presente invención, se prefiere que el contenido de la unidad estructural derivada del ácido dicarboxílico sea de 70~100 partes molares, más preferiblemente de 75~100 partes molares, con respecto a 100 partes molares de ácido policarboxílico.

(Unidad estructural derivada de monómero que tiene al menos tres grupos funcionales)

60 En una realización de la presente invención, se prefiere que la resina de poliéster contenga de 1 a 30 partes molares de la unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales con respecto a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico.

65 Con respecto al contenido de la unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, se prefiere

que el mismo sea de 1 parte molar o más debido a que es más probable que la estabilidad de almacenamiento del tóner mejore, mientras que se prefiere que el contenido sea de 30 partes molares o menos porque es más probable que se mejore la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente.

Para conseguir al tiempo una excelente estabilidad al almacenamiento del tóner y la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente, se prefiere que el contenido de la unidad estructural derivada de un monómero que tenga al menos tres grupos funcionales sea de 2~28 partes molares respecto a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico. Es decir, es preferible que el contenido de la unidad estructural derivada de un monómero que tenga al menos tres grupos funcionales sea de 1 a 30 partes molares, más preferiblemente de 2 a 28 partes molares, con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico.

Para ajustar el contenido en la resina de poliéster de la unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales en el intervalo preferido descrito anteriormente, el contenido en la mezcla de monómeros del monómero que tiene al menos tres grupos funcionales se establece en 1~30 partes molares con relación a 100 partes molares de ácido policarboxílico.

El contenido en la resina de poliéster referida por la presente invención de la unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales se determina mediante el análisis de espectros de $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ igual que el realizado en relación con el contenido de la unidad estructural representada por la anterior fórmula general (1).

En una realización de la presente invención, se prefiere que el monómero que tiene al menos tres grupos funcionales sea al menos un monómero seleccionado de entre ácidos policarboxílicos trivalentes o superiores y polialcoholes trivalentes o superiores citados a continuación.

En la presente solicitud, "ácido policarboxílico trivalente o superior" se refiere a un ácido carboxílico que tiene al menos tres grupos carboxílicos en la molécula, su anhídrido o su éster. Del mismo modo, "polialcohol trivalente o superior" se refiere a un alcohol que tiene al menos tres grupos hidroxilo en la molécula.

Ejemplos de ácido policarboxílico trivalente o superior son 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 y ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, y sus anhídridos. También, ésteres de ácidos policarboxílicos trivalentes o superiores son, por ejemplo, ésteres alquílicos inferiores que tienen 1~6 átomos de carbono en el grupo alquilo. Entre ellos, considerando la facilidad de manejo y el coste, son preferibles el ácido trimelítico o su anhídrido.

Ejemplos de polialcohol trivalente o superior son sorbitol, 1,2,3,6-hexa-tetralol, 1,4-sorbitano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentanetriol, glicerol, 2-metil-1,2,3-propanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, trimetilolpropano, glicerina, 1,3,5-trihidroximetilbenceno y similares. Teniendo en cuenta la facilidad de manejo y el coste, se prefieren pentaeritritol, trimetilolpropano o glicerina. Pueden usarse solos o en combinación.

Se prefiere que al menos un monómero seleccionado de entre los ácidos policarboxílicos trivalentes o superiores y los polialcoholes trivalentes o superiores enumerados anteriormente tenga un contenido en la mezcla de monómeros de 1~30 partes molares con relación a 100 partes molares de ácido policarboxílico, debido a que se produce una reticulación en la resina de poliéster, mejorando así tanto la durabilidad como la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente. Además, se mejora la estabilidad de almacenamiento del tóner a obtener.

(Otras Unidades Estructurales)

En una realización de la presente invención, la resina de poliéster puede contener además cualquier unidad estructural distinta de las unidades estructurales descritas anteriormente; por ejemplo, ácidos policarboxílicos excluyendo los ácidos dicarboxílicos y los ácidos policarboxílicos trivalentes o superiores mencionados anteriormente, polialcoholes excluyendo los polialcoholes trivalentes o superiores mencionados anteriormente, y así sucesivamente. Para que la resina de poliéster de la presente invención incluya una unidad estructural opcional, el componente antes mencionado se puede combinar con la unidad de monómero.

Al margen las unidades estructurales mencionadas anteriormente, ejemplos de polialcohol que pueden estar contenidos en la mezcla de monómeros son dioles tales como etilenglicol, neopentilglicol, propilenglicol, hexanodiol, polietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, D-isosorbida, L-isosorbida, isomannida, 1,4-dihidroxi-2-buteno, polioxietileno-(2,0)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno-(2,0)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno-(2,3)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno (2,2)-polioxietileno-(2,0)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno (6)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno (2,2)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, polioxipropileno-(2,4)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, y polioxipropileno (3,3)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano. Estos componentes diol pueden usarse solos o en combinación. Entre ellos, considerando las propiedades de la resina de poliéster tales como la

solubilidad en un disolvente y la pulverización en partículas finas, junto con la estabilidad de almacenamiento del tóner a fabricar, se prefiere utilizar al menos uno seleccionado de entre etilenglicol, polioxietileno-(2,0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno-(2,0)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano y polioxipropileno-(2,3)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano.

Además, la resina de poliéster relacionada con la presente invención puede contener una unidad estructural derivada del ácido monocarboxílico o de monoalcohol.

Ejemplos del ácido monocarboxílico son ácidos carboxílicos aromáticos que tienen 30 o menos átomos de carbono tales como el ácido benzoico y el ácido p-metilbenzoico; ácidos carboxílicos alifáticos que tienen 30 o menos átomos de carbono tales como el ácido esteárico y el ácido behénico; ácidos carboxílicos insaturados que tienen uno o más enlaces dobles insaturados en la molécula tales como el ácido cinámico, el ácido oleico, el ácido linoleico y el ácido linolénico.

Ejemplos de monoalcohol son alcoholes aromáticos que tienen 30 o menos átomos de carbono tales como el alcohol bencílico; y alcoholes alifáticos con 30 o menos átomos de carbono tales como el alcohol oleílico, el alcohol laurílico, el alcohol cetílico, el alcohol estearílico y el alcohol behenílico.

Cuando la resina de poliéster contiene una unidad estructural derivada de tales ácido monocarboxílico o monoalcohol, se prefiere que el contenido sea de 0,1 a 20 partes molares con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico.

La resina de poliéster referida por la presente invención puede contener además dobles enlaces insaturados en la molécula. La ubicación de los dobles enlaces insaturados puede estar en la cadena principal o en la cadena lateral de la resina de poliéster.

Aquí, "cadena principal de la resina de poliéster" se refiere a la cadena de carbono primaria de la resina de poliéster; en la presente solicitud, indica la estructura del tronco que incluye enlaces éster y tiene el número máximo de átomos de carbono. Por otro lado, las cadenas laterales se refieren a partes distintas de la cadena principal.

Cuando se incluyen enlaces dobles insaturados en la molécula de la resina de poliéster, se producen reacciones de reticulación de los dobles enlaces insaturados entre las cadenas de moléculas, dando como resultado una resina de poliéster con una distribución más amplia de pesos moleculares. El uso de esta resina de poliéster como materia prima de un tóner es preferible, ya que es más probable que el intervalo de adhesión a baja temperatura del tóner sea más amplio.

Aquí, los enlaces dobles insaturados indican enlaces dobles carbono-carbono. Para obtener una resina de poliéster que tiene enlaces dobles insaturados en la molécula, se prefiere preparar una mezcla de monómeros mediante la adición de al menos un tipo seleccionado entre ácidos policarboxílicos que tienen enlaces dobles insaturados y polialcoholes que tienen enlaces dobles insaturados y luego policondensar la mezcla de monómeros.

Para incluir ácido policarboxílico que tiene enlaces dobles insaturados, se prefiere que el contenido en la mezcla de monómeros sea de 1 a 50 partes molares, más preferiblemente de 5 a 30 partes molares, con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico. Asimismo, para incluir el polialcohol que tiene enlaces dobles insaturados, se prefiere que el contenido en la mezcla de monómeros sea de 1 a 50 partes molares, más preferiblemente de 5 a 30 partes molares, con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico. Además, para incluir tanto el ácido policarboxílico como el polialcohol que tienen enlaces dobles insaturados, su contenido total en la mezcla de monómeros se prefiere que se ajuste a 1~50 partes molares con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico.

En cuanto al contenido en la mezcla de monómeros de un monómero que tiene enlaces dobles insaturados con respecto a 100 partes molares del ácido policarboxílico, se prefiere que sea al menos una parte molar, porque es más probable el intervalo de adhesión a baja temperatura del tóner se amplíe, mientras que se prefiere que sea de 50 partes molares o menos porque es más probable que se consiga una excelente estabilidad de almacenamiento del tóner. Teniendo en cuenta la propiedad de pulverización de la resina de poliéster, se prefiere que el contenido sea de 5 a 30 partes molares.

Ejemplos de ácido policarboxílico que tiene enlaces dobles insaturados son ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico y ácido tetrahidroftálico, o sus derivados éster; ácido acrílico, ácido crotonico y ácido metacrílico, o sus derivados éster; etcétera. Por otro lado, un ejemplo de polialcohol que tiene enlaces dobles insaturados es 1,4-dihidroxi-2-butenol. Entre éstos, se prefieren el ácido fumárico, el ácido maleico y el anhídrido maleico en vista de la reactividad.

En una realización de la presente invención, se prefiere que la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de

poliéster sea de 45°C a 100°C, considerando la estabilidad de almacenamiento del tóner y la propiedad de pulverización de la resina de poliéster.

La temperatura de transición vítrea se prefiere aun más que esté entre 80°C y 100°C.

La temperatura de transición vítrea se mide usando un calorímetro diferencial de barrido y se obtiene como el valor en la intersección de la línea de base y la tangente de la curva endotérmica en un gráfico preparado estableciendo la velocidad de aumento de temperatura a 5°C/min.

Además, en una realización de la presente invención, se prefiere que la temperatura de reblandecimiento de la resina de poliéster sea de 100°C a 160°C. Se prefiere una temperatura de reblandecimiento de al menos 100°C, ya que se mejora la estabilidad de almacenamiento del tóner, mientras que se prefiere una temperatura de reblandecimiento de 160°C o inferior, ya que se mejora la solubilidad en un disolvente y la pulverización de la resina de poliéster.

Se mide la temperatura de reblandecimiento extrayendo una cantidad de 4 mm de longitud de una muestra de 1,0 gramos a través de una boquilla de 1 mmφ × 10 mm bajo condiciones de carga a 294 N (30 Kgf) y un aumento de temperatura constante programado de 3°C/min.

En una realización de la presente invención, el valor ácido de la resina de poliéster se prefiere que sea 50 mg KOH/g o inferior, más preferiblemente 40 mg KOH/g o inferior. Mediante el ajuste del valor ácido de la resina de poliéster a 40 mg de KOH/g o menos, se suprime la absorción de humedad del tóner y de la resina de tóner. Por otro lado, se prefiere que el límite inferior del valor ácido de la resina de poliéster sea de al menos 1 mg de KOH/g desde el punto de vista de mejorar las propiedades electrostáticas del tóner. A saber, en una realización de la presente invención, se prefiere que el valor ácido de la resina de poliéster sea de 1 a 50 mg de KOH/g, más preferiblemente de 1 a 40 mg de KOH/g.

El valor ácido de la resina de poliéster se mide disolviendo 0,2 gramos de resina de poliéster en alcohol bencílico y valorando 0,02 N de la solución de alcohol bencílico KOH usando cresol rojo como indicador.

En una realización de la presente invención, el valor del peso molecular máximo (Mp) de la resina de poliéster medido por cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo, "GPC") se prefiere que sea de 500 a 50.000, más preferiblemente de 1.000 a 30.000. Se prefiere un valor de Mp de 500 o mayor, puesto que la estabilidad de almacenamiento del tóner es excelente, y se prefiere un valor de Mp de 50.000 o menos, ya que se mejora la propiedad de pulverización de la resina de poliéster.

Aquí, el peso molecular máximo (Mp) se refiere al peso molecular en el pico más alto en una distribución de peso molecular obtenida mediante GPC. Además, el peso molecular máximo es el valor medido en términos de poliestireno estándar.

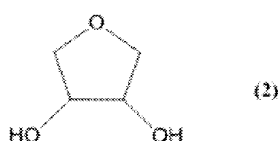
[Procedimiento para la fabricación de la resina de poliéster]

A continuación, se describe un procedimiento para fabricar la resina de poliéster de acuerdo con una realización de la presente invención.

La resina de poliéster referida por la presente invención se produce por policondensación de una mezcla de monómeros que contiene polialcohol representado por la fórmula general (2), un compuesto que tiene una estructura de bisfenol y ácido policarboxílico.

Específicamente, un aspecto de la presente invención es un procedimiento para fabricar resina de poliéster, el cual incluye una etapa para la policondensación de una mezcla de monómeros que contiene polialcohol y ácido policarboxílico. El polialcohol contiene un compuesto representado por la fórmula general (2) y un compuesto que tiene una estructura de bisfenol, y el contenido del compuesto que tiene una estructura de bisfenol se establece en al menos 20 partes molares con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico en la mezcla de monómeros.

[Fórmula química 5]



(Mezcla de monómeros)

En una realización de la presente invención, se prefiere que el contenido en la mezcla de monómeros del polialcohol (eritritano) representado por la anterior fórmula general (2) sea de 15~75 partes molares, más preferiblemente 30~70 partes molares, con respecto a 100 partes molares del ácido policarboxílico. Cuando el contenido del polialcohol representado por la fórmula general (2) es de 15 partes molares o mayor, es más probable que la estabilidad de almacenamiento del tóner sea mejorada, mientras que un contenido de 75 partes molares o menos hace más probable que mejore la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente.

Yendo más allá, para conseguir tanto la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente como la estabilidad de almacenamiento del tóner, se prefiere que el contenido en la mezcla de monómeros del polialcohol representado por la anterior fórmula general (2) sea de 30~70 partes molares con respecto a 100 partes molares del ácido policarboxílico.

Además, la resina de poliéster referida por la presente invención contiene en la mezcla de monómeros al menos 20 partes molares de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico. Ejemplos de compuestos que tienen una estructura de bisfenol son los enumerados anteriormente. Entre ellos, los aductos de bisfenol A-óxido de propileno son especialmente preferidos.

Preferiblemente, el contenido en la mezcla de monómeros del compuesto que tiene una estructura de bisfenol es de 30~70 partes molares, más preferiblemente de 35~70 partes molares, con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico en la mezcla de monómeros.

En una realización de la presente invención, se prefiere que la mezcla de monómeros incluya un monómero que contiene al menos tres grupos funcionales. Preferiblemente, el contenido en la mezcla de monómeros del monómero que tiene al menos tres grupos funcionales es de 1~30 partes molares, más preferiblemente de 2~28 partes molares, con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico.

En relación con 100 partes molares del ácido policarboxílico en la mezcla de monómeros, se prefiere que el contenido de un monómero que tenga al menos tres grupos funcionales sea una parte molar o mayor debido a que es más probable que la estabilidad de almacenamiento del tóner sea mejorada, mientras que se prefiere que el contenido sea de 30 partes molares o menos, porque es más probable que mejore la solubilidad en un disolvente de la resina de poliéster obtenida por el presente método de producción.

Al menos un monómero seleccionado entre los ácidos policarboxílicos trivalentes o superiores y los polialcoholes trivalentes o superiores enumerados anteriormente puede utilizarse como un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales. Entre ellos, se prefiere el ácido trimelítico o su anhídrido considerando el coste y la facilidad de manejo del material.

En una realización de la presente invención, se prefiere que el ácido policarboxílico incluya el ácido dicarboxílico citado anteriormente. Cuando el ácido policarboxílico incluye ácido dicarboxílico, se prefiere que el contenido sea de 70 a 100 partes molares, más preferiblemente de 75 a 100 partes molares, con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico.

En una realización de la presente invención, es una opción que la mezcla de monómeros contenga ácido monocarboxílico o monoalcohol.

También, en una realización de la presente invención, para equilibrar la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de reblandecimiento (T_4) de la resina de poliéster, se prefiere que el contenido de polialcohol en la mezcla de monómeros sea de 70~150 partes molares, más preferiblemente de 80~140 partes molares, con respecto a 100 partes molares del ácido policarboxílico.

Para policondensar la mezcla de monómeros, se emplea cualquier método conocido. En particular, los monómeros son policondensados en presencia de un catalizador de polimerización a una temperatura de polimerización de 180~280°C.

Se prefiere una temperatura de policondensación de 180~280°C, ya que a una temperatura tal, la productividad es excelente, al tiempo de que se evita la descomposición de la resina de poliéster y la producción de subproductos tales como los componentes volátiles que causan olor. Se prefiere una temperatura de policondensación de 200~270°C.

En una realización de la presente invención, el tiempo para la policondensación de la mezcla de monómeros se puede establecer de forma apropiada para que la resina de poliéster producida tenga la temperatura preferida de transición vítrea, la temperatura de reblandecimiento, y el peso molecular superior antes mencionados.

Ejemplos de catalizador de polimerización son al menos un compuesto de titanio seleccionado de entre los compuestos de alcóxido de titanio que tienen un grupo alcoxi, compuestos de carboxilato de titanio, compuestos de carboxilato de titanilo, compuestos de sal de carboxilato de titanilo, y compuestos de quelato de titanio. Ejemplos de un compuesto de alcóxido de titanio que tiene un grupo alcoxi son tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetrapropóxido de titanio, tetrabutóxido de titanio, tetrapéntóxido de titanio, tetraoctóxido de titanio, y similares.

Ejemplos de un compuesto carboxilato de titanio son formiato de titanio, acetato de titanio, propionato de titanio, octoato de titanio, oxalato de titanio, succinato de titanio, maleato de titanio, adipato de titanio, sebacato de titanio, hexanetricarboxilato de titanio, isooctanetricarboxilato de titanio, octanotetracarboxilato de titanio, decanotetracarboxilato de titanio, benzoato de titanio, ftalato de titanio, tereftalato de titanio, isoftalato de titanio, 1,3-naftalendicarboxilato de titanio, 4,4-bifenil dicarboxilato de titanio, 2,5-toluenodicarboxilato de titanio, antracenodicarboxilato de titanio, trimelitato de titanio, 2,4,6-naftalentricarboxilato de titanio, piromelitato de titanio, 2,3,4,6-naftalentetracarboxilato de titanio y similares.

Ejemplos de un compuesto de carboxilato de titanilo son benzoato de titanilo, ftalato de titanilo, tereftalato de titanilo, isoftalato de titanilo, 1,3-naftalendicarboxilato de titanilo, 4,4-bifenil dicarboxilato de titanilo, 2,5-toluenodicarboxilato de titanilo, antracenodicarboxilato de titanilo, trimelitato de titanilo, 2,4,6-naftalenotricarboxilato de titanilo, piromelitato de titanilo, 2,3,4,6-naftalenotetracarboxilato de titanilo y similares.

Ejemplos de un compuesto de sal de carboxilato de titanilo son catalizadores a base de titanio tales como sales de metal alcalino (litio, sodio, potasio, etc.) o sales de metal alcalinotérreo (magnesio, calcio, bario, etc.) de los anteriores carboxilatos de titanilo; catalizadores basados en estaño tales como óxido de dibutilestaño, acetato de estaño y disulfuro de estaño; acetato de zinc, trióxido de antimonio, dióxido de germanio y similares. Entre ellos, se prefieren los catalizadores basados en titanio desde el punto de vista de la reducción del impacto ambiental.

Entre los catalizadores de polimerización, desde el punto de vista de la solubilidad en un disolvente, se prefieren más el tetrabutoxititanio o el tetrapropoxititanio.

En las realizaciones de la presente invención, se puede añadir un agente de liberación cuando se polimeriza la resina de poliéster. Mediante la adición de un agente de liberación durante la polimerización, se mejoran las propiedades de adhesión del tóner y se dispersa bien la cera en el tóner.

En cuanto al agente de liberación, pueden usarse los mismos tipos de cera que se van a combinar en el tóner descrito más adelante. Ejemplos son cera de carnauba, cera de arroz, cera de abejas, cera de éster sintético, cera de parafina, diversas ceras de poliolefina o sus productos modificados, amidas de ácidos grasos, cera a base de silicona y similares.

Además, para conseguir la estabilidad de polimerización de la resina de poliéster, se pueden añadir estabilizadores. Ejemplos de estabilizadores son hidroquinona, metil hidroquinona, y compuestos fenólicos impedidos y similares.

[Tóner]

Las siguientes son descripciones de un tóner fabricado usando la resina de poliéster referida en la presente invención.

Un aspecto de la presente invención es usar la siguiente resina de poliéster referida por la presente invención como materia prima para formar un tóner, o proporcionar un método de fabricación de un tóner usando la siguiente resina de poliéster:

una resina de poliéster que contiene una unidad estructural representada por la anterior fórmula general (1), una unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol y una unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, en la que la unidad estructural derivada del compuesto que tiene una estructura de bisfenol constituye 20 partes molares o más con respecto a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico.

Otro aspecto de la presente invención es utilizar la siguiente resina de poliéster referida por la presente invención como materia prima para formar un tóner, o proporcionar un método de fabricación de un tóner utilizando la siguiente resina de poliéster:

una resina de poliéster que contiene una unidad estructural derivada de polialcohol y una unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, en la que la unidad estructural derivada de polialcohol incluye una unidad estructural representada por la anterior fórmula general (1) y una unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol, al tiempo que el contenido en la resina de poliéster de la unidad estructural derivada del compuesto que tiene una estructura de bisfenol es de al menos 20 partes molares con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico.

El tóner referido por la presente invención se obtiene combinando la resina de poliéster descrita anteriormente con aditivos, si procede, tales como un colorante, un agente de control de carga, un agente de liberación, un modificador de flujo, una sustancia magnética y una resina aglutinante distinta de la resina de poliéster referida por la presente invención

Ejemplos de colorante son negro de carbono, nigrosina, azul de anilina, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, amarillo Hansa, tintes de pigmento de rodamina, amarillo de cromo, quinacridona, amarillo de bencidina, bengala rosa, tintes de triarilmetano, monoazo, disazo y tintes o pigmentos azoicos condensados. Estos colorantes y pigmentos pueden usarse solos o en combinación. En el caso de un tóner a todo color se usarán, amarillo de bencidina, tintes y pigmentos monoazo, tintes y pigmentos azoicos condensados y similares como amarillo; quinacridona, tintes de pigmentos de rodamina, tintes y pigmentos monoazoicos y similares como magenta; azul de ftalocianina y similares como cian. El contenido del colorante no está limitado específicamente, pero es preferiblemente que sea de 2 a 10% en peso del peso total del tóner, considerando el tono del color, la densidad de la imagen y las características térmicas del tóner

Ejemplos de agente de control de carga son sales de amonio cuaternario, sustancias orgánicas básicas o donantes de electrones o similares, que pueden usarse como agente de control de carga positiva, mientras que quelatos metálicos, colorantes que contienen metal o sustancias orgánicas ácidos o que eliminan electrones o similares pueden usarse como agente de control de carga negativa. Para tóners de color, es importante que el agente de control de carga sea incoloro o pálido para no afectar a los tonos de color del tóner. Ejemplos son sales y complejos de ácido salicílico o ácido alquil salicílico con metales tales como cromo, zinc y aluminio, compuestos de amida, compuestos de fenol, compuestos de naftol y similares. Además, se pueden usar también como agentes de control de carga polímeros vinílicos basados en estireno, ácido acrílico y ácido metacrílico o polímeros vinílicos que tienen grupos de ácido sulfónico.

Se prefiere que el contenido del agente de control de carga sea de 0,5~5% en masa del peso total del tóner. Cuando el contenido es de 0,5% en masa o mayor, es más probable obtener un nivel suficiente de carga eléctrica del tóner a fabricar, mientras que un contenido de 5% en masa o menos puede evitar una reducción de la carga eléctrica causada por un agente de control de carga aglomerado.

Considerando las propiedades de liberación, conservación, adhesión y coloración de un tóner, el agente de liberación puede seleccionarse entre cera de carnauba, cera de arroz, cera de abejas, cera a base de polipropileno, cera a base de polietileno, cera a base de ésteres sintéticos, cera de parafina, amidas de ácidos grasos, cera a base de silicona y similares. Pueden usarse solos o en combinación. El punto de fusión del agente de liberación puede seleccionarse apropiadamente considerando las características del tóner anterior.

El contenido del agente de liberación no se limita específicamente mientras se alcancen los efectos de la presente invención, pero se prefiere que sea de 0,3 a 15% en masa, más preferiblemente de 1 a 13% en masa, especialmente preferiblemente de 2 a 12 % en masa de la masa total del tóner, ya que el contenido afecta a las propiedades de tóner antes mencionadas.

Ejemplos de modificadores de flujo como aditivos son potenciadores de flujo tales como polvos finos de sílice, alúmina y titanía; ajustadores de resistencia tales como polvos finos inorgánicos de magnetita, ferrita, óxido de cerio, titanato de estroncio y titanía conductiva, así como resina de estireno y resina acrílica; y lubricantes. Los enumerados anteriormente pueden usarse como aditivos internos o externos.

Se prefiere que el contenido de estos aditivos sea de 0,05~10% en masa de la masa total del tóner. Cuando el contenido de estos aditivos es de 0,05% en masa o mayor, es más probable que se alcancen suficientemente los efectos de modificación del rendimiento del tóner, mientras que con un contenido de 10% en masa o menos es más probable que se logre una excelente estabilidad de imagen.

Además, en un rango que no perjudique los efectos de la presente invención, se puede usar una resina distinta de las resinas de poliéster de la presente invención como resina aglutinante. Ejemplos son resinas que tienen propiedades físicas en un intervalo diferente de los especificados anteriormente, tales como resinas de poliéster, resinas de estireno, resinas estireno-acrílicas, resinas de olefina cíclicas, resinas basadas en ácido metacrílico y resinas epoxi. Estas resinas pueden usarse solas o en combinación.

El tóner referido por la presente invención también puede usarse como un revelador magnético de un componente, un revelador no magnético de un componente o un revelador de dos componentes.

Cuando se usa como revelador magnético de un componente, contiene un material magnético. Ejemplos de un material magnético son aleaciones ferromagnéticas tales como ferrita, magnetita, hierro, cobalto y níquel; compuestos y aleaciones que no contienen elementos ferromagnéticos pero que se vuelven ferromagnéticos cuando se tratan apropiadamente mediante la aplicación de calor, por ejemplo, dióxidos de cromo, las llamadas aleaciones

Heusler que contienen manganeso y cobre, tales como manganeso-cobre-aluminio y manganeso-cobre-estaño; y similares.

El contenido de material magnético no está limitado específicamente, pero se prefiere que sea de 3 a 70% en masa, más preferiblemente de 3 a 60% en masa, incluso más preferiblemente de 3 a 50% en masa de la totalidad de la masa del tóner, debido a que la sustancia magnética afecta significativamente la propiedad de pulverización del tóner. Cuando el contenido de material magnético es de 3% en masa o mayor, es más probable que el nivel de carga eléctrica del tóner sea suficiente. Cuando el contenido es de 70% en masa o menos, es más probable que se consigan excelentes propiedades de adhesión y pulverización del tóner.

Además, cuando se usa el tóner como revelador de dos componentes, se utiliza en combinación con un vehículo. Ejemplos de vehículo portador son polvos magnéticos tales como polvo de hierro, polvo de magnetita y polvo de ferrita, portadores obtenidos por revestimiento de resina de dichos polvos y portadores magnéticos. Las resinas de revestimiento para formar vehículos con revestimiento de resina son, por ejemplo, resinas de estireno, resinas acrílicas, resinas de copolímero estireno-acrílico, resinas de silicona, resinas de silicona modificadas, resinas de flúor y mezclas de dichas resinas.

El tóner que contiene la resina de poliéster referida por la presente invención se fabrica mediante un método conocido.

Por ejemplo, cuando se fabrica un tóner por un método de pulverización, se siguen las siguientes etapas: se mide una resina aglutinante que contiene la resina de poliéster relacionada por la presente invención y otros materiales de mezcla, y los materiales se combinan utilizando un mezclador para obtener una mezcla. Ejemplos de mezclador son el mezclador Henschel, un super mezclador, un mezclador de tipo V y el mezclador Nauta.

La mezcla se suministra luego a un amasador y se amasa en el mismo en estado fundido. Ejemplos de un amasador son amasadores de extrusión tales como un amasador de extrusión de doble tornillo y un amasador de extrusión de un solo tornillo; amasadores de rodillo abierto tales como un molino continuo de dos rodillos, un molino continuo de tres rodillos y un molino de tipo discontinuo; y similares.

La mezcla amasada en estado fundido descargada desde el amasador se enfría y se pulveriza normalmente de acuerdo con un método para fabricar un tóner.

Cuando se emplea un método químico, el tóner se fabrica por métodos tales como el procedimiento de polimerización en emulsión y agregación, el procedimiento de polimerización en suspensión, el procedimiento de suspensión en estado fundido y el procedimiento de polimerización de alargamiento de éster.

En particular, la resina de poliéster referida por la presente invención y los otros materiales de mezcla se dispersan en un medio acuoso. Una vez que se forman partículas en el medio acuoso, se extraen y se secan. Como resultado, se obtienen partículas de tóner. Si es aplicable, se añade un aditivo externo, por ejemplo, partículas inorgánicas o similares, a las superficies de las partículas.

El diámetro de partícula del tóner que contiene la resina de poliéster referida por la presente invención no se limita específicamente mientras que se alcancen los efectos de la presente invención. Se prefiere que esté en un intervalo de 3~15 μm , más preferiblemente, de 5~10 μm . Se prefiere un diámetro de partícula de tóner de 3 μm o mayor, ya que se consigue una productividad excelente, y los problemas de neumoconiosis tienden a no ocurrir. Además, se prefiere un diámetro de partícula de tóner de 15 μm o menor, ya que es más probable que se consigan imágenes de alta resolución.

[Materiales de recubrimiento]

Cuando se utiliza la resina de poliéster referida por la presente invención en un material de recubrimiento, se prepara una solución de resina disolviendo la resina de poliéster en un disolvente. A saber, una realización de la presente invención es usar la resina de poliéster referida por la presente invención como materia prima para un material de recubrimiento o proporcionar un procedimiento para fabricar un material de recubrimiento usando la resina de poliéster referida por la presente invención.

El disolvente no está específicamente limitado siempre que sea capaz de diluir la resina de poliéster y contribuya a conseguir los efectos de la presente invención. Existen diversos disolventes disponibles, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, Solvesso #100, Solvesso #150 (fabricado por ExxonMobil Chemical Company); hidrocarburos alifáticos tales como hexano, octano y decano; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de amilo, formiato de etilo y propionato de butilo, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, 2-etilhexanol y etilenglicol; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona y ciclohexanona; éteres tales como dioxano, éter dietílico y tetrahidrofurano; y celosolves tales como acetato de cellosolve, etil cellosolve, butyl cellosolve y butil carbitol.

También, se puede añadir un agente de curado al anterior material de recubrimiento.

No hay restricciones para el uso de cualquier agente de curado convencionalmente conocido, por ejemplo, resinas amino-formaldehído eterificadas con alquilo, isocianatos, isocianatos bloqueados y similares.

Las resinas amino-formaldehído eterificadas con alquilo son compuestos obtenidos mediante la eterificación con alquilo de parte de las resinas amino-formaldehído o de resinas amino-formaldehído completas, tales como condensados de urea-formaldehído, condensados de N,N-etileno-urea-formaldehído, condensados de diciandiamida-formaldehído y condensados de aminotriazina-formaldehído con alcoholes alquílicos que tienen 1-4 átomos de carbono, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y similares. En particular, metilolurea metoxilada, metilol-N, N-etileno-urea metoxilada, metilol-diciandiamida metoxilada, metilol-melamina metoxilada, metilol-benzoguanamina metoxilada, metilolmelamina butoxilada, metilol-benzoguanamina butoxilada y similares.

En cuanto a los isocianatos, están disponibles diisocianatos aromáticos o alifáticos y poliisocianatos trivalentes o superiores; por ejemplo, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de xileno, diisocianato de xileno hidrogenado y diisocianato de isoforona; trimeros de tales isocianatos; y compuestos terminales que contienen grupos isocianato obtenidos haciendo reaccionar una cantidad en exceso de dicho isocianato con un compuesto de hidrógeno activo de bajo peso molecular tal como etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, sorbitol, etilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina; o con compuestos poliméricos de hidrógeno activo tales como polioles de poliéster, polioles de poliéter y poliamidas.

Ejemplos de isocianatos bloqueados son los compuestos de poliisocianato, que son copolímeros de bloque de los anteriores compuestos de isocianato polimerizados usando agentes bloqueantes tales como fenoles, cresoles, aminas secundarias aromáticas, alcoholes terciarios, lactamas y oximas. Entre ellos, se prefieren las resinas amino-formaldehído eterificadas con alquilo y los isocianatos bloqueados desde el punto de vista de la estabilidad del recubrimiento.

Cuando se combina la resina de poliéster referida por la presente invención y un agente de curado, se prefiere una relación en peso de sólido de resina de poliéster a agente de curado de 95/5~40/60, especialmente preferible de 90/10~60/40, considerando la dureza y la facilidad de procesamiento. La composición de recubrimiento se diluye con el mismo disolvente que anteriormente, de modo que se ajuste su concentración de sólidos. Una alta concentración de sólidos puede causar alta viscosidad y dificultar el recubrimiento, mientras que una baja concentración de sólidos puede causar un espesor de película insuficiente durante el recubrimiento. De este modo, una concentración de sólidos preferible es de aproximadamente 20~70% en peso, más preferiblemente de 30~60% en peso.

En la composición de recubrimiento referida por la presente invención, se pueden usar aditivos como, por ejemplo, un catalizador de curado, un agente de nivelación, un absorbedor de ultravioleta o un agente de ajuste de la viscosidad.

[Para transferencia por sublimación]

Cuando se utiliza la resina de poliéster referida por la presente invención como resina aglutinante para una capa receptora de colorante de un receptor de imagen de transferencia por sublimación (a continuación también denominada "resina teñible"), las siguientes resinas pueden combinarse con la resina de poliéster referida por la presente invención: resinas de polivinilo, resinas de policarbonato, resinas de poliacrilato, resinas de polimetacrilato, resinas de poliolefina, resinas a base de derivados de celulosa, resinas de poliéter, resinas de poliéster y similares.

Es decir, una realización de la presente invención es usar la resina de poliéster referida por la presente invención como resina aglutinante para una capa receptora de colorante de un receptor de imagen de transferencia por sublimación o proporcionar un procedimiento para fabricar un receptor de imagen de transferencia por sublimación utilizando la resina de poliéster relacionada por la presente invención como resina aglutinante.

Cuando se usa la resina de poliéster referida por la presente invención como resina teñible, se prefiere que el contenido de la resina de poliéster en la resina teñible sea del 50% en peso o mayor, más preferiblemente del 80~100% en peso. Cuando se recubre con una resina aglutinante un sustrato, se disuelve la resina de poliéster referida por la presente invención, junto con otras resinas, aditivos o similares, si es el caso, en un disolvente para recubrimiento. Alternativamente, después de disolver la resina en el disolvente, se añade agua y se elimina el disolvente para formar una emulsión, que es la que se utiliza como material de recubrimiento. La concentración de sólidos de la solución o dispersión a utilizar para revestir el sustrato es convencionalmente del 5~70% en peso. Ejemplos de sustrato son papel, papel sintético, diversos tipos de película, varias hojas y similares. Se prefiere que el espesor del sustrato sea de 20~200 μm , y el espesor de una capa de revestimiento preferiblemente es de 0,1~50 μm .

La resina de poliéster relacionada por la presente invención también se puede usar en una capa de protección de imagen. En la presente invención, un receptor de transferencia por sublimación se refiere a un material de grabación para producir una imagen transfiriendo un colorante por sublimación a una capa de recubrimiento. En la capa de recubrimiento es donde las imágenes se forman mediante la transferencia de los colorantes por sublimación. Una capa de protección de imagen es una capa transparente o semitransparente formada sobre la capa de recubrimiento para proteger la imagen en la capa de recubrimiento de la contaminación, la luz o similares.

La resina usada para la capa de protección de imagen en la presente invención se diluye mediante el disolvente antes mencionado o similar, de modo que se obtiene una viscosidad óptima de la solución cuando se recubre un sustrato. Para mejorar aún más la capacidad de protección, la resina de poliéster referida por la presente invención puede ser termoestabilizada o reticulada. Ejemplos de un agente de curado para un procedimiento de termoestabilización son resinas de silicona, resinas de melamina, resinas de fenol-formalina, resinas epoxi, resinas de isocianato y similares. Por otro lado, los tipos de reticulación son la reticulación iónica, la reticulación por radiación, la reticulación radical y similares.

Ejemplos de resinas a combinar con la resina de poliéster referida por la presente invención son resinas de polivinilo, resinas de policarbonato, resinas poliacríticas, resinas de poliéster, resinas de polimetacrilato, resinas de poliolefina, resinas basadas en derivados de celulosa, resinas de poliéter, resinas de cloruro de vinilo, resinas de poliuretano, resinas de poliamida, resinas epoxi, resinas de poliacetil, resinas de poliestireno y resinas modificadas de las mismas. Además, polvos de aceite inorgánicos u orgánicos pueden mezclarse o añadirse a la resina; por ejemplo, cera de parafina, cera microcristalina, cera de carnauba, cera de abejas, resinas de petróleo parafínicas cloradas, polietileno de bajo peso molecular, aceite de linaza, aceites minerales y similares.

Entre las resinas para formar una capa de protección de imagen, se prefiere que el contenido de la resina de poliéster referida por la presente invención sea de 1% en peso o más, más preferiblemente de 5~100% en peso.

El espesor de una capa de protección de imagen no se limita específicamente mientras se alcancen los efectos de la presente invención, pero usualmente es de aproximadamente 0,01~20 μm .

Es preferible que el sustrato de una película de protección para un receptor de transferencia por sublimación sea tolerante al calor; por ejemplo puede usarse papel, papel sintético, diversos tipos de película, varias hojas y similares. Ejemplos son películas plásticas tales como poliéster, policarbonato, polietersulfona de poliacrilato, poliimida, poliamida, poliamidaimida y polifluoroetileno, o papeles sintéticos fabricados a partir de dichos materiales. Pueden ser laminados para formar el sustrato. El grosor del sustrato es de 5~10 μm , preferiblemente 8~50 μm .

Para formar una película de protección para un receptor de transferencia por sublimación mediante el recubrimiento con resina de la capa de protección de imagen sobre un sustrato tolerante al calor, la resina de poliéster referida por la presente invención, junto con otras resinas, aditivos o similares, si es el caso, se disuelve en un disolvente y se recubre, o bien se forma la resina de poliéster en emulsión añadiendo agua al disolvente en que se ha disuelto en resina, eliminando luego el disolvente.

La concentración de sólidos de una solución o una dispersión que se va a usar para el recubrimiento de un sustrato se establece usualmente en aproximadamente 1~70% en peso.

Sobre la película de protección para un receptor de transferencia por sublimación formada mediante el uso de la resina de poliéster referida por la presente invención, se puede suministrar, entre el sustrato tolerante al calor y la capa de protección de imagen, una capa de liberación que contiene resina de silicona, resina de flúor, cera o similar.

También puede formarse una capa adhesiva sobre la capa de protección de imagen para aumentar la adhesividad de la capa receptora. Además, en la cara opuesta del sustrato donde se forma la capa de protección de imagen, también se puede formar una capa de recubrimiento posterior tolerante al calor que contiene resina termoestabilizante o fotocurable. Ejemplos de capa de liberación, capa adhesiva y capa de recubrimiento posterior tolerante al calor son las utilizadas en una cinta o lámina de tinta de transferencia por fusión en caliente, una cinta o lámina de transferencia térmica por sublimación o similares.

EJEMPLOS

A continuación se describen ejemplos de la presente invención. La evaluación se llevó a cabo según consta a continuación.

(1) Método de evaluación de resina de poliéster

< Temperatura de transición vítrea (T_g) >

Se midió la temperatura de transición vítrea usando un calorímetro de exploración diferencial (DSC-60, fabricado por Shimadzu Corporation) y se obtuvo como el valor en la intersección de la línea de base con la tangente de la curva endotérmica en un gráfico preparado estableciendo la velocidad de aumento de la temperatura a 5 °C/min. En una bandeja de aluminio, se midió una muestra de 10 mg ± 0,5 mg y se fundió durante 10 minutos a una temperatura (100°C) más alta que su temperatura de transición vítrea. Después, la muestra se enfrió usando hielo seco.

<Temperatura de reblandecimiento (T4)>

Se midió la temperatura de reblandecimiento usando un examinador de flujo (CFT-500D, fabricado por Shimadzu) sacando una cantidad de 4 mm de longitud de una muestra de 1,0 gramos de resina a través de una boquilla de 1 mmφ × 10 mm en condiciones de carga a 294 N, y un aumento de temperatura programado de 3°C/min.

<Valor ácido>

Se pesaron aproximadamente 0,2 gramos de una muestra en un matraz Erlenmeyer ramificado (gramos A), se añadieron 10 ml de alcohol bencílico y se aplicó calor a la resina durante 15 minutos mediante un calentador a 230°C para fundir la resina bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar la resina a temperatura ambiente, se añadieron 10 ml de alcohol bencílico, 20 ml de cloroformo y unas gotas de una solución de rojo de cresol. El valor ácido de la resina se determinó usando solución de KOH 0,02 N (volumen de valoración = B (ml), concentración de solución de KOH = p). También se llevó a cabo una medición en blanco (volumen de valoración = C (ml)), y se midió el índice de acidez basándose en la siguiente fórmula.

$$\text{Valor de ácido mg KOH/g} = (B-C) \times 0,02 \times 56,11 \times p \div A$$

<Peso molecular: peso molecular máximo (Mp), peso molecular medio en masa (Mw), peso molecular medio en número (Mn)>

Se llevó a cabo GPC y se determinó el peso molecular máximo (Mp) en términos de estireno estándar a partir del tiempo de retención correspondiente al valor máximo en la curva de elución obtenida. El valor máximo de una curva de elución es el valor en el punto máximo relativo de la curva de elución. Cuando hay dos o más valores máximos relativos, el valor máximo es donde la curva de elución está en el máximo.

- Dispositivo: HLC8020, fabricado por Tosoh Corporation
- Columna: tres columnas en línea, TSKgelGMHXL, fabricadas por Tosoh Corporation (tamaño de columna: 7,8 mm (ID) × 30,0 cm (L))
- Temperatura del horno: 40°C
- Eluyente: THF
- Concentración de la muestra: 20 mg/10 ml
- Condición de filtrado: la solución de muestra se filtró mediante un filtro de membrana de Teflon® de 0,45 μm
- Caudal: 1 ml/min
- Cantidad de inyección: 0,1 ml
- Detector: RI

Muestras de poliestireno estándar para formar una curva de calibración: TSK estándar fabricado por Tosoh Corporation, A-500 (peso molecular $5,0 \times 10^2$), A-2500 (peso molecular $2,74 \times 10^3$), F-2 (peso molecular $1,96 \times 10^4$), F-20 (peso molecular $1,9 \times 10^5$), F-40 (peso molecular $3,55 \times 10^5$), F-80 (peso molecular $7,06 \times 10^5$), F-128 (peso molecular $1,09 \times 10^6$), F-288 (peso molecular $2,89 \times 10^6$), F-700 (peso molecular $6,77 \times 10^6$), F-2000 (peso molecular $2,0 \times 10^7$).

<Análisis de la composición de resina de la resina de poliéster>

La composición de resina de la resina de poliéster se analizó en las siguientes condiciones usando un aparato superconductor de resonancia magnética nuclear.

- Dispositivo: Excalibur 270 superconductor FT-NMR, fabricado por JEOL Ltd.
- Imán: imán superconductor JNM-GSX 270
- Espectrómetro: JNM-EX270
- Frecuencia de observación: ^1H : 270 MHz, ^{13}C : 67 MHz
- Disolvente: solución de deuteriocloroformo
- Temperatura: 35°C
- Número de integraciones: ^1H : 16 veces, ^{13}C : 1024 veces

< Se analizaron ^1H -NMR y ^{13}C -NMR y se determinaron los porcentajes de ácido policarboxílico y polialcohol a partir de la relación de intensidad integrada de cada pico asignado a las unidades estructurales.

<Solubilidad en disolvente a base de éster>

Contenido insoluble de metil etil cetona (MEK)

- 5 Aproximadamente 0,5 gramos de resina de poliéster se pesaron con precisión (gramos A) en un matraz Erlenmeyer, y se añadieron 50 ml de MEK al matraz. El matraz se colocó entonces al baño maría a 70°C durante 3 horas para fundir en caliente la mezcla. La solución se sometió a filtración por succión utilizando un filtro de vidrio 1 GP-100 preparado mediante el relleno hermético de Celite 545 y luego secando completamente el Celite 545 (gramos B). A
10 continuación, el MEK residual en el filtro de vidrio se eliminó completamente usando acetona, y el filtro de vidrio con el contenido insoluble residual se secó de nuevo y se midió (gramos C). El contenido insoluble de MEK se calculó mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Contenido insoluble de MEK (\% en masa)} = (C-B)/A \times 100$$

- 15 El patrón de evaluación de insolubilidad en un disolvente a base de éster se estableció como sigue:

- S (notablemente buena): el contenido insoluble de MEK es de 0~1% en masa.
A (buena): el contenido insoluble de MEK es 2~3% en masa.
20 B (utilizable): el contenido insoluble de MEK es de 4~5% en masa.
C (mala): el contenido insoluble de MEK es de 6% en masa o mayor.

<Solubilidad en disolvente aromático>

Contenido insoluble de tolueno

- 25 Se pesaron aproximadamente 0,5 gramos de resina de poliéster (gramos A) en un matraz Erlenmeyer, y se añadieron 50 ml de tolueno al matraz, el cual se colocó luego al baño maría a 70°C durante 3 horas para fundir en caliente la mezcla. La solución se sometió a filtración por succión utilizando un filtro de vidrio 1 GP-100 preparado mediante el relleno hermético de Celite 545 y luego secando completamente el Celite 545 (gramos B). A
30 continuación, el tolueno residual en el filtro de vidrio se eliminó completamente usando acetona, y el filtro de vidrio con el contenido insoluble residual se secó de nuevo y se midió (gramos C). El contenido insoluble de tolueno se calculó mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Contenido insoluble de tolueno (\% en masa)} = (C-B)/A \times 100$$

- 35 El patrón de evaluación de la solubilidad en un disolvente aromático se estableció como sigue:

- S (notablemente buena): el contenido insoluble de tolueno es de 0~1% en masa.
A (buena): el contenido insoluble de tolueno es 2~3% en masa.
40 B (utilizable): el contenido insoluble de tolueno es de 4~5% en masa.
C (mala): el contenido insoluble de tolueno es de 6% en masa o mayor.

<Propiedad de pulverización>

- 45 [0148] La propiedad de pulverización para la formación de partículas finas se evaluó determinando la tasa residual de resina que queda sobre una malla. En este caso, la tasa residual es el valor obtenido como sigue: la resina después de un proceso de pulverización normal se tamizó para obtener resina en polvo que pasa a través de un tamiz de malla 16 pero no puede pasar a través de un tamiz de malla 22. El polvo de resina clasificado se pesa con precisión para que sea 10,00 gramos, que se pulveriza luego durante 10 segundos usando un dispositivo de pulverización (Trio Blender, fabricado por Trio Science Co.) y se filtra a través de un tamiz de malla 30. El peso
50 (gramos A) de resina que no pasó se mide con precisión, y la cantidad residual se calcula a partir del valor (A). El procedimiento se repite tres veces y se obtiene un valor medio. La tasa residual se calcula como sigue.

$$\{(A) \text{ g/peso de resina antes de la pulverización (10,00 g)}\} \times 100 = \text{tasa residual de resina en \%}$$

- 55 A partir de la tasa residual de resina, se evaluó la propiedad de pulverización como sigue:

- S (notablemente buena): la tasa residual de resina es menor del 55%.
A (buena): la tasa residual de resina es del 55% o mayor pero menos del 70%.
60 B (utilizable): la tasa residual de resina es del 70% o mayor pero menos del 85%.
C (mala): la tasa residual de resina es del 85% o mayor.

<Estabilidad de almacenamiento>

Se introdujeron aproximadamente 5 gramos del tóner en una botella de muestra, que se dejó en un secador calentado a una temperatura constante de 65  C durante aproximadamente 24 horas. El grado de aglomeración del tóner se evaluó y se estableció como un índice para la estabilidad de almacenamiento. El estándar de evaluación de la estabilidad al almacenamiento se estableció de la siguiente manera:

S (notablemente buena): el tóner se dispersa girando simplemente la botella de la muestra hacia abajo.

A (buena): el tóner se dispersa cuando la botella se pone boca abajo y se golpea entre 1y 3 veces.

C (mala): el tóner se dispersa cuando la botella se pone boca abajo y se golpea 4 o más veces.

(Ejemplo 1)

(Compuesto sintetizado representado por la fórmula general (2))

Se sintetizó un compuesto (eritritano) representado por la fórmula general (2) como sigue y se usó como monómero de la resina de poliéster. El compuesto se analizó mediante cromatografía de gases (columna DB-5, fabricada por J & B Scientific Co., Ltd., 30 m de largo x 0,53 mm de diámetro interno, espesor de película: 3   m, temperatura de inyección: 200  C, temperatura del detector: 250  C, temperatura y tiempo de la columna: se mantiene durante 1 minuto a 60  C, se eleva la temperatura en 10  C/min, se mantiene a 250  C).

En un matraz de cuatro bocas de 300 ml equipado con un tubo Claisen envuelto con material aislante y un termómetro, se prepararon 14,0 gramos (1,75 moles) de eritritol y 21 gramos (0,18 moles) de ácido fosfórico al 85%. Luego, se conectaron un condensador Liebig, un termómetro, un adaptador bifurcado, un matraz, un sifón para evitar el bloqueo por agua congelada, una bomba de vacío y un regulador de presión. El matraz se calentó en un baño de aceite mientras la solución se agitaba usando un agitador magnético. Cuando la temperatura interior alcanzó los 135  C, se inició una reducción de presión al encender la bomba de vacío y se redujo gradualmente la presión. La solución que contenía el eritritano producido se condensó usando el condensador Liebig y se recogió en un matraz.

Cuando se recogieron 65 ml de la solución que contenía eritritano, se apagó temporalmente la bomba de vacío y se introdujeron 72,5 gramos (0,59 moles) de eritritol en el matraz de cuatro bocas, se volvió a encender la bomba de vacío y se reanudó la recogida de eritritano. Después de eso, se repitió el mismo procedimiento 13 veces para suministrar el eritritol, y las reacciones se continuaron hasta que no salió eritritano. La cantidad total de eritritol fue 1229,0 gramos (10,1 moles). La temperatura de la solución de reacción era de 135~145  C, y la presión final era 150 Pa.

La pureza del eritritano recogido se analizó mediante cromatografía de gases. La cantidad de solución recogida que contenía eritritano fue de 1001,7 gramos, la pureza fue del 96% y el rendimiento del 92%.

(Fabricación de la resina de poliéster)

A continuación, se llevaron a cabo reacciones de polimerización para producir resina de poliéster.

Utilizando la cantidad de cada componente especificada en la Tabla 1, se preparó una mezcla de monómeros que contenía ácido policarboxílico, polialcohol y tetra-n-butoxititanio en 1000 ppm con respecto al ácido policarboxílico; la mezcla de monómeros se suministró a continuación en un recipiente de reacción equipado con una columna de destilación. Después, la mezcla de monómeros se calentó hasta que la temperatura del sistema de reacción alcanzó los 265  C. Mientras se mantenía la temperatura, se continuaron las reacciones de esterificación hasta que no se destiló agua del sistema de reacción.

A continuación, la temperatura en el sistema de reacción se redujo a 235  C y la presión en el recipiente de reacción se redujo para realizar reacciones de condensación mientras que el polialcohol se destilaba del sistema.

Para determinar cuándo finalizar la polimerización, se muestrearon aproximadamente 2 gramos de resina durante las reacciones de policondensación para medir su (Tg), y cuando la (Tg) de la muestra alcanzó una (Tg) predeterminada mostrada en la Tabla 1, se termin   la polimerización.

El producto de reacción se enfrió rápidamente con un enfriador de cinta a una temperatura inferior a la (Tg) y se extrajo del recipiente. En consecuencia, se obtuvo una resina de poliéster (resina 1). La proporción de los componentes preparados de la resina 1 y la composición de la resina se muestran en la Tabla 1.

También se muestran en la Tabla 2 los resultados de evaluación de los valores de las propiedades físicas, solubilidad en un disolvente de éster, solubilidad en un disolvente aromático y propiedad de pulverización de la resina 1. En la Tabla 2, la composición de resina significa la relación de composición de la resina 1 analizada por el aparato superconductor de RMN antes mencionado.

(Fabricación de tóner)

5 A continuación, se combinaron 93 partes en masa de resina 1, 3 partes en masa de pigmento de quinacridona (E02, fabricado por Clariant) como colorante, 1 parte en masa de un agente de control de carga negativa LR-147 (fabricado por Japan Cartlit Co., Ltd) y 3 partes en masa de cera de carnauba (fabricada por Toyo Petrolite Co., Ltd.) para formar una mezcla en polvo. Después, la mezcla en polvo se amasó en fusión mediante un extrusor de doble husillo (PCM-29, fabricado por Ikegai Tekko K.K.) a una temperatura externa de 120°C y duración en el extrusor durante 1 minuto. Después de ser pulverizado en bruto, el polvo se pulverizó finamente mediante un pulverizador de molino de chorro y se tamizó para obtener un polvo fino con un diámetro medio de 5 µm. El tóner en polvo fino sin
10 ningún aditivo externo se usó para evaluar la estabilidad de almacenamiento del tóner. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplos 2-10, Ejemplos Comparativos 1~2)

15 Cada resina de poliéster se preparó del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el eritritano producido en el Ejemplo 1, se prepararon ácido policarboxílico y polialcohol para tener la relación de componentes mostrada en la Tabla 1, y se añadió tetra-n-butoxititanio en 1000 ppm en relación con la cantidad total de ácido policarboxílico. Los valores característicos de las resinas de poliéster (resinas 2~12) se muestran en la Tabla 1. También se fabricaron los tóner del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron las resinas 2~12 respectivamente.
20 La relación de composición de cada resina se muestra en la Tabla 1, y los valores de las propiedades físicas y los resultados de la evaluación del rendimiento se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1 Resina 1	Ejemplo 2 Resina 2	Ejemplo 3 Resina 3	Ejemplo 4 Resina 4	Ejemplo 5 Resina 5	Ejemplo 6 Resina 6	Ejemplo 7 Resina 7	Ejemplo 8 Resina 8	Ejemplo 9 Resina 9	Ejemplo 10 Resina 10	Ejemplo Comp. 1 Resina 11	Ejemplo Comp. 2 Resina 12
Proporción de componentes preparados	ácido tereftálico	60	60	60	60	90	100	100	90	90	60	60
	ácido isoftálico	34	30	40	34						34	34
	ácido adípico		4									
	ácido trimetílico	6	6		6						6	6
	ácido furámico					10			10	10		
	etilenglicol	35	15	20	35	50	35	35	15	35	68	65
Composición de la resina	aducto de bisfenol A óxido de propileno (2,3 moles)	45	45	45	45					50	45	15
	eritritano	40	60	40	40	5	20	20	40	20		40
	aducto de bisfenol A de óxido de etileno (2,0 moles)					50	50	50	50			
	trimetilolpropano			5	2							
	ácido tereftálico	60	60	60	60	90	100	100	90	90	60	60
	ácido isoftálico	34	30	40	40						34	34
Composición de la resina	ácido adípico		4									
	ácido trimetílico	6	6		6						5	6
	ácido furámico					8			8	8		
	etilenglicol	29	3	4	8	34	29	33	11	31	63	48
	aducto de bisfenol A óxido de propileno (2,3 moles)	45	44	45	29					51	45	15
	eritritano	40	57	38	62	3	15	17	35	16		38
Composición de la resina	aducto de bisfenol A de óxido de etileno (2,0 moles)					53	51	52	52			
	trimetilolpropano			5	2							

[Tabla 2]

	Ejemplo 1												Ejemplo Comp. 2	
	Resina 1												Resina 12	
Propiedades físicas de la resina	temperatura de transición vítrea (Tg) [°C]	81	82	83	94	72	65	68	Resina 7	Resina 8	Resina 9	Resina 10	Resina 11	Resina 12
	temperatura de reblandecimiento (T4) [°C]	137	134	137	146	123	121	117	103	125	121	128	138	
	índice de acidez [mg KOH/g]	4	10	9	14	10	12	19	30	19	25	12	6	
	peso molecular promedio en número (Mn)	3200	1800	2700	2100	2100	3100	2100	1400	2200	1700	3700	2800	
	peso molecular promedio en masa (Mw)	16000	7300	11200	6200	9100	11300	6900	4100	8600	6700	23800	12500	
	peso molecular máximo (Mp)	6200	3900	4800	4000	4300	8500	5600	3400	5600	3900	13100	5700	
Características	solubilidad en disolvente de éster	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	
	solubilidad en disolvente aromático	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	
	propiedad de pulverización	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	
	tasa residual de resina [% en peso]	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	
	estabilidad de almacenamiento de tóner	68	50	45	53	50	80	56	35	55	45	92	55	
		A	S	S	S	S	B	S	S	S	S	C	A	
	número de veces	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	
	evaluación	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	

Dado que la resina de poliéster preparada para el Ejemplo Comparativo 1 no incluye una unidad estructural representada por la fórmula general (1), las propiedades de la resina de poliéster exhibida eran insuficientes; esto es, la solubilidad en un disolvente a base de éster, la pulverización en partículas finas y la estabilidad de almacenamiento del tóner eran bajas.

En la resina de poliéster preparada para el Ejemplo Comparativo 2, la relación de la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol es menor que 20 partes molares con relación a 100 partes molares de la unidad estructural derivada de ácido policarboxílico. Por consiguiente, la solubilidad de la resina de poliéster en un disolvente aromático era insuficiente.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

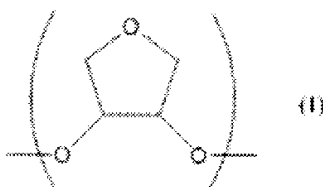
La resina de poliéster referida por la presente invención muestra todas las propiedades necesarias, a saber, solubilidad en disolventes, pulverización en partículas finas y estabilidad de almacenamiento del tóner a fabricar. De este modo, la resina de poliéster es adecuada para su uso como material para fabricar un tóner mediante métodos de pulverización o mediante métodos químicos.

REIVINDICACIONES

1. Resina de poliéster, que comprende:

una unidad estructural representada por la siguiente fórmula general (1);
 una unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol; y
 una unidad estructural derivada del ácido policarboxílico,
 en la que el contenido de la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol es de 20 partes molares o más en relación con 100 partes molares de la unidad estructural derivada de ácido policarboxílico, medido por RMN como se divulga en la descripción.

[Formula química 1]



2. Resina de poliéster según la Reivindicación 1, en la que la unidad estructural derivada de un compuesto que tiene una estructura de bisfenol se deriva de un aducto de bisfenol A- óxido de propileno.

3. Resina de poliéster según la Reivindicación 1, en la que el contenido de la unidad estructural representada por la fórmula general (1) es de 5 ~ 75 partes molares con respecto a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, medido por RMN como se divulga en la descripción.

4. Resina de poliéster según la Reivindicación 1, que comprende una unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales, en donde el contenido de la unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales es de 1~30 partes molares con respecto a 100 partes molares de la unidad estructural derivada del ácido policarboxílico, medido por RMN como se divulga en la descripción.

5. Resina de poliéster según la Reivindicación 4, en la que la unidad estructural derivada de un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales se deriva del ácido trimelítico o su anhídrido.

6. Resina de poliéster según la Reivindicación 1, en la que la temperatura de transición vítrea (Tg) se establece en 45°C~100°C, determinada por DSC como se divulga en la descripción.

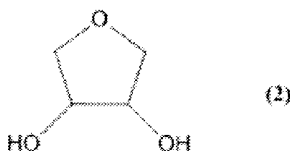
7. Resina de poliéster según la Reivindicación 1, en la que el peso molecular máximo (Mp) medido por cromatografía de permeación de gel (GPC) es 500-50.000.

8. Resina de poliéster según la Reivindicación 1, en la que la temperatura de reblandecimiento se establece en 100°C~160°C, determinada por el método divulgado en la descripción.

5 **9.** Procedimiento para fabricar la resina de poliéster según la Reivindicación 1, que comprende:

una etapa para la policondensación de una mezcla de monómeros que contiene un polialcohol representado por la siguiente fórmula general (2), un compuesto que tiene una estructura de bisfenol y ácido policarboxílico,
10 en el que el contenido del compuesto que tiene una estructura de bisfenol en la mezcla de monómeros es de 20 partes molares o más en relación con 100 partes molares del ácido policarboxílico

15 [Formula química 2]



20 **10.** Procedimiento para fabricar una resina de poliéster según la Reivindicación 9, en el que el compuesto que tiene una estructura de bisfenol es un aducto de bisfenol A-óxido de propileno.

25 **11.** Procedimiento para fabricar una resina de poliéster según la Reivindicación 9, en el que el contenido de polialcohol representado por la fórmula general (2) en la mezcla de monómeros se establece en 15~75 partes molares con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico.

30 **12.** Procedimiento para fabricar una resina de poliéster según la Reivindicación 9, en el que la mezcla de monómeros comprende un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales y el contenido del monómero que tiene al menos tres grupos funcionales en la mezcla de monómeros es de 1~30 partes molares con relación a 100 partes molares del ácido policarboxílico.

35 **13.** Procedimiento para fabricar una resina de poliéster según la Reivindicación 9, en el que el monómero que tiene al menos tres grupos funcionales es ácido trimelítico o su anhídrido.

40 **14.** Procedimiento para fabricar una resina de poliéster según la Reivindicación 9, en el que la temperatura para la policondensación de la mezcla de monómeros es 180°C~280°C.

45 **15.** Procedimiento para fabricar una resina de poliéster de acuerdo con la Reivindicación 9, en el que la mezcla de monómeros comprende un agente de liberación.

50 **16.** Tóner que comprende la resina de poliéster de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1~8.