

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 925**

51 Int. Cl.:

**G03G 9/087** (2006.01)

**G03G 9/08** (2006.01)

**C08G 63/08** (2006.01)

**C08G 63/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2011 PCT/KR2011/000059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11083969**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2011 E 11731907 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2523046**

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

30 Prioridad:

**08.01.2010 KR 20100001790**

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

**30.04.2020**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS, CO., LTD. (100.0%)  
600 Jeongja 1-dong Jangan-gu  
Suwon-si, Gyeonggi-do 440-300, KR**

72 Inventor/es:

**YOO, YOUNG MAN;  
LEE, KYE YUNE;  
LEE, TAE WOONG y  
SHIN, JONG WOOK**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 757 925 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Resina de poliéster y tóner que incluye la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una resina de poliéster y a un tóner que incluye la misma, y, más particularmente, a un tóner usado en un procedimiento de fotocopiado electrónico o en un procedimiento de impresión electrostática, y a una resina de poliéster incluida en el tóner como aglutinante.

10

**Antecedentes de la técnica**

Generalmente, un procedimiento de fotocopiado electrónico o un procedimiento de impresión electrostática incluye las etapas de: (1) formar una imagen cargada electrostáticamente o una imagen electroconductora (a continuación en el presente documento, denominada como "imagen latente electrostática") sobre la superficie de un tambor de material de grabación electrostática, por ejemplo, un tambor fotoconductor orgánico (OPC, por sus siglas en inglés *organic photoconductor*); (2) fijar electrostáticamente un tóner cargado al tambor para revelar y visualizar la imagen latente electrostática formada sobre la superficie del tambor; (3) transferir la imagen del tóner revelada a un medio de grabación tal como papel, una película de grabación o similar; y (4) fijar la imagen transferida al medio de grabación usando un rodillo de presión térmica o similar.

15

20

Un procedimiento de formación de imágenes de este tipo se usa ampliamente en los campos de copiadoras e impresoras porque el material impreso puede obtenerse rápidamente, la estabilidad de control de la imagen formada sobre la superficie del tambor de material de grabación electrostática es excelente y un aparato de formación de imágenes puede manipularse fácilmente.

25

En la etapa de revelar la imagen latente electrostática, los tóneres usados en la revelación seca se clasifican en tóneres de un componente, tóneres de dos componentes, y similares. El tóner de dos componentes incluye un cuerpo magnético para revelar y transferir la imagen latente electrostática formada en el tambor junto con una resina aglutinante, un colorante, un ajustador de carga, y otros aditivos, y se prepara en forma de partículas fundiendo, amasando, dispersando, pulverizando finamente y clasificando estos componentes del tóner. La resina aglutinante, que es el principal componente del tóner, debe tener excelente capacidad de dispersión del colorante, capacidad de fijación, capacidad de no desplazamiento, estabilidad de almacenamiento, y otras propiedades eléctricas así como excelente transparencia, y debe formar una imagen clara incluso cuando se use una pequeña cantidad de colorante. Además, preferiblemente, la resina aglutinante debe tener un amplio intervalo de tonos de color, poder mejorar la calidad de la imagen de copias o impresiones, y debe ser respetuosa con el medio ambiente.

30

35

De manera convencional, se han usado una resina de poliestireno, una resina de estireno-acrilato, una resina de epóxido, una resina de poliamida o similar como resina aglutinante. Recientemente, se están usando cada vez más resinas de poliéster que tienen una excelente capacidad de fijación y transparencia. Sin embargo, actualmente, las materias primas de muchos productos, incluyendo el tóner, están preparándose a partir de recursos fósiles tales como el petróleo y similares. Por tanto, para evitar el agotamiento de los recursos fósiles, es muy importante reducir el uso de recursos fósiles. En particular, una materia prima de la mayoría de las resinas de tóner, que es el 70% o más del tóner, es petróleo, provocando así el problema de que estén agotándose los recursos petrolíferos y el problema de calentamiento global atribuible al gran consumo de recursos petrolíferos y la descarga de dióxido de carbono en la atmósfera. Cuando una resina de origen vegetal que crece usando dióxido de carbono de la atmósfera se usa como resina de tóner, es posible resolver tanto el problema de calentamiento global como el problema del agotamiento de recursos petrolíferos porque el dióxido de carbono se recicla mediante el propio sistema. Particularmente, la biomasa obtenida a partir de polímeros de origen vegetal está recibiendo considerable atención.

40

45

50

La biomasa se denomina "organismos biológicos" que incluyen microbios, plantas que realizan la fotosíntesis usando energía solar, hongos y animales. Además, los recursos de biomasa incluyen: recursos basados en almidón que incluyen cereales y patatas; recursos basados en celulosa que incluyen productos agropecuarios tales como hierbas, pajas de arroz, paja menuda, etc.; recursos de circulación ambiental derivados de plantas glucídicas tales como la caña de azúcar, la remolacha azucarera, etc.; y recursos de origen proteico que incluyen excreciones de ganado, cadáveres de ganado, microorganismos y hongos. Los recursos de biomasa también incluyen residuos orgánicos, tales como papel, residuos de alimentos, etc.

55

Tal biomasa puede usarse prácticamente como recurso biológico, que puede convertirse en una fuente de energía o en diversas materias primas sintéticas, combinando tecnologías biológicas con tecnologías químicas. La mejor ventaja de la biomasa es que puede reproducirse. Es decir, a diferencia de otros combustibles fósiles, la biomasa no llega a agotarse, y es respetuosa con el medio ambiente porque el dióxido de carbono descargado a la atmósfera mediante la combustión se obtiene a partir de la atmósfera durante varios años por el crecimiento de animales, plantas y microbios y, por tanto, la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera no aumenta. Por tanto, la biomasa puede reemplazar los productos petroquímicos convencionales.

60

65

Para resolver el problema mencionado anteriormente, se han propuesto varias tecnologías que usan la biomasa como materia prima de una resina de tóner. Por ejemplo, las publicaciones de patente japonesas no examinadas n.ºs 2009-75544, 2008-250171, 2001-166537, 1997-274335, 1994-308765 y 1994-200250 dan a conocer tecnologías de uso de una resina de poli(ácido láctico) como resina de tóner. Sin embargo, estas tecnologías son problemáticas porque, cuando una resina de poli(ácido láctico) se usa directa o parcialmente, es difícil que la resina de poli(ácido láctico) sirva como resina termoplástica en un procedimiento de fijación porque la concentración de enlaces éster de la resina de poli(ácido láctico) es mayor que la de la resina de poliéster general. Además, estas tecnologías son problemáticas porque el tóner fabricado de esta manera se vuelve muy duro, de manera que el tóner no puede molerse suficientemente, y su tasa de producción es baja. Además, estas tecnologías son problemáticas porque se produce una gran cantidad de polvo fino mediante el choque mecánico atribuible a la agitación en un revelador, provocando así el desplazamiento y agravando la degradación de la imagen.

Mientras tanto, el peso molecular de poli(ácido láctico) no puede controlarse fácilmente porque sólo usa átomos de carbono y tiene un enlace éster, de manera que es difícil obtener las propiedades físicas requeridas de un tóner que sólo usa poli(ácido láctico). Además, el poli(ácido láctico) no puede seguir suficientemente el ritmo de un aparato de formación de imágenes en el momento de la formación de una imagen negra, provocando así defectos de fusión. Además, el poli(ácido láctico) es problemático porque su estabilidad de almacenamiento a largo plazo empeora para proporcionar una buena biodegradabilidad al tóner. Es decir, cuando un tóner fabricado de poli(ácido láctico) se deja durante un largo periodo de tiempo en condiciones de alta temperatura y alta humedad, el tóner se hidroliza, y por tanto no puede usarse el tóner. Además, cuando se dejan las impresiones durante un largo periodo de tiempo mientras se superponen entre sí, las impresiones pueden fijarse entre sí debido al tóner suavizado.

Para resolver los problemas anteriores, convencionalmente, se han usado métodos para proporcionar las propiedades físicas y características térmicas requeridas de un tóner mezclando poli(ácido láctico) con otras resinas. Sin embargo, dado que la compatibilidad y la capacidad de dispersión del poli(ácido láctico) con respecto a una resina de poliéster y un copolímero de estireno-acrilato generalmente usados en el tóner son muy malas, es muy difícil preparar un tóner usando una mezcla de poli(ácido láctico) y otras resinas. Además, la solicitud de patente internacional n.º PCT/US2006/010136 da a conocer una resina de tóner que usa isosorbida y ácido dímero que son materias primas de polimerización de circulación ambiental de origen vegetal. Sin embargo, dado que esta resina de tóner es cara, es difícil que este tóner se use comercialmente, y es difícil aumentar la cantidad de biomasa en el tóner.

El documento WO2006102280 da a conocer una composición de tóner termoplástica que comprende: una mezcla de un polímero termoplástico amorfo seleccionado del grupo que consiste en un poliéster con funcionalidad carboxilo o hidroxilo; en el que el poliéster con funcionalidad carboxilo se deriva de un dianhidrohexitol, un primer resto de diácido y un segundo resto de diácido.

Generalmente, una resina de poliéster, que se usa como resina aglutinante en el tóner, incluye bisfenol A o un derivado del mismo como componente de alcohol. Sin embargo, dado que el bisfenol A es un compuesto nocivo para el medio ambiente, ha habido intentos de desarrollar una resina de poliéster que no incluya bisfenol A o un derivado del mismo, que tenga excelente resistencia de desplazamiento, capacidad de fijación a baja temperatura, fuertes propiedades de fusión, resistencia al bloqueo, características electrostáticas, capacidad de molienda, estabilidad de almacenamiento, transparencia y similares, y que pueda formar una buena imagen revelada incluso después de dejarse durante un largo periodo de tiempo.

Se han usado catalizadores basados en germanio, catalizadores basados en antimonio, catalizadores basados en estaño y similares para la fabricación de una resina de poliéster para tóner. Sin embargo, estos catalizadores son problemáticos porque no son medioambientalmente preferibles ya que se usan en una cantidad en exceso debido a la baja actividad, y porque deterioran la transparencia de una resina de poliéster ya que tienen sus propias características de coloración (por ejemplo, los catalizadores basados en antimonio muestran una coloración gris). Por tanto, se han realizado intentos para mejorar la reactividad y la transparencia de una resina de poliéster usando catalizadores basados en titanio tales como titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, poli(titanato de butilo), titanato de éster etilacetoacético, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, un coprecipitante de  $TiO_2/SiO_2$ , un coprecipitante de  $TiO_2/ZrO_2$ , y similares.

## Divulgación

### Problema técnico

Por consiguiente, la presente invención se ha ideado para resolver los problemas mencionados anteriormente, y un objeto de la presente invención es proporcionar una resina de poliéster para tóner, que incluya una gran cantidad de biomasa ya que se usa materia prima de polimerización de circulación ambiental de origen vegetal, que no incluya bisfenol A o un derivado del mismo, y que sea respetuosa con el medio ambiente ya que no puede usarse un catalizador de metal pesado, tal como estaño, antimonio o similar.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un tóner, que pueda fabricarse eficazmente, que tenga

excelente resistencia de desplazamiento y estabilidad de almacenamiento, que tenga excelente capacidad de fijación a un material de grabación electrostática o un medio de grabación y tenga alta intensidad de la imagen, que tenga excelente durabilidad y resistencia a la humedad, y que tenga estabilidad de la imagen mejorada.

## 5 Solución técnica

Para lograr los objetos anteriores, un aspecto de la presente invención proporciona un método de preparación de una resina de poliéster para tóner, que incluye las etapas de: (a) realizar una reacción de esterificación o una reacción de intercambio de éster usando los reactantes en presencia de un catalizador basado en titanio, incluyendo los reactantes del 5 al 70% en peso de un compuesto derivado de recursos de biomasa que incluyen del 0,5 al 50% en peso de ácido láctico, ácido D o L-láctico, o un compuesto derivado del mismo, D o L-lactida, del 0,5 al 30% en peso de 1,4-3,6-dianhidrohexitol, del 0 al 10% en peso de diol alifático, del 0 al 5% en peso de ácido alifático o éster alquílico alifático y del 0,5 al 10% en peso de glicerina, como subproducto restante después de producir biodiésel a partir de aceite vegetal de biomasa; y del 30 al 94% en peso de un compuesto derivado de recursos petrolíferos que incluye un componente de ácido y un componente de alcohol; y (b) someter a policondensación los reactantes, en el que al menos una de las reacciones se realiza en presencia de 5 a 500 ppm basándose en la cantidad total de la resina de poliéster de un estabilizador térmico, en el que el estabilizador térmico es un estabilizador de polimerización;

20 en el que la resina de poliéster no incluye bisfenol A;

en el que los dioles alifáticos, que forman parte del compuesto derivado de recursos de biomasa y se preparan mediante la fermentación de azúcar,

25 en el que el ácido alifático o éster alquílico alifático, que se usa como componente de ácido de la materia prima de polimerización derivada de biomasa, es éster metílico alifático de 14 a 24 átomos de carbono;

y en el que el componente de alcohol derivado de recursos petrolíferos incluye diol cicloalifático.

30 Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona una resina de poliéster preparada según el método según la reivindicación 1, que comprende basándose en una cantidad total de la misma: del 5 al 70% en peso de un compuesto derivado de recursos de biomasa que incluye ácido láctico, ácido D o L-láctico, o el compuesto derivado del mismo, D o L-lactida, y 1,4,3,6-dianhidrohexitol; del 30 al 94% en peso de un compuesto derivado de recursos petrolíferos que incluye un componente de ácido y un componente de alcohol; y de 5 a 500 ppm, basándose en la cantidad total del poliéster, de un estabilizador térmico.

Además, el poliéster de la presente invención comprende además una resina de estireno o una resina de estireno-acrilato.

40 Además, la resina de poliéster de la presente invención tiene una temperatura de reblandecimiento de 125 a 190°C, un índice de acidez de 1 a 30 mg de KOH/g y una temperatura de transición vítrea de 58 a 75°C.

Además, otro aspecto de la presente invención proporciona un tóner que comprende la resina de poliéster de la presente invención.

## 45 Efectos ventajosos

La resina de poliéster según la presente invención incluye ácido láctico (ácido D o L-láctico) o lactida (D o L-lactida) que es un compuesto derivado del mismo, y dianhidrohexitol.

50 La resina de poliéster, que es un aglutinante que puede fabricar un tóner respetuoso con el medio ambiente, no incluye bisfenol A o un derivado del mismo, y no usa un catalizador de metal pesado tal como estaño, antimonio o similar, y por tanto es medioambientalmente beneficioso. Además, el tóner fabricado que usa la resina de poliéster según la presente invención tiene excelente estabilidad de almacenamiento, un amplio intervalo de temperatura de fusión y alta intensidad de la imagen, y puede fabricarse con un bajo coste.

## Mejor modo

60 La resina de poliéster para tóner según la presente invención incluye: ácido láctico (ácido D o L-láctico), o lactida, un compuesto derivado del mismo (D o L-lactida); y dianhidrohexitol.

65 La materia prima de polimerización derivada de biomasa se incluye en una cantidad del 5 al 70% en peso, preferiblemente del 20 al 60% en peso, y más preferiblemente del 30 al 50% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de poliéster. Cuando la cantidad de la materia prima de polimerización derivada de biomasa es menor del 5% en peso, el efecto del uso de la materia prima de polimerización derivada de biomasa es ligero. Además, cuando la cantidad de la misma es mayor del 70% en peso, no puede asegurarse la eficiencia económica de un

tóner, y se deterioran las propiedades físicas básicas de un tóner, tales como resistencia de desplazamiento, capacidad de fijación, estabilidad de almacenamiento, intensidad de la imagen, durabilidad, resistencia a la humedad y similares.

5 La materia prima de polimerización derivada de biomasa incluye ácido láctico (ácido D o L-láctico) o un compuesto de derivado del mismo (D o L-lactida). El ácido láctico (ácido D o L-láctico) o la lactida (D o L-lactida) tiene tanto propiedades de ácido como propiedades de alcohol, y se usa en una cantidad del 0,5 al 50% en peso, preferiblemente del 10 al 40% en peso, y preferiblemente del 20 al 30% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de poliéster.

10 El ácido láctico (ácido D o L-láctico) o la lactida (D o L-lactida) tiene competitividad de precios con respecto a una materia prima de polimerización derivada de petróleo. Por tanto, puede usarse la máxima cantidad del ácido láctico (ácido D o L-láctico) o la lactida (D o L-lactida) siempre que no influya en las propiedades físicas del tóner. Cuando la cantidad del ácido láctico (ácido D o L-láctico) o la lactida (D o L-lactida) es mayor del 50% en peso, el contenido del éster (un grupo polar) en la resina de poliéster aumenta de manera comparativa, y por tanto el contenido de humedad de la resina de poliéster también aumenta en las condiciones de alta temperatura y alta humedad.

15 Por tanto, cuando se deja un cartucho de tóner en las condiciones de alta temperatura y alta humedad, una imagen es buena al principio de la impresión, pero, a medida que avanza la impresión, el contenido de humedad en el tóner aumenta, de manera que se deterioran las características electrostáticas del tóner, y por tanto es fácil que una imagen sea de mala calidad. El ácido láctico (ácido D o L-láctico) o la lactida (D o L-lactida) se introduce en la etapa inicial de una reacción de polimerización para incluirse en la resina de poliéster en forma de un polímero aleatorio.

20 Cuando el ácido láctico (ácido D o L-láctico) o la lactida (D o L-lactida) se introduce en la etapa final de una reacción de polimerización o se introduce en forma de un oligómero o un polímero, existe un problema porque se bloquea en la resina de poliéster, de manera que el tóner se vuelve duro debido a la peculiar cristalinidad del poli(ácido láctico), deteriorándose así la capacidad de molienda y reduciéndose la productividad. Además, existen problemas porque se reduce la termoplaticidad de la resina de poliéster debido a su alto punto de fusión y porque se disminuye la estabilidad de almacenamiento a largo plazo de la resina de poliéster debido a su biodegradabilidad.

25 Puede usarse ácido alifático o un éster alquílico del mismo como componente de ácido de la materia prima de polimerización derivada de biomasa. Particularmente, hoy en día, el biodiésel, que es un combustible respetuoso con el medio ambiente, está recibiendo considerablemente más atención que los combustibles fósiles derivados de recursos petrolíferos. El biodiésel incluye ésteres metílicos alifáticos de 14 a 24 átomos de carbono como componentes principales. El contenido de cada componente en el biodiésel varía dependiendo de la clase de aceite (aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, etc.) que se use como materias primas del biodiésel. Cuando el ácido palmítico, que es un ácido alifático saturado, incluye una gran cantidad de éster metílico, el ácido palmítico influye en la fluidez a baja temperatura del biodiésel, de manera que no es apropiado que se use el biodiésel como combustible para vehículos en invierno.

30 Si es necesario, para mejorar la fluidez a baja temperatura del biodiésel, pueden retirarse los ésteres metílicos alifáticos del biodiésel, y los ésteres metílicos alifáticos retirados pueden usarse como subproducto. Entre los ésteres metílicos alifáticos, cuando el éster metílico palmítico se aplica a una resina de tóner, pueden usarse los recursos de una manera respetuosa con el medio ambiente adecuada para el medio ambiente, pueden reciclarse los subproductos en vista de la eficiencia económica, y pueden mejorarse las características de fusión del tóner, obteniéndose así excelente capacidad de fijación. Sin embargo, los ésteres metílicos alifáticos se limitan a éster metílico palmítico, y pueden usarse todos los ésteres metílicos alifáticos de 14 a 24 átomos de carbono en biodiésel.

35 El ácido alifático o éster alquílico alifático se usa en una cantidad del 0 al 5% en peso, y preferiblemente del 2 al 5% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de poliéster. Cuando la cantidad del mismo es mayor del 5% en peso, existe un problema porque la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de la resina de poliéster disminuye, deteriorándose así la estabilidad de almacenamiento de la resina de poliéster. Además, existe un problema porque el grado de polimerización de la resina de poliéster no puede igualarse al valor objetivo debido a un componente de ácido monovalente.

40 Se usa 1,4-3,6-dianhidrohexitol como componente de alcohol de la materia prima de polimerización derivada de biomasa. En este caso, D-sorbitol, D-manitol y D-itol, que se derivan del almidón, se condensan en presencia de un catalizador ácido que va a formarse en componentes de alcohol anulares, tales como isosorbida, isomanida e isoidida, respectivamente. Cuando estos componentes de alcohol anulares se aplican a la resina de poliéster, la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de la resina de poliéster puede aumentar.

45 El 1,4-3,6-dianhidrohexitol puede resolver el problema de la disminución de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de la resina de poliéster atribuible al uso de una gran cantidad de materia prima de polimerización derivada de biomasa. El 1,4-3,6-dianhidrohexitol se usa en una cantidad del 0,5 al 30% en peso, y preferiblemente del 1 al 20% en peso. Cuando la cantidad del mismo es mayor del 30% en peso, existe un problema porque disminuye la eficiencia económica porque es costoso. Además, existe un problema porque la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)

de la resina de poliéster aumenta excesivamente, de manera que la temperatura de reblandecimiento del tóner también aumenta, y por tanto no puede obtenerse una buena capacidad de fijación.

Se usan dioles alifáticos como componente de alcohol de la materia prima de polimerización derivada de biomasa. Los dioles alifáticos se preparan mediante la fermentación de azúcar, y pueden incluir 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y similares, que se aplican al componente de diol alifático de una resina de tóner. Los dioles alifáticos funcionan para aumentar el rendimiento de producción de la resina de poliéster aumentando la tasa de polimerización de la misma, y funcionan para mejorar la capacidad de fijación de la resina de poliéster reduciendo la viscosidad de fusión de la misma debido a que sirven como segmentos blandos en la resina de poliéster.

Este diol alifático se usa en una cantidad del 0 al 10% en peso, y preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de poliéster. Además del diol alifático, se usa glicerina, que es un subproducto restante después de producir biodiésel a partir de aceites vegetales de biomasa (aceite de palma, aceite de soja, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de colza, etc.), como componente de alcohol de la materia prima de polimerización derivada de biomasa. La pureza de la glicerina en bruto es generalmente del 70~80%. Para usar glicerina en bruto como materia prima de polimerización derivada de biomasa, se prefiere que la glicerina en bruto se refine mediante destilación fraccionada para tener una pureza del 90% o más. La glicerina sirve para otorgar a la resina de poliéster capacidad de agregación mientras que aumenta la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la misma y para mejorar la estabilidad de almacenamiento del tóner. La cantidad de glicerina (alcohol polivalente) es del 0,5 al 10% en peso, y preferiblemente del 2 al 5% en peso, basándose en la cantidad total de componentes de alcohol. Cuando la cantidad de glicerina (alcohol polivalente) es menor del 0,5% en peso, la distribución de pesos moleculares es estrecha, estrechándose así el intervalo de temperatura de fijación del tóner. Además, cuando la cantidad de la misma es mayor del 10% en peso, una resina de poliéster puede formar un gel durante un procedimiento de preparación de una resina de poliéster, y por tanto es difícil obtener una resina de poliéster deseada.

Los componentes de ácido y los componentes de alcohol derivados de recursos petrolíferos también pueden usarse siempre que los otros componentes excluyendo los componentes de la materia prima de polimerización derivada de biomasa tengan propiedades físicas que permitan que se use una resina de poliéster como aglutinante para tóner. Los componentes de ácido pueden incluir componentes de ácido dibásico aromático, componentes de ácido dibásico cicloalifático, ácidos dibásicos alifáticos, ésteres alquílicos y/o anhídridos de ácido de los mismos, y ácidos polihídricos (ácidos trihídricos, ácidos tetrahídricos, etc.). Además, los componentes de alcohol pueden incluir cicloalcoholes alifáticos y dioles alifáticos.

En particular, los componentes de ácido dibásico aromático pueden incluir ácidos dibásicos aromáticos, y ésteres alquílicos y anhídridos de ácido de los mismos, que se usan generalmente para preparar una resina de poliéster. Los ejemplos típicos de ácidos dibásicos aromáticos pueden incluir ácido tereftálico, ácido isoftálico, 5-sulfoisofталato de sodio, y similares. Los ejemplos de los ésteres alquílicos de los ácidos dibásicos aromáticos pueden incluir tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, tereftalato de dietilo, isoftalato de dietilo, tereftalato de dibutilo, isoftalato de dibutilo, 5-sulfoisofталato de dimetilo de sodio, y similares.

Los ácidos dibásicos aromáticos y ésteres alquílicos de los mismos pueden usarse independientemente o en una combinación de dos o más. Dado que el componente de ácido dibásico aromático incluye un anillo de benceno que tiene alta hidrofobicidad, puede mejorarse la resistencia a la humedad del tóner, y aumentarse la temperatura de transición vítrea (a continuación en el presente documento, denominada " $T_g$ ") de la resina de poliéster obtenida, mejorándose así la estabilidad de almacenamiento del tóner.

El componente de ácido dibásico aromático puede usarse en una cantidad del 20 al 70% en peso, preferiblemente del 25 al 50% en peso, y preferiblemente del 30 al 40% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de poliéster. En particular, los componentes de ácido tereftálico mejoran la tenacidad de la resina de poliéster y aumentan la  $T_g$  de la misma, y los componentes de ácido isoftálico aumentan la reactividad de los reactantes. Por tanto, las tasas de uso de los mismos pueden cambiarse dependiendo del fin.

Siempre que otros componentes excluyendo el componente de ácido dibásico aromático tengan propiedades físicas que permitan que se use una resina de poliéster como aglutinante para tóner, pueden ajustarse de manera apropiada las cantidades de componentes de ácido dibásico cicloalifático, ácidos dibásicos alifáticos, ésteres alquílicos y/o anhídridos de ácido de los mismos, ácidos polihídricos (ácidos trihídricos, ácidos tetrahídricos, etc.), cicloalcoholes alifáticos y dioles alifáticos, si es necesario.

Un componente de alcohol derivado de recursos petrolíferos que constituye la resina de poliéster de la presente invención incluye cicloalcoholes alifáticos. Se prefiere que cada uno de los cicloalcoholes alifáticos tenga un grupo cicloalifático de 5 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de los cicloalcoholes alifáticos pueden incluir 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y espiroglicol. Más preferiblemente, puede usarse 1,4-ciclohexanodimetanol. La cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol puede ser del 0,5 al 28% en peso, preferiblemente del 10 al 28% en peso, y más preferiblemente del 10 al 20% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de poliéster.

El 1,4-ciclohexanodimetanol aumenta el módulo de almacenamiento entre las características viscoelásticas de la resina de poliéster en el intervalo de temperaturas mayores de 170°C para permitir el desplazamiento a alta temperatura, y mejora la resistencia a la humedad del tóner, que se deteriora mediante la introducción de dianhidrohexitol hidrófilo (isosorbida o isomanida), ácido láctico o lactida, porque tiene lipofilia, mejorándose así la intensidad de la imagen del tóner.

Además, la estructura anular de 1,4-ciclohexanodimetanol mejora las características hidrolíticas y la estabilidad térmica de la resina de poliéster, y evita la reducción del peso molecular en el momento de la fabricación del tóner, mostrando así unas amplias características de región de fijación. Cuando la cantidad de 1,4-ciclohexanodimetanol es menor del 0,5% en peso, la humectabilidad del tóner aumenta porque el contenido de humedad en la resina de poliéster aumenta, y no pueden obtenerse características de desplazamiento a alta temperatura porque las características viscoelásticas se deterioran. Además, cuando la cantidad del mismo es mayor del 28% en peso, la transparencia de la película de poliéster se deteriora porque la resina de poliéster se vuelve cristalina, y la región de fijación de la resina de poliéster se deteriora porque el punto de reblandecimiento de la misma aumenta.

En la presente invención, los componentes de alcohol excluyen dioles aromáticos que no son medioambientalmente preferibles. Los ejemplos específicos de dioles aromáticos pueden incluir derivados de bisfenol A, tales como 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. Estos derivados de bisfenol A se usan generalmente, pero no son medioambientalmente preferibles.

La resina de poliéster de la presente invención incluye un estabilizador térmico comúnmente usado (estabilizador de polimerización) como aditivo. Como estabilizador térmico, pueden usarse compuestos comúnmente usados. Preferiblemente, los ejemplos del estabilizador térmico pueden incluir, pero no se limitan a, ácido fosfórico, fosfato de trimetilo y fosfato de trietilo.

El estabilizador térmico se añade en una concentración de 5 a 500 ppm, basándose en la cantidad total de la resina de poliéster.

La resina de poliéster de la presente invención, de manera similar a las resinas de poliéster generales, se prepara mediante las dos etapas de: una reacción de esterificación o una reacción de intercambio de éster; y una reacción de policondensación.

La resina de poliéster de la presente invención se prepara de la siguiente manera. En primer lugar, se cargan un componente de ácido, un componente de alcohol, ácido láctico (ácido D o L-láctico) o lactida (D o L-lactida), y un estabilizador térmico en un reactor y luego se calienta de manera que tiene lugar una reacción de esterificación o reacción de intercambio de éster, y luego se realiza una reacción de policondensación. Por tanto, al menos una de las reacciones se realiza en presencia de un estabilizador térmico.

En este caso, se prefiere que la razón molar de la utilización del componente de alcohol (G) con respecto a la utilización del componente de ácido (A) sea de 1,1 a 1,8.

La reacción de esterificación o la reacción de intercambio de éster se realiza en presencia de un catalizador basado en titanio, tal como titanato de tetraetilo, titanato de acetiltripropilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de polibutilo, titanato de éster etilacetoacético, titanato de isoestearilo, dióxido de titanio, un coprecipitante de  $TiO_2/SiO_2$ , un coprecipitante de  $TiO_2/ZrO_2$ .

Mientras tanto, no se usan catalizadores de metales pesados, tales como catalizadores basados en antimonio y catalizadores basados en estaño, por razones medioambientales. La reacción de esterificación o la reacción de intercambio de éster puede ejecutarse a una temperatura de reacción de 230 a 260°C en una atmósfera de nitrógeno mientras se retira el agua o el alcohol producidos a partir de los reactantes usando un método general.

Cuando la reacción de esterificación o la reacción de intercambio de éster se completa, se realiza una reacción de policondensación. Esta reacción de policondensación también puede realizarse en condiciones de reacción de policondensación generales. Por ejemplo, la resina de poliéster de la presente invención puede prepararse a una temperatura de 240 a 270°C, preferiblemente, 250°C o menos realizando el procedimiento de policondensación que incluye las etapas de (a) agitar los reactantes a baja velocidad a bajo vacío, (b) agitar los reactantes a alta velocidad a alto vacío, y (c) agitar los reactantes a baja velocidad mientras se mantiene la presión de un reactor a presión normal.

Durante la reacción de policondensación, se retiran los subproductos, tales como glicoles y similares, mediante destilación. En la reacción de policondensación, la presión de alto vacío puede ser de 100 mmHg o menos, y

preferiblemente de 30 mmHg o menos. Un alto vacío de este tipo es eficaz para retirar los compuestos de bajo punto de ebullición producidos a partir de la reacción de policondensación del sistema de reacción.

5 Se prefiere que la Tg de la resina de poliéster de la presente invención sea de 58 a 75°C. Cuando la Tg de la misma es menor de 58°C, existe un problema porque la capacidad de molienda y la estabilidad de almacenamiento del tóner se deterioran. Además, cuando la Tg de la misma es mayor de 75°C, existe un problema porque las características termoplásticas de la resina de poliéster son insuficientes, y por tanto la capacidad de fijación de tóner se deteriora.

10 Se prefiere que la temperatura de reblandecimiento de la resina de poliéster de la presente invención sea de 125 a 190°C, y preferiblemente de 140 a 170°C. Cuando la temperatura de reblandecimiento de la misma es menor de 125°C, existe un problema porque la Tg de la resina de poliéster disminuye, y la estabilidad de almacenamiento del tóner se deteriora, provocando así el desplazamiento a alta temperatura. Además, cuando la temperatura de reblandecimiento de la misma es mayor de 190°C, existe un problema porque la capacidad de fijación del tóner a  
15 baja temperatura se deteriora, provocando así el desplazamiento.

Además, se prefiere que el índice de acidez de la resina de poliéster de la presente invención sea de 30 mg de KOH/g o menos, preferiblemente de 1 a 30 mg de KOH/g, y más preferiblemente de 1 a 20 mg de KOH/g. Cuando el índice de acidez de la misma es mayor de 30 mg de KOH/g, existe un problema porque la estabilidad de  
20 almacenamiento de la resina de poliéster en un revelador se deteriora en el momento del almacenamiento y transporte de la resina de poliéster.

La resina de poliéster de la presente invención se usa como componente principal de una resina aglutinante de tóner. Sin embargo, si es necesario, la resina de poliéster puede usarse en combinación con una resina basada en estireno o una resina basada en estireno-acrilato.  
25

La cantidad de una resina aglutinante en el tóner de la presente invención puede ser del 30 al 95% en peso, y preferiblemente del 30 al 90% en peso. Cuando la cantidad de la resina aglutinante es menor del 30% en peso, existe un problema porque la resistencia de desplazamiento del tóner se deteriora. Además, cuando la cantidad de  
30 la misma es mayor del 95% en peso, existe un problema porque la estabilidad electrostática del tóner se deteriora.

La resina de poliéster de la presente invención puede usarse en combinación con un colorante o pigmento. Los ejemplos del colorante o pigmento pueden incluir negro de carbono, nigrosina, negro de lámpara, negro de Sudán SM, amarillo Navel, amarillo rápido mineral, rojo litol, naranja permanente 4R, y similares.  
35

Además, la resina de poliéster de la presente invención puede usarse en combinación con otros componentes de tóner, es decir, aditivos generales tales como cera, un ajustador de carga, polvo magnético y similares. Los ejemplos de la cera pueden incluir polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno-propileno, y similares. Los ejemplos del ajustador de carga pueden incluir tintes de nigrosina, tintes de azina que contienen alquilo, tintes básicos, tintes monoazoicos y complejos metálicos de los mismos, ácido salicílico y complejos metálicos del mismo, ácido alquilsalicílico y complejos metálicos del mismo, ácido naftoico y complejos metálicos del mismo, y similares. Los ejemplos del polvo magnético pueden incluir ferrita, magnetita, y similares.  
40

El tóner que incluye la resina de poliéster de la presente invención puede fabricarse mediante un método general. Por ejemplo, se amasan una resina aglutinante, un colorante y otros aditivos a una temperatura de 15 a 30°C mayor que la temperatura de reblandecimiento de la resina aglutinante usando una máquina de amasado tal como una extrusora uniaxial, una extrusora biaxial, una mezcladora o similar, y luego la mezcla amasada se molió para fabricar tóner particulado. El tamaño de partícula promedio del tóner fabricado puede ser de 5 a 10 µm, preferiblemente de 7 a 9 µm, y más preferiblemente 5 µm o menos. Es más preferido que el tóner incluya partículas que tienen un tamaño de 5 µm o menos en una cantidad del 3% en peso o menos.  
45  
50

Además del método general anterior, el tóner que incluye la resina de poliéster de la presente invención puede fabricarse mediante un método químico. El tóner producido de manera química (CPT, por sus siglas en inglés *chemically produced toner*) puede usarse como aglutinante. El método de fabricación de tóner usando un método químico es de la siguiente manera. Es decir, se dispersa una disolución, en la que se disuelve una resina previamente polimerizada en un disolvente, en un medio acuoso en presencia de un tensioactivo, un dispersante tal como una resina soluble en agua, y un estabilizador de dispersión tal como partículas inorgánicas, partículas de resina o similar para formar una suspensión o emulsión, y luego la suspensión o emulsión se calienta y se descomprime para retirar el disolvente, obteniéndose así tóner uniforme.  
55  
60

### Modo para la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Estos ejemplos se exponen para ilustrar la presente invención, y el alcance de la presente invención no se limita a los mismos. Los métodos de evaluación del rendimiento usados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes.  
65



- 5 (1) Producto de reacción de polimerización: cuando se ejecuta una reacción de polimerización en las mismas condiciones de policondensación, el caso de que el producto de reacción no pueda salir de un reactor, es decir, que haya gelificado debido a un rápido aumento de la viscosidad, se define como "malo"; el caso de que el tiempo de reacción de polimerización exceda los 300 minutos debido a una velocidad de reacción de polimerización excesivamente baja se define como "sin reaccionar"; y, el caso de que la reacción de polimerización sea una reacción normal se define como "bueno".
- 10 (2) Contenido de biomasa (%): se midió el contenido de biomasa en la resina de poliéster usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 600 MHz, y se sumaron los contenidos de las mismas.
- 15 (3) Transparencia de la resina de poliéster: se solidificó un producto de resina de poliéster fundido a alta temperatura en forma de una placa que tenía un tamaño de 1 cm × 1 cm, se recoció en un horno a 80°C durante 2 horas, y luego se evaluó a simple vista según los siguientes criterios.
- 20 ⊙: La resina de poliéster es no cristalina y transparente.
- : La resina de poliéster es algo cristalina y turbia.
- ×: La resina de poliéster es cristalina y opaca.
- 25 (4) Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>, °C): se midió la temperatura de transición vítrea de cada muestra usando calorimetría de barrido diferencial después de fundir y extinguir la muestra y luego calentar la muestra a una velocidad de 10°C/min. El valor medio entre la línea base y una línea tangente adyacente a una curva endotérmica se representa por "T<sub>g</sub>".
- 30 (5) Índice de acidez (mg de KOH/g): se disolvió una resina de poliéster en dicloroetano, se enfrió y luego se tituló mediante una disolución de KOH 0,1 N.
- 35 (6) Temperatura de reblandecimiento (°C): la temperatura a la que la mitad de 1,5 g de una muestra fluye en las condiciones de una boquilla de 1,0 Φ × 10 mm (altura), una carga de 10 kgf y una velocidad de calentamiento de 6°C/min usando un analizador de fluidez (CFT-500D, fabricado por Shimadzu Laboratories) se denomina "temperatura de reblandecimiento" en °C.
- 40 (7) Capacidad de molienda: se molió una escama fundida y extruida en el momento de la fabricación del tóner mediante un molino de chorro Hosogawa, y se clasificó mediante un clasificador (100AFG, 50ATP, 50ZPS), y se evaluó simultáneamente el rendimiento de producción del tóner por hora de la siguiente manera.
- 45 ⊙: 0,4 kg/l hora o más
- : 0,2 ~ 0,4 kg/l hora
- ×: 0 ~ 0,2 kg/l hora
- 50 (8) Estabilidad de almacenamiento: se colocaron 100 g de tóner en una botella de vidrio, se selló la botella de vidrio, se dejó el tóner a 50°C durante 48 horas, y luego se evaluó el grado de aglomeración de las partículas del tóner a simple vista de la siguiente manera:
- 55 ⊙: las partículas del tóner no se aglomeran en absoluto, y la estabilidad de almacenamiento es buena.
- : las partículas del tóner se aglomeran algo, pero la estabilidad de almacenamiento es buena.
- ×: las partículas del tóner se aglomeran notablemente, y la estabilidad de almacenamiento es mala.
- 60 (9) Temperatura mínima de fijación y temperatura de desplazamiento: cuando el papel blanco se recubre con tóner y luego pasa a través de un rodillo caliente recubierto con aceite de silicio a una velocidad de 200 mm/s, la temperatura mínima a la que el rodillo calentador mantiene una eficacia de fijación del 90% o más se define como la "temperatura mínima de fijación", y la temperatura máxima a la que el rodillo calentador mantiene una eficacia de fijación del 90% o más se define como "temperatura de desplazamiento". Se midieron la temperatura mínima de fijación y la temperatura de desplazamiento del rodillo caliente ajustando la temperatura del rodillo caliente desde 50°C hasta 230°C. El valor de la temperatura de desplazamiento menos la temperatura mínima de fijación se define como la "región de temperatura de fijación".
- 65

5 (10) Evaluación de la intensidad de la imagen del tóner: cuando se imprimieron 5000 hojas de película o papel OHP usando una impresora de blanco y negro que incluía un rodillo caliente recubierto con teflón, cuya temperatura cambia libremente y que tiene una velocidad de impresión de 40 páginas/min, se midieron el flujo de imagen y la intensidad de la imagen (imagen de área sólida) de la 100<sup>a</sup>, 2000<sup>a</sup> y 5000<sup>a</sup> usando un medidor de concentración reflectante Macbeth (RD918), y luego se evaluaron según los siguientes criterios.

⊙: la intensidad de la imagen es de 1,4 o más

10 ○: la intensidad de la imagen es de 1,2 o más

×: la intensidad de la imagen es de 1,2 o menos.

15 Las materias primas de polimerización usadas en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos son las siguientes.

TPA: ácido tereftálico

20 IPA: ácido isoftálico

DMS: 5-sulfoisofталato de dimetilo, sal de sodio

TMA: ácido trimelítico

25 EG: etilenglicol

1,2-PG: 1,2-propilenglicol

30 CHDM: 1,4-ciclohexanodimetanol

1,3-PDO: 1,3-propanodiol (diol alifático)

isosorbida: 1,4-3,6-dianhidrosorbitol

35 glicerina

lactida: L-lactida

40 C16: éster metílico palmítico

C18: éster metílico esteárico

BPA-PO: polioxipropilen-(2,3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

45 catalizador: un copolímero de dióxido de titanio y dióxido de silicio

estabilizador: fosfato de trimetilo

[Ejemplos 1-6 y ejemplos comparativos 1-6]

50 A. Preparación de resina de poliéster

Se cargó un reactor de 2 l provisto de un agitador y un condensador con reactantes (razón de componente de ácido y componente de alcohol, G/A= 1,2 ~ 1,5) que tienen los componentes y contenidos proporcionados en la tabla 1 a continuación y 100 ppm (basado en el peso total de una resina de poliéster) de un coprecipitante de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> como catalizador. Posteriormente, se calentó lentamente el reactor hasta 250°C, y se retiró el agua, que es un subproducto, del reactor, y simultáneamente tuvo lugar una reacción de esterificación.

60 Después de que se descargara completamente el agua al exterior del reactor, se transfirieron los reactantes a un reactor de policondensación provisto de un agitador, un condensador y un sistema de vacío. Se añadió un estabilizador térmico (fosfato de trimetilo), se aumentó la temperatura de reacción hasta 250°C, se disminuyó la presión de reacción hasta 50 mmHg durante 30 minutos, y luego se descargó una cantidad en exceso de diol mientras se ejecutaba la reacción a bajo vacío.

65 Posteriormente, se disminuyó lentamente la presión de reacción hasta 0,1 mmHg, y se ejecutó una reacción hasta que aparece un par de agitación predeterminado, preparándose así una resina de poliéster. Se midieron la

temperatura de reblandecimiento, la Tg y el índice de acidez del poliéster preparado, y se proporcionan en la tabla 1.

B. Fabricación del tóner

- 5 Se mezclaron 50 partes en peso de la resina de poliéster preparada, 45 partes en peso de magnetita como materia magnética y colorante, 2 partes en peso de complejo metálico basado en tinte azoico como ajustador de carga, y 3 partes en peso de cera de polietileno mediante una mezcladora, y se fundieron y se amasaron con una extrusora.

- 10 Después, se molió finamente la mezcla mediante una trituradora de molino de chorro, se clasificó mediante un clasificador de viento, y luego se recubrió con 1 parte en peso de sílice y 0,2 partes en peso de dióxido de titanio para obtener partículas de tóner que tenían un tamaño de partícula promedio en volumen de 8 a 9  $\mu\text{m}$ . Se evaluaron la capacidad de molienda, la estabilidad de almacenamiento, la temperatura mínima de fijación, la temperatura de generación de desplazamiento y la intensidad de la imagen (100 hojas, 2000 hojas y 5000 hojas) de las partículas de tóner obtenidas, y los resultados de las mismas se proporcionan en la tabla 1.

15 [Ejemplo comparativo 7]

A. Preparación de resina de poliéster

- 20 Se cargó un reactor de 2 l provisto de un agitador y un condensador con reactantes (TPA, EG, CHDM e isosorbida) que tienen los componentes y contenidos proporcionados en la tabla 1 a continuación y 50 ppm (basado en el peso total de una resina de poliéster) de un coprecipitante de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  como catalizador. Posteriormente, se calentó lentamente el reactor hasta 250°C, y se retiró el agua, que es un subproducto, del reactor, y simultáneamente tuvo lugar una reacción de esterificación.

- 25 Después de que se descargara completamente el agua al exterior del reactor, se transfirieron los reactantes a un reactor de policondensación provisto de un agitador, un condensador y un sistema de vacío. Se añadió un estabilizador térmico (fosfato de trimetilo), se aumentó la temperatura de reacción hasta 240°C, se disminuyó la presión de reacción hasta 50 mmHg durante 30 minutos, y luego se descargó una cantidad en exceso de diol mientras se ejecutaba la reacción a bajo vacío.

- 30 Posteriormente, se disminuyó lentamente la presión de reacción hasta 0,1 mmHg, y se llevó a cabo la reacción durante 30 minutos, y luego se añadieron el componente de lactida proporcionado en la tabla 1 y  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalizador en una concentración de 50 ppm basado en el peso total de una resina de poliéster, y se realizó la reacción a presión normal durante 80 minutos. Luego, se disminuyó la presión de reacción hasta 0,1 mmHg durante 10 minutos para retirar el componente de lactida sin reaccionar. Se midieron la temperatura de reblandecimiento, la Tg y el índice de acidez del poliéster preparado, y se proporcionan en la tabla 1.

B. Fabricación del tóner

- 40 Se fabricó el tóner de la misma manera que en los ejemplos 1-6 y los ejemplos comparativos 1-6.

[Tabla 1]

	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
TPA (partes en peso)	39,0	26,4	52,2	50,5	27,5	51,5	20,5	49,7	18,8	49,2	36,1	54,5	25,9
IPA (partes en peso)	0	0	0	0	0	0	10,8	0	0	0	0	0	0
TMA (partes en peso)	0	0	0	0	0	0	7,7	0,9	0	0	0	0	3,0
EG (partes en peso)	3,8	3,9	12,7	3,7	5,3	0	12,1	9,7	5,5	4,8	3,5	1,3	2,5
CHDM (partes en peso)	16,7	3,0	26,5	11,4	12,4	5,8	0	35,6	0	0	15,5	6,2	8,8
1,3-PDO (partes en peso)	0	0	0	0	0	8,3	0	0	0	0	0	11,4	0
Isosorbida (partes en peso)	13,4	0	0	28,9	0	23,6	0	0	0	36,5	0	12,5	14,8
Isomanida (partes en peso)	0	15,1	0	0	1,6	0	0	0	0	0	12,4	0	0
Glicerina (partes en peso)	3,4	2,9	1,9	5,5	3,0	8,5	0	4,1	5,4	5,3	3,1	11,8	0
Lactida (partes en peso)	23,7	45,9	6,8	0	47,8	2,2	0	0	65,4	0	21,9	2,4	45,0
C16 (partes en peso)	0	4,4	0	0	0	0	0	0	4,9	0	7,4	0	0
C18 (partes en peso)	0	0	0	0	2,4	0	0	0	0	4,2	0	0	0
BPA-PO (partes en peso)	0	0	0	0	0	0	49,0	0	0	0	0	0	0
Estabilizador térmico (ppm)	200	100	400	100	50	300	0	300	20	100	800	0	100
Tiempo de reacción de polimerización (min)	120	140	100	140	150	30	90	60	110	280	320	30	150
Producto de reacción de polimerización	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	sin reaccionar	sin reaccionar	malo	bueno
Contenido de biomasa (%)	42	68	8	40	54	45	0	4	74	53	58	37	58
Transparencia de la resina	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	x	○	☉	☉	☉	x
Tg (°C)	67	63	65	66	60	58	67	71	58	63	48	52	76
Índice de acidez (mg de KOH/g)	12	10	9	12	16	7	6	9	15	12	10	2	4
Temperatura de reblandecimiento de la resina (°C)	175	152	165	150	160	185	174	210	148	124	121	202	170
Temperatura de reblandecimiento del tóner (°C)	166	154	163	153	158	176	158	190	135	130	125	-	156
Capacidad de molienda	☉	○	☉	☉	○	☉	○	○	○	☉	x	-	x
Estabilidad de almacenamiento	☉	○	☉	○	○	○	☉	☉	x	x	x	-	x
Temperatura mínima de fijación (°C)	150	130	140	130	130	160	140	180	120	110	-	-	160
Temperatura de generación de desplazamiento (°C)	200	180	190	180	180	210	180	200	150	120	-	-	170
Región de temperatura de fijación (°C)	50	50	50	60	50	50	40	20	30	10	-	-	10



5 El tóner del ejemplo comparativo 1, que es un tóner general fabricado usando un derivado de bisfenol A que es un diol aromático, puede mostrar buena estabilidad de almacenamiento y capacidad de molienda debido a su alta temperatura de transición vítrea (Tg), pero no es respetuoso con el medio ambiente porque no incluye ninguna biomasa. Además, cuando el tóner no incluye un estabilizador térmico, la diferencia en la temperatura de reblandecimiento entre la resina de poliéster y el tóner extruido es de 10°C, y por tanto la temperatura de reblandecimiento de la misma disminuyó más significativamente como resultado de la pirólisis en el momento de la fabricación del tóner.

10 El tóner del ejemplo comparativo 2, que es un tóner no basado en BPA fabricado usando 1,4-ciclohexanodimetanol en lugar de un bisfenol A o un derivado del mismo, puede mostrar buena capacidad de molienda, estabilidad de almacenamiento e intensidad de la imagen. Este tóner es respetuoso con el medio ambiente porque no usa bisfenol A ni derivados del mismo. Sin embargo, el tóner es insuficientemente transparente porque se usa 1,4-ciclohexanodimetanol en una cantidad en exceso sin usar lactida e isosorbida o isomanida para aumentar la cristalinidad de la película de poliéster, no puede obtenerse una buena región de fijación debido a su alta temperatura de reblandecimiento, y es ligeramente respetuoso con el medio ambiente porque incluye biomasa en una cantidad del 5% en peso o menos basándose en la cantidad total de la resina de poliéster.

20 Dado que el tóner del ejemplo comparativo 3 incluye lactida en una cantidad mayor del 50% en peso, el contenido de éster (el grupo polar) en la resina de poliéster aumenta de manera comparativa, y por tanto el tóner puede incluir una gran cantidad de humedad a alta temperatura y alta humedad. Como consecuencia, se deteriora la imagen del tóner porque se deterioran las características electrostáticas del tóner, y se deterioran la capacidad de molienda, la estabilidad de almacenamiento y la región de fijación del tóner porque disminuye la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de poliéster.

25 Cada uno de los tóneres de los ejemplos comparativos 4 a 7 incluye una materia prima de polimerización de biomasa, que no es un recurso petrolífero, en una cantidad del 5 al 70% en peso basándose en la cantidad total de la resina de poliéster. Sin embargo, en el ejemplo comparativo 4, cuando la cantidad de isosorbida es mayor del 30% en peso, la velocidad de reacción de polimerización de la resina de poliéster disminuye, de manera que no puede obtenerse el grado de polimerización objetivo dentro del tiempo de reacción deseado, con el resultado de que disminuye la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de poliéster, deteriorándose así la estabilidad de almacenamiento y la región de fijación del tóner.

35 En el ejemplo comparativo 5, cuando la concentración de un estabilizador térmico en la resina de poliéster es mayor de 500 ppm, la velocidad de reacción de polimerización de la resina de poliéster disminuye, y por tanto no puede obtenerse el grado de polimerización objetivo dentro del tiempo de reacción deseado. Además, cuando la cantidad de éster metílico alifático es mayor del 5% en peso, la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de poliéster disminuye, de manera que la resina de poliéster se funde y se adhiere mediante calentamiento por fricción, con el resultado de que es imposible moler la resina de poliéster, y por tanto no puede fabricarse el tóner.

40 En el ejemplo comparativo 6, cuando la cantidad de glicerina es mayor del 10% en peso, la velocidad de reacción de polimerización de la resina de poliéster aumenta excesivamente, de manera que la resina de poliéster gelifica, con el resultado de que no es fácil moler la resina de poliéster gelificada, y por tanto no puede fabricarse el tóner. Además, cuando la cantidad de 1,3-propanodiol es mayor del 10% en peso, existe un problema porque disminuye la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de poliéster.

50 En el ejemplo comparativo 7, cuando se obtiene una materia prima de polimerización que tiene un grado de polimerización predeterminado (temperatura de reblandecimiento: de 120 a 140°C) y luego se lleva a cabo una polimerización adicional usando lactida en la etapa final de la polimerización o se lleva a cabo usando un oligómero de poli(ácido láctico) en la etapa final de la misma, existen problemas porque se bloquea el poli(ácido láctico) en la resina de poliéster, de manera que el tóner se vuelve muy duro debido a la peculiar cristalinidad del poli(ácido láctico), deteriorándose así la capacidad de molienda y disminuyéndose la productividad, porque se deterioran las características de la resina termoplástica debido a las altas características de temperatura de fusión térmica, y porque se deteriora la estabilidad de almacenamiento a largo plazo porque el poli(ácido láctico) tiene biodegradabilidad. Por tanto, se prefiere incluir ácido láctico (ácido D o L-láctico) o un compuesto de derivado del mismo (D o L-lactida) en forma de un polímero aleatorio introduciéndolo en la etapa inicial de una reacción de polimerización.

## REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de una resina de poliéster para tóner, que comprende las etapas de:
  - 5 (a) realizar una reacción de esterificación o una reacción de intercambio de ésteres usando reactantes en presencia de un catalizador basado en titanio, comprendiendo los reactantes del 5 al 70% en peso de un compuesto derivado de recursos de biomasa que incluye del 0,5 al 50% en peso de ácido láctico (ácido D o L-láctico) o un compuesto derivado del mismo (D o L-lactida), del 0,5 al 30% en peso de 1,4,3,6-dianhidrohexitol, del 0 al 10% en peso de diol alifático, del 0 al 5% en peso de ácido alifático o éster alquílico alifático, y del 0,5 al 10% en peso de glicerina como subproducto que queda después de producir biodiésel a partir de aceites vegetales de biomasa; y del 30 al 94% en peso de un compuesto derivado de recursos petrolíferos que incluye un componente de ácido y un componente de alcohol; y
  - 10 (b) someter a policondensación los reactantes,
  - 15 en el que al menos una de las reacciones se realiza en presencia de 5 a 500 ppm basándose en la cantidad total de la resina de poliéster de un estabilizador térmico, en el que el estabilizador térmico es un estabilizador de polimerización;
  - 20 en el que la resina de poliéster no incluye bisfenol A;
  - en el que los dioles alifáticos, que forman parte del compuesto derivado de recursos de biomasa, se preparan mediante la fermentación de azúcar,
  - 25 en el que el ácido alifático o éster alquílico alifático, que se usa como el componente de ácido de la materia prima de polimerización derivada de biomasa, es éster metílico alifático de 14 a 24 átomos de carbono, y
  - en el que el componente de alcohol derivado de recursos petrolíferos incluye diol cicloalifático.
- 30 2. Resina de poliéster preparada según el método de la reivindicación 1, que comprende basándose en la cantidad total de la misma: del 5 al 70% en peso de un compuesto derivado de recursos de biomasa que incluye el ácido láctico (ácido D o L-láctico) o el compuesto derivado del mismo (D o L-lactida), y 1,4,3,6-dianhidrohexitol; del 30 al 94% en peso de un compuesto derivado de recursos petrolíferos incluyendo un componente de ácido y un componente de alcohol; y de 5 a 500 ppm de un estabilizador térmico.
- 35 3. Resina de poliéster según la reivindicación 2, que comprende además una resina de estireno o una resina de estireno-acrilato.
- 40 4. Resina de poliéster según la reivindicación 2, en la que la resina de poliéster tiene una temperatura de reblandecimiento de 125 a 190°C, un índice de acidez de 1 a 30 mg de KOH/g y una temperatura de transición vítrea (Tg) de 58 a
5. Tóner, que comprende la resina de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4.