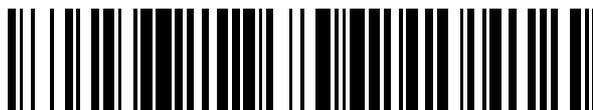


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 793**

51 Int. Cl.:
G03G 9/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06766792 .3**
96 Fecha de presentación: **16.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1901127**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2008**

54 Título: **RESINA LIGANTE PARA TONER, TONER Y PROCEDIMIENTOS PARA PRODUCIR LA RESINA LIGANTE PARA TONER.**

30 Prioridad:
17.06.2005 JP 2005177685

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.12.2011

73 Titular/es:
MITSUI CHEMICALS, INC.
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME, MINATO-KU
TOKYO 105-7117, JP

72 Inventor/es:
MURAKAMI, Shuichi;
HIROTA, Yoshihito y
SHIN, Masaaki

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 370 793 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 ligante para tóner, tóner y procedimientos para producir la resina ligante para tóner

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una resina ligante para tóner, a un tóner, y a un procedimiento para fabricar una resina ligante para tóner.

Antecedentes de la técnica

10 La fijabilidad y la propiedad anti-offset de un tóner utilizado para electrofotografía están en una relación de compromiso. Por tanto, la manera de armonizar ambas es una cuestión importante para diseñar una resina ligante para tóner. Al mismo tiempo, también se requiere que el tóner tenga una buena conservación, en otras palabras, que no provoque bloqueos, que son agregaciones de las partículas del tóner, en una unidad fijadora.

15 Con el objetivo de responder a estos requerimientos, se conoce una técnica para mejorar la fijabilidad a bajas temperaturas, introduciendo un componente cristalino en la resina ligante compuesta de una resina amorfa. Debido a que la resina cristalina se funde rápidamente y disminuye la viscosidad aproximadamente en su punto de fusión, puede disminuirse la viscosidad de la resina sólo con una pequeña cantidad de energía calorífica y, por tanto, puede esperarse una mejora en la fijabilidad.

Las técnicas conocidas públicamente para introducir una resina cristalina en la resina ligante compuesta de una resina amorfa incluyen:

(A) un procedimiento para hibridar una resina amorfa y una resina cristalina a nivel de la cadena molecular, en forma de un copolímero en bloque o un copolímero injertado (véase el documento de patente 1, por ejemplo);

20 (B) un procedimiento para mezclar una combinación muy compatible de una resina amorfa y una resina cristalina, mediante un procedimiento físico de amasado, tal como un mezclado de fusión y un mezclado de polvos (véase el documento de patente 2, por ejemplo); y

25 (C) procedimientos para mezclar una combinación menos compatible de una resina amorfa y una resina cristalina, mediante procedimientos físicos de amasado, tales como un mezclado de fusión y un mezclado de polvos (véase el documento de patente 3 y el documento de patente 4, por ejemplo).

30 Sin embargo, los procedimientos de (A) y (B) no han podido mantener un nivel suficiente de conservación, porque la porción amorfa y la porción cristalina son muy compatibles y, por consiguiente, una gran cantidad de polímero cristalino permanece sin crecer hasta formar cristales dentro de la porción amorfa. Por tanto, puede ser necesaria una etapa para estimular y controlar el crecimiento de los cristales, mediante una reasociación durante un periodo de tiempo predeterminado (véase el documento de patente 5).

35 El procedimiento de (C) ha producido dificultades para asegurar la estabilidad de las características del tóner, porque la porción amorfa y la porción cristalina son menos compatibles y, como consecuencia, el diámetro de dispersión de la resina cristalina es grande. Otro procedimiento conocido es ajustar de modo apropiado la composición de monómeros del poliéster cristalino y del poliéster amorfo para controlar la compatibilidad entre ambos y, con ello, permitir que el poliéster cristalino se disperse mientras que se mantiene un diámetro de dispersión de 0,1 a 2 µm (véase el documento de patente 6, por ejemplo). Sin embargo, sigue sin resolverse un problema en la estabilidad de las características del tóner incluso en este caso, porque el tamaño de los cristales y su distribución puede variar dependiendo de las condiciones de enfriamiento durante la fabricación de la resina ligante y la fabricación del tóner. Además, las especies de monómeros y la composición aplicables son limitadas.

40 El documento de patente 7 describe una técnica para fabricar la resina ligante, mediante la polimerización de monómeros de vinilo en presencia de un poliéster cristalino que tiene un doble enlace insaturado en el terminal molecular.

[Documento de patente 1] Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público nº H4-26858

[Documento de patente 2] Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2001-222138

45 [Documento de patente 3] Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público nº S62-62369

[Documento de patente 4] Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2003-302791

[Documento de patente 5] Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público nº H1-35456

[Documento de patente 6] Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2002-287426

[Documento de patente 7] Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público nº H3-6572

Descripción de la invención

5 Sin embargo, la técnica descrita en el documento de patente 7 ha hecho surgir el problema de una mala propiedad anti-offset y conservación, debido a que al contenido en poliéster cristalino de la resina ligante es muy grande.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una técnica para armonizar la excelencia en la fijabilidad a baja temperatura y la propiedad anti-offset del tóner.

10 Después de investigaciones profundas, los presentes inventores completaron la presente invención descrita a continuación.

Según la presente invención, se proporciona una resina ligante para tóner que comprende una resina híbrida de una resina cristalina (X) y una resina amorfa (Y), que tiene un pico de peso molecular de 30.000 o mayor, y una resina amorfa (Z) que tiene un pico de peso molecular menor que 30.000.

15 Según la presente invención, la resina ligante para tóner está compuesta por una mezcla de una resina híbrida de una resina cristalina y una resina amorfa, y una resina amorfa, de forma que puede mejorarse la propiedad anti-offset, la fluidez bajo una atmósfera caliente, y la conservación.

En la resina ligante para tóner de la presente invención, la resina híbrida puede obtenerse sintetizando la resina amorfa (Y) en presencia de la resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces.

20 La resina híbrida en la presente puede obtenerse mediante el procedimiento siguiente. En primer lugar, se hacen reaccionar entre sí un compuesto que tiene un grupo o grupos hidroxilo o un grupo o grupos carboxilo (un grupo ácido maleico, por ejemplo) y un enlace insaturado, y una resina cristalina (poliéster cristalino, por ejemplo) para introducir los dobles enlaces insaturados en las moléculas de la resina cristalina para obtener con ello la resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces. Después, la resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces y la resina amorfa (Y) (monómero de vinilo, por ejemplo) se dejan polimerizar para obtener con ello la resina híbrida como un copolímero. Puede utilizarse una pluralidad de monómeros como el monómero de vinilo.

25 El pico de peso molecular en la presente puede definirse según se calcula mediante el procedimiento de medición descrito a continuación. Para el caso en que se observe una pluralidad de picos de peso molecular, el pico de peso molecular en este contexto puede definirse como el pico de peso molecular de mayor abundancia.

30 En la resina ligante para tóner de la presente invención, la resina cristalina (X) puede ser una resina con una base de poliéster cristalino, y la resina amorfa (Y) y la resina amorfa (Z) pueden ser resinas con una base de estireno-acrilo.

En la resina ligante para tóner de la presente invención, la resina cristalina (X) puede ser incompatible con la resina amorfa (Z), y la resina amorfa (Y) puede ser compatible con la resina amorfa (Z).

35 Debe entenderse que "compatible" significa en la presente que cantidades predeterminadas de dos especies de resina disueltas y mezcladas en un disolvente no muestran separación después de haber retirado el disolvente, o que la fase de isla que se haya separado tiene un tamaño de 50 µm o menor. Por ejemplo, un estado permitido es aquel en el que no se observa separación, o en el que la fase de isla separada sólo tiene un tamaño de 50 µm o menor, cuando se disuelven y se mezclan 50 g de cada una de las dos resinas descritas anteriormente en 170 g de xileno, y el disolvente se haya retirado después. En la presente, "incompatible" significa que la fase de isla separada después de operaciones similares es de 50 µm o mayor.

40 En la resina ligante para tóner de la presente invención, la resina híbrida puede ser insoluble en THF y soluble en cloroformo, y la resina amorfa (Z) puede ser soluble en THF.

45 La resina ligante para tóner de la presente invención puede tener, como se describe a continuación, una estructura reticulada que tiene partículas de la resina híbrida enlazadas entre sí. La estructura reticulada de la presente está formada no por la unión química de las partículas de la resina híbrida, sino que se basa en la interacción entre las cadenas poliméricas inducida por un fenómeno de separación de fases. Por tanto, la resina híbrida puede permanecer soluble en cloroformo.

La resina ligante para tóner de la presente invención puede tener una estructura de isla, considerando la resina

híbrida como matriz, y la resina amorfa (Z) como dominio.

5 En virtud de esta configuración, las características de fusión inherentes a la resina cristalina (X) que compone la matriz pueden hacer una contribución predominante en el tóner fundido que contiene la resina ligante para tóner, incluso aunque el contenido de la resina cristalina (X) sea pequeño. Como consecuencia, la fijabilidad a baja temperatura puede mantenerse a un nivel deseable, incluso con un pequeño contenido en resina cristalina (X). También pueden mejorarse la conservación y la propiedad anti-offset, porque el contenido en resina cristalina (X) puede reducirse.

En la resina ligante para tóner de la presente invención, la proporción de área parcial de la matriz puede ser del 60% o menor, y el tamaño medio de partícula del dominio puede ser de 2 μm o menor.

10 En la resina ligante para tóner de la presente invención, el área de la porción de matriz en la estructura de isla puede reducirse. Incluso con esta configuración, la fijabilidad a baja temperatura puede mantenerse a un nivel deseable, y la conservación y la propiedad anti-offset pueden mejorar. Mediante el ajuste del tamaño medio de partícula del dominio a aproximadamente este nivel, la fijabilidad a baja temperatura puede mejorar y, por tanto, pueden obtenerse una características del tóner estables.

15 La resina ligante para tóner de la presente invención puede contener micelas de la resina híbrida que tengan una porción de la resina cristalina (X) orientada hacia el interior, y que tengan una porción de la resina amorfa (Y) orientada hacia el exterior.

20 En virtud de las micelas formadas de esta manera por la resina híbrida en la resina ligante para tóner de la presente invención, la estructura reticulada descrita a continuación puede producirse con más facilidad y, por tanto, puede mejorarse la fijabilidad a baja temperatura.

La resina ligante para tóner de la presente invención puede tener una estructura reticulada que tenga micelas unidas entre sí.

También es posible permitir que la resina ligante para tóner forme una estructura reticulada controlando los pesos moleculares de la resina híbrida y de la resina amorfa (Z), tal como se describió anteriormente.

25 La resina ligante para tóner de la presente invención puede tener una estructura reticulada que tenga partículas de la resina híbrida unidas entre sí.

30 La estructura reticulada de la presente puede presentarse como una fase continua o parcialmente continua de partículas de la resina híbrida. Las partículas de la resina híbrida dentro de la estructura reticulada pueden mejorar la respuesta térmica, y pueden disminuir la viscosidad de la resina por entero con una pequeña cantidad de energía calorífica.

En la resina ligante para tóner de la presente invención, la resina amorfa (Z) puede dispersarse en la estructura reticulada.

35 En virtud de esta configuración, la resina amorfa (Z) puede dispersarse con facilidad cuando la estructura reticulada compuesta por las partículas de la resina híbrida se resuelve. Como consecuencia, la fijabilidad a baja temperatura del tóner puede mejorar incluso con un pequeño contenido en resina cristalina (X).

La resina ligante para tóner de la presente invención puede tener un módulo elástico en el almacenaje a 100 °C de $2,0 \times 10^5$ Pa o menor.

La resina ligante para tóner de la presente invención puede tener un valor de acidez de 1 mg KOH/g o mayor, a 20 mg KOH/g o menor.

40 Según la presente invención se proporciona un tóner que contiene cualquiera de las resinas ligantes para tóner descritas anteriormente, y un colorante.

Con esta configuración, el tóner puede armonizar la excelencia en la fijabilidad a baja temperatura y la propiedad anti-offset.

45 Según la presente invención se proporciona un procedimiento para sintetizar una resina amorfa (Y), en presencia de una resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces, para formar con ello una resina híbrida de la resina cristalina (X) y la resina amorfa (Y), que tiene un pico de peso molecular de 30.000 o mayor, y mezclar la resina híbrida y una resina amorfa (Z) que tiene un pico de peso molecular menor que 30.000 para formar con ello una resina ligante para tóner.

En el procedimiento para fabricar una resina ligante para tóner de la presente invención, la formación de la resina ligante para tóner puede incluir además producir una mezcla de resina que tiene la resina híbrida y la resina amorfa (Z) mezcladas en un disolvente capaz de disolver la resina amorfa (Z); y retirar el disolvente de la mezcla de resina.

5 Según la presente invención, se puede armonizar una excelente fijabilidad a baja temperatura y la propiedad anti-offset en un tóner.

Breve descripción de los dibujos

Los anteriores y otros objetos, ventajas y características de la presente invención serán más evidentes a partir de las siguientes realizaciones preferibles descritas junto con los dibujos adjuntos.

10 La figura 1 es un dibujo que muestra un ejemplo de microfotografía electrónica de barrido de una resina ligante para tóner empleada en el ejemplo 4;

la figura 2 es un dibujo que muestra un ejemplo de microfotografía electrónica de un componente insoluble en THF extraído de la resina ligante para tóner utilizada en el ejemplo 4;

la figura 3 es un dibujo que muestra de modo esquemático una configuración que tiene una estructura reticulada compuesta de partículas de resina híbrida (H) enlazadas entre sí;

15 la figura 4 es un dibujo esquemático que muestra con precisión la resina híbrida (H); y

la figura 5 es un dibujo esquemático que muestra con precisión una única porción de malla mostrada en la figura 3.

Mejor modo de realizar la invención

20 La resina ligante para tóner de la presente invención incluye una resina híbrida de una resina cristalina (X) y una resina amorfa (Y), que tiene un pico de peso molecular de 30.000 o mayor, y una resina amorfa (Z) que tiene un pico de peso molecular menor que 30.000. La resina ligante para tóner puede contener una mezcla de resina que es una mezcla de la resina híbrida (H) de la resina cristalina (X) y la resina amorfa (Y), y la resina cristalina no hibridada (X); y la resina amorfa (Z). La mezcla de resina puede contener también la resina amorfa no hibridada (Y).

Estructura de isla

25 En la presente invención, la resina ligante para tóner puede tener una estructura de isla, considerando la resina híbrida (H) como matriz, y la resina amorfa (Z) como dominio.

En la resina ligante para tóner de la presente invención, la proporción de área parcial de la matriz puede ajustarse al 60% o menor. Mediante el ajuste del contenido de la matriz hasta este nivel puede mejorarse la conservación de la resina ligante para tóner.

30 El tamaño medio de partícula del dominio en la resina ligante para tóner de la presente invención puede ajustarse a 2 μm o menor. Mediante el ajuste del tamaño medio de partícula del dominio a este nivel puede mejorarse la fijabilidad a baja temperatura y, por tanto, pueden obtenerse unas características del tóner estables.

35 En general, el tóner mejora su fijabilidad a baja temperatura a medida que aumenta el contenido en resina cristalina (X). En la resina ligante para tóner de la presente invención, los dominios compuestos de la resina amorfa (Z) que tiene un tamaño de partícula muy pequeño se dispersan en la matriz compuesta por la resina híbrida (H) que contiene la resina cristalina (X). En virtud de esta configuración, cuando la resina híbrida (H) se funde por el calentamiento del tóner para la fijación, la matriz compuesta por la resina híbrida (H) se resuelve, y la resina amorfa (Z) que se ha dispersado en ella manteniendo un tamaño de partícula muy pequeño puede dispersarse con facilidad. Como consecuencia, la fijabilidad a baja temperatura del tóner puede mejorar, incluso con un contenido pequeño de resina cristalina (X).

Estructura reticulada

40 En la presente invención, la resina ligante para tóner puede tener una estructura reticulada (estructura de malla) que presente partículas de la resina híbrida (H) enlazadas entre sí. La estructura de la resina ligante para tóner de la presente invención puede observarse bajo un microscopio electrónico de transmisión o un microscopio de sonda de barrido.

45 La figura 3 es un dibujo que muestra de modo esquemático una configuración que tiene una estructura reticulada en la que las partículas de la resina híbrida (H) están enlazadas entre sí.

En una resina ligante para tóner 10 de la presente, partículas 100 compuestas por la resina híbrida (H) están enlazadas entre sí para formar una estructura reticulada. Aunque no se muestra en el dibujo, la resina amorfa (Z) está dispuesta en malla 110 de la estructura reticulada formada por las partículas 100. En otras palabras, la resina ligante para tóner 10 tiene una estructura de isla que presenta una matriz compuesta por una estructura reticulada de la resina híbrida (H), y un dominio compuesto por la resina amorfa (Z) dispersa en ella.

Los presente inventores han realizado investigaciones para ajustar un material para componer la resina ligante para tóner de la presente invención, de modo que la resina híbrida (H) pueda formar las micelas que tienen una porción de la resina cristalina (X) orientada hacia el interior, y una porción de la resina amorfa (Y) orientada hacia el exterior, y de modo que las partículas 100 de la resina híbrida (H) puedan configurarse. La figura 4(a) es un dibujo esquemático que muestra con precisión la resina híbrida (H) 105. La resina híbrida (H) 105 mostrada en la presente tiene una resina con una base de poliéster cristalino (C-Pes) como resina cristalina (X), y una resina con una base de estireno-acrilo (St-Mac) como resina amorfa (Y). Antes de que se forme la resina híbrida 105, la resina cristalina (X) puede tener, por ejemplo, dobles enlaces atribuibles al anhídrido maleico. La resina híbrida 105 tiene este tipo de enlaces sencillos derivados de los dobles enlaces. La resina amorfa (Y) de la presente preferiblemente tiene un pico de peso molecular mayor que el de la resina cristalina (X).

Por ejemplo, la resina cristalina (X) puede tener un pico de peso molecular de 3.000 o mayor, a 20.000 o menor. La resina híbrida de la resina cristalina (X) y la resina amorfa (Y) pueden tener un pico de peso molecular de 30.000 o mayor, y menor que 1.000.000.

Cuando una mezcla de resina que contiene la resina híbrida (H) 105 configurada de este modo se mezcla con la resina amorfa (Z), tal como se muestra en la figura 4(b), la resina híbrida (H) supuestamente forma una micela que tiene la porción de resina cristalina (X) 102 orientada hacia el interior, de modo que rodea la resina cristalina sin reaccionar (material sin reaccionar 106) en la mezcla de resina, y tiene la porción de resina amorfa (Y) 104 orientada hacia el exterior. La partícula 100 se forma de esta manera. Debe entenderse que la partícula 100 mostrada en la figura 3 tiene una configuración similar.

La figura 5(a) es un dibujo esquemático que muestra con precisión una de las porciones de malla 110 mostrada en la figura 3. La resina amorfa (Z) 112 se coloca en la malla 110. Mediante la formación de las micelas que aparecen en la figura 4(b), la resina híbrida (H) 105 permite que la resina cristalina (X) 102 se disperse de modo uniforme en la resina amorfa (Y) 104 y la resina amorfa (Z) 112, mientras que se mantiene su tamaño de partícula en un nivel suficientemente más pequeño que el tamaño de partícula del tóner. El tamaño de partícula de la porción de resina cristalina (X) 102 de las partículas 100 puede ajustarse, por ejemplo a 0,01 μm o mayor. El tamaño de partícula de la porción de resina cristalina (X) 102 de las partículas 100 puede ajustarse, por ejemplo a 1 μm o menor, y preferiblemente 0,1 μm o menor. La figura 5(b) muestra una configuración que tiene la resina amorfa (Z) 112 retirada de ella. Tal como se describirá a continuación, si la resina ligante para tóner 10 se sumerge en THF, la resina amorfa (Z) 112 se disuelve en THF, y la malla 110 se deja como huecos.

En la presente invención, la micela que se muestra en la figura 4(b) se forma supuestamente en el disolvente, si la mezcla de resina que contiene la resina híbrida (H) se mezcla con la resina amorfa (Z). La retirada posterior del disolvente induce la separación de fases de la resina híbrida de la resina cristalina (X) y la resina amorfa (Y), de la resina amorfa (Z), según se va retirando el disolvente. La resina amorfa (Y) de la presente tiene un peso molecular grande comparado con la resina amorfa (Z) y, por tanto, existe una gran diferencia en la viscosidad entre ambos componentes. Como consecuencia se produce una separación de fases, en la que la separación de fases de la resina cristalina (X) se suprime de modo apropiado cuando se ve afectada por la resina amorfa (Y) que tiene un peso molecular grande, permitiendo con ello que la resina amorfa (Z) tenga un peso molecular pequeño y que sea más soluble en el disolvente para producir núcleos de modo selectivo. Como consecuencia, la resina híbrida (H) que tiene un peso molecular grande se une entre sí, para formar con ello la estructura reticular.

En la resina ligante para tóner de la presente invención, la resina amorfa (Z) se dispersa en la estructura reticular compuesta de la resina híbrida (H) que contiene la resina cristalina (X). La estructura reticular está formada por las partículas, compuestas de micelas de la resina híbrida (H) unidas entre sí. Por tanto, se supone que la estructura reticular compuesta por la resina híbrida (H) se resuelve con facilidad cuando la resina híbrida (H) se funde con el calentamiento del tóner para la fijación, de modo que también la resina amorfa (Z) dispersada en ella puede dispersarse con facilidad. Como consecuencia, la fijabilidad a baja temperatura del tóner puede mejorar, incluso con un contenido pequeño de resina cristalina (X).

Los materiales preferibles utilizados en la presente invención se describirán a continuación.

Resina cristalina (X)

En la presente invención, la resina cristalina (X) puede ser, por ejemplo, resina con una base de poliéster, resina

con una base de poliolefina, y una resina híbrida (H) con estas resinas combinadas. La resina cristalina (X) puede ser un componente insoluble en THF.

5 La resina cristalina (X) puede estar compuesta generalmente por una resina con una base de poliéster cristalino. Esta configuración permite controlar con facilidad el punto de fusión. La resina con una base de poliéster cristalino en la presente se ajusta preferiblemente para que tenga un pico de temperatura de fusión de 50 °C o mayor, y preferiblemente de 80 °C o mayor. Mediante el ajuste del pico de temperatura de fusión a 50 °C o mayor puede mejorarse la conservación. La resina con una base de poliéster cristalino puede ajustarse para que tenga un pico de temperatura de fusión de 170 °C o menor, y preferiblemente de 110 °C o menor. Mediante el ajuste del pico de temperatura de fusión a 170 °C o menor puede mejorarse la fijabilidad a baja temperatura.

10 La resina con una base de poliéster cristalino puede ajustarse para que tenga un pico de peso molecular de 1.000 o mayor. Mediante el ajuste del peso molecular 1.000 o mayor puede mejorarse la conservación. La resina con una base de poliéster cristalino puede ajustarse todavía más para que tenga un pico de peso molecular de 100.000 o mayor. Mediante el ajuste del peso molecular 100.000 o menor puede evitarse la disminución en la velocidad de cristalización y mejorarse la productividad.

15 La resina con una base de poliéster cristalino puede ser una resina obtenida permitiendo reaccionar un diol alifático y un ácido dicarboxílico alifático mediante una polimerización de condensación. El número de átomos de carbono del diol alifático de la presente es preferiblemente de 2 a 6, y más preferiblemente de 4 a 6. El número de átomos de carbono del ácido dicarboxílico alifático es preferiblemente de 2 a 22, y más preferiblemente de 6 a 20.

20 El diol alifático que tiene de 2 a 6 átomos de carbono puede ejemplificarse por el 1,4-butandiol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, 1,4-butandiol y 1,5-pentandiol.

25 El ácido dicarboxílico alifático que tiene de 2 a 22 átomos de carbono puede ejemplificarse por ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, tal como ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido glutacónico; ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido decandiol, ácido undecandiol, ácido dodecandicarboxílico, ácido hexadecandiónico, ácido octadecandiónico, y ácido eicosandiónico; y anhídridos y ésteres de alquilo (de 1 a 3 átomos de carbono) de estos ácidos.

30 La resina con una base de poliéster cristalino se obtiene generalmente permitiendo reaccionar entre sí un componente alcohólico y un componente de ácido carboxílico en una atmósfera de un gas inerte, preferiblemente a una temperatura de 120 °C a 230 °C. En esta reacción puede utilizarse si es necesario cualquier catalizador conocido públicamente para la esterificación y cualquier inhibidor de la polimerización. También es posible reducir la presión del sistema de reacción en la última mitad de la reacción de polimerización para acelerar la reacción.

Resina amorfa

35 En la presente invención, la resina amorfa (Y) y la resina amorfa (Z) pueden ser, por ejemplo, una resina con una base de estireno-acrilo, una resina con una base de poliéster, una resina con una base de poliéster-poliamida, y una resina híbrida formada por estas resinas combinadas. La resina amorfa (Y) y la resina amorfa (Z) también pueden ser componentes solubles en THF.

La resina amorfa (Y) y la resina amorfa (Z) son preferiblemente el mismo tipo de resina.

40 La resina amorfa (Y) y la resina amorfa (Z) pueden ser generalmente una resina con una base de estireno-acrilo. La resina con una base de estireno-acrilo tiene una higroscopicidad extremadamente baja, y resulta excelente con respecto a la estabilidad ambiental y, por tanto, se emplea preferiblemente como la resina amorfa (Y) y la resina amorfa (Z) en la presente invención.

En la presente invención, resina con una base de estireno-acrilo puede ser un copolímero de un monómero con una base de estireno y un monómero con una base de acrilo. El monómero con una base de estireno y el monómero con una base de acrilo utilizados para la resina con una base de estireno-acrilo no se limitan específicamente, pero pueden ser los que aparecen a continuación.

45 El monómero con una base de estireno puede ser generalmente estireno, α -metilestireno, p-metoxiestireno, p-hidroxiestireno, y p-acetoxiestireno.

50 El monómero con una base de acrilo puede ser, por ejemplo, ácido acrílico; ácido metacrílico; acrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo, y acrilato de estearilo; metacrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, y metacrilato de estearilo; acrilatos que contienen un grupo

5 hidroxilo, tales como acrilato de hidroxietilo; metacrilatos que contienen un grupo hidroxilo, tales como metacrilato de hidroxietilo; acrilatos que contienen un grupo amino, tales como acrilato de dimetilaminoetilo y acrilato de dietilaminoetilo; metacrilatos que contienen un grupo amino, tales como metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo; acrilatos que contienen un grupo glicidilo, tales como acrilato de glicidilo y acrilato de β -metilglicidilo; y metacrilatos que contienen un grupo glicidilo, tales como metacrilato de glicidilo y metacrilato de β -metilglicidilo.

10 Además de éstos, pueden utilizarse monómeros con una base de nitrilo, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo; éteres vinílicos, tales como vinil etil éter; y un ácido carboxílico insaturado o su anhídrido, tal como ácido maleico, ácido itacónico, y monoéster del ácido maleico, como monómeros copolimerizables con los monómeros descritos anteriormente.

15 De éstos, se emplea preferiblemente un monómero con una base de estireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, metacrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, y un ácido carboxílico insaturado, y se emplea más preferiblemente estireno, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, y metacrilato de laurilo.

Las propiedades deseables de cada una de la resina amorfa (Y) y la resina amorfa (Z) se describirán a continuación.

Resina amorfa (Y)

20 Tal como se describió anteriormente, puede utilizarse una resina con una base de estireno-acrilo como la resina amorfa (Y). Por tanto, las propiedades físicas pueden controlarse con facilidad. También pueden utilizarse las que contienen acrilato de butilo (BA) como la resina amorfa (Y). Por tanto, puede disminuirse la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina híbrida (H), y puede mejorarse la fijabilidad a baja temperatura.

Fabricación de la resina híbrida (H)

25 La resina híbrida de la resina cristalina (X) y la resina amorfa (Y) (también denominada simplemente "resina híbrida (H)" en lo sucesivo) puede prepararse generalmente introduciendo dobles enlaces en la resina cristalina (X), y sintetizando la resina amorfa (Y) en presencia de la resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces introducidos de esta forma en ella.

30 El número de dobles enlaces introducidos en la resina cristalina (X) puede ajustarse generalmente a 0,05 o más de media, y más preferiblemente a 0,2 o mayor, por cadena individual de polímero cristalino. Mediante el ajuste del número de dobles enlaces que se van a introducir a 0,05 o mayor puede obtenerse una cantidad suficiente de resina híbrida (H), la resina cristalina (X) puede dispersarse de una manera deseable y, por tanto, pueden obtenerse unas características del tóner estables. El número de dobles enlaces que se van a introducir en la resina cristalina (X) puede ajustarse a menos de 1,5 de media, y más preferiblemente a menos de 1, por cadena individual de polímero cristalino. Mediante el ajuste del número de dobles enlaces que se van a introducir a menos de 1,5, el contenido en resina cristalina sin reaccionar no hibridada (X) puede mantenerse a un nivel apropiado, la cristalinidad puede mejorar y, por tanto, la conservación puede mejorar.

40 La resina cristalina (X) puede configurarse para que tenga, en su porción terminal, un grupo funcional tal como un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo epoxídico, un grupo amino y un grupo isocianato. La introducción de dobles enlaces en la resina cristalina (X) puede realizarse generalmente permitiendo reaccionar el grupo funcional terminal de la resina cristalina (X) con un monómero de vinilo que tenga un grupo funcional reactivo con el grupo funcional de la resina cristalina (X). El monómero de vinilo que tiene un grupo funcional reactivo con el grupo funcional de la resina cristalina (X) puede ejemplificarse por el ácido (met)acrílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de glicidilo. De éstos, mediante la adición de anhídrido maleico a la resina cristalina (X) que tiene un grupo hidroxilo terminal puede introducirse un doble enlace en la resina cristalina (X). Por tanto, las propiedades físicas pueden controlarse con facilidad. En este caso, el contenido en monómero de vinilo por 100 g de resina cristalina (X) puede ajustarse de 1 mmol o mayor, a 200 mmol o menor.

50 La adición de anhídrido maleico a la resina cristalina (X) que tiene un grupo hidroxilo terminal puede realizarse generalmente en una atmósfera de un gas inerte, permitiendo que los materiales de origen reaccionen entre sí preferiblemente a una temperatura de 120 °C a 180 °C. La cantidad de carga del anhídrido maleico se ajusta al 0,05% o mayor, y preferiblemente al 0,2% o mayor, con relación al grupo hidroxilo equivalente de la resina cristalina (X). Mediante el ajuste de la cantidad de carga del anhídrido maleico al 0,05% o mayor del grupo hidroxilo equivalente de la resina cristalina (X) puede obtenerse una cantidad suficiente de la resina híbrida (H). Por tanto, la

resina cristalina (X) puede dispersarse con más facilidad y, por tanto, pueden obtenerse unas características del tóner estables. La cantidad de carga del anhídrido maleico puede ajustarse preferiblemente a menos del 75%, más preferiblemente a menos del 50% del equivalente del grupo hidroxilo de la resina cristalina (X). Mediante el ajuste de la cantidad de carga del anhídrido maleico a menos del 75% del equivalente del grupo hidroxilo de la resina cristalina (X) puede mantenerse el contenido de resina cristalina sin reaccionar no hibridada (X) a un nivel apropiado, y puede mejorarse la cristalinidad. También puede mejorarse la conservación.

Los presentes inventores también descubrieron lo siguiente. Cuando se introducen dobles enlaces en la resina cristalina (X) mediante una modificación con anhídrido maleico, cuanto mayor sea el tiempo de modificación con anhídrido maleico, mejor será el rendimiento de la modificación con anhídrido maleico, y mayor será el rendimiento de la formación de micelas, tal como se muestra en la figura 4(b). El tamaño medio de partícula del dominio (que se corresponde con la malla de red 110 en la figura 3) compuesto por la resina amorfa (Z) se ve afectado por el estado de formación de las micelas de la resina híbrida (H). De modo más específico, un bajo rendimiento de formación de las micelas puede hacer sea menos probable que se produzca la estructura reticular y, por tanto, el tamaño medio de partícula del dominio puede hacerse grande. El rendimiento de la formación de micelas se ve afectado supuestamente por el tiempo de la modificación con anhídrido maleico de la resina de poliestireno. Como ejemplo de un caso en que se emplea una resina híbrida de la resina con una base de poliéster cristalino y una resina con una base de estireno-acrilo como la resina híbrida (H), el tamaño medio de partícula del dominio después de una hora de modificación con anhídrido maleico será de 3 a 4 μm , mientras que el tamaño medio de partícula del dominio puede reducirse de 0,1 a 2 μm después de 3 horas de modificación con anhídrido maleico. Aunque la razón para ello aún no está clara, se produce supuestamente porque el tiempo de modificación con anhídrido maleico alargado hasta cierto grado puede dimerizar la resina cristalina (X), y con ello es menos probable que se produzcan micelas.

El rendimiento de la formación de micelas puede ajustarse para también controlando la cantidad de carga del ácido maleico con relación a la resina cristalina (X). Un posible ajuste en la presente es ácido maleico:cadena individual de polímero cristalino = 1:2 en proporción molar. El valor de acidez de la resina ligante para tóner puede ajustarse de 1 mg KOH/g o mayor, a 20 mg KOH/g o menor. En virtud de este ajuste puede aumentar el rendimiento de la formación de micelas y con ello es más probable que se produzca la estructura reticular. Por consiguiente, el tamaño medio de partícula del dominio puede reducirse y con ello puede potenciarse un efecto de fijabilidad a baja temperatura.

La síntesis de la resina amorfa (Y) en presencia de la resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces introducidos en ella puede realizarse mediante un procedimiento arbitrario seleccionado, por ejemplo, de una polimerización en disolución, una polimerización en masa, una polimerización en suspensión, una polimerización en emulsión, una combinación de una polimerización en masa y una polimerización en disolución, etc. De éstas, la polimerización en disolución resulta preferible a la vista de la facilidad de controlar la polimerización.

La proporción composicional en masa típica de la resina cristalina (X)/resina amorfa (Y) en la síntesis de la resina amorfa (Y) en presencia de la resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces introducidos en ella puede ser, basándose en la resina cristalina (X), de 20/80 o mayor, y menor que 80/20, y más preferiblemente de 30/70 o mayor, y menor que 70/30. Mediante el ajuste de la proporción composicional en masa de la resina cristalina (X)/resina amorfa (Y) a 20/80 o mayor, basándose en la resina cristalina (X), puede mejorarse la fijabilidad de modo deseable. Mediante el ajuste de la proporción composicional en masa de la resina cristalina (X)/resina amorfa (Y) a menos de 80/20, basándose en la resina cristalina (X), pueden desarrollarse unas características del tóner estables mientras que se suprime el diámetro de dispersión de la resina cristalina (X).

El pico de peso molecular de la resina híbrida (H) de la resina cristalina (X) y la resina amorfa (Y) puede ajustarse, por ejemplo, a 30.000 o mayor, y preferiblemente a 70.000 o mayor. Mediante el ajuste del pico de peso molecular de la resina híbrida (H) a 30.000 o mayor puede mejorarse la conservación. El pico de peso molecular de la resina híbrida (H) de la resina cristalina (X) y la resina amorfa (Y) puede ajustarse a menos de 1.000.000, preferiblemente a menos de 800.000, y más preferiblemente a menos de 500.000. Mediante el ajuste del pico de peso molecular de la resina híbrida (H) a menos de 1.000.000 puede asegurarse un efecto de mejorar la fijabilidad a un nivel deseable.

Resina amorfa (Z)

El pico de peso molecular de la resina amorfa (Z) puede ajustarse a 1.000 o mayor, y preferiblemente a 3.000 o mayor. Mediante el ajuste del pico de peso molecular de la resina amorfa (Z) a 1.000 o mayor puede obtenerse un nivel suficiente de resistencia de la resina. El pico de peso molecular puede ajustarse preferiblemente hasta menos de 30.000. Mediante el ajuste del pico de peso molecular a menos de 30.000 puede obtenerse un nivel suficiente de efecto de mejorar la fijabilidad.

Como resina amorfa (Z) puede utilizarse una resina con una base de estireno-acrilo según se describió

anteriormente. La resina con una base de estireno-acrilo en este caso puede ajustarse preferiblemente para que tenga un pico de peso molecular de 1.000 o mayor, preferiblemente de 3.000 o mayor. Mediante el ajuste del pico de peso molecular a 1.000 o mayor puede obtenerse un nivel suficiente de resistencia de la resina. Además, la resina con una base de estireno-acrilo puede ajustarse para que tenga un pico de peso molecular menor que 30.000. Mediante el ajuste del pico de peso molecular a menos de 30.000 puede expresarse un nivel suficiente de fijabilidad a baja temperatura.

La resina con una base de estireno-acrilo puede ajustarse para que tenga un punto de transición vítrea de 10 °C o mayor. Mediante el ajuste del punto de transición vítrea a 10 °C o mayor puede mejorarse la conservación. La resina con una base de estireno-acrilo también puede ajustarse para que tenga un punto de transición vítrea de 140 °C o menor. Mediante el ajuste del punto de transición vítrea a 140 °C o menor puede expresarse un nivel suficiente de fijabilidad a baja temperatura.

Los procedimientos para polimerizar la resina con una base de estireno-acrilo pueden seleccionarse de modo arbitrario de una polimerización en disolución, una polimerización en masa, una polimerización en suspensión, una polimerización en emulsión, una combinación de una polimerización en masa y una polimerización en disolución, etc. De estos procedimientos de polimerización se adopta preferiblemente la polimerización en disolución. Mediante la adopción de la polimerización en disolución pueden obtenerse con más facilidad resinas que tengan un gran número de grupos funcionales introducidos en ellas o resinas que tengan unos pesos moleculares relativamente pequeños.

Resina ligante para tóner

La resina ligante para tóner puede obtenerse mezclando la mezcla de resina que contiene la resina híbrida (H) con la resina amorfa (Z). El mezclado de la mezcla de resina que contiene la resina híbrida (H) con la resina amorfa (Z) puede realizarse generalmente mediante un procedimiento de mezclado utilizando un disolvente. Para el caso en que se adopte un procedimiento de mezclado que emplea un disolvente, el disolvente utilizado puede ser capaz de disolver la resina amorfa (Z). Puede utilizarse xileno, acetato de etilo, tolueno, THF, etc. como disolvente capaz de disolver la resina amorfa (Z). Para el caso en que se adopte un procedimiento de mezclado que emplea un disolvente, la resina ligante para tóner de la presente invención se fabrica retirando el disolvente de la disolución de resina.

La proporción composicional en masa de la mezcla de resina/resina amorfa (Z), considerada cuando la mezcla de resina que contiene la resina híbrida (H) se mezcla con la resina amorfa (Z), puede ajustarse generalmente, basándose en la mezcla de resina, a más de 10/90 y no más de 70/30, y preferiblemente a más de 30/70 y no más de 60/40. Mediante el ajuste de la proporción composicional en masa de la mezcla de resina/resina amorfa (Z) a 70/30 o menor, basándose en la mezcla de resina, pueden expresarse unas características del tóner estables. Mediante el ajuste de la proporción composicional en masa de la mezcla de resina/resina amorfa (Z) a más de 10/90, basándose en la mezcla de resina, puede expresarse un nivel suficiente de propiedad anti-offset.

La resina ligante para tóner obtenida mediante el procedimiento de fabricación descrito anteriormente produce preferiblemente una disolución transparente a la temperatura del punto de fusión, y por encima de ésta, de la resina cristalina (X), y más preferiblemente produce una disolución casi transparente con un brillo azulado.

A continuación se explicará con detalle la estructura reticular de la presente invención. En la siguiente descripción, una estructura reticular de las partículas 100 tal como se muestra en la figura 3 se denominará "una estructura reticular que tiene la resina cristalina (X) como un componente". En la presente invención, la estructura reticular que tiene la resina cristalina (X) como un componente significa una estructura reticular que tiene la resina cristalina (X) y resina cristalina sin reaccionar como componente de esqueleto.

En virtud de esta estructura, las propiedades de la resina cristalina, expresadas por una disminución brusca en la viscosidad aproximadamente en su punto de fusión, pueden utilizarse de una manera eficaz. De modo más específico, la estructura reticular de la presente invención, que tiene la resina cristalina (X) como un componente, tiene una respuesta térmica mayor comparada con una estructura reticular conocida públicamente que tiene una malla tridimensional, y con ello puede disminuir la viscosidad de la resina por entero sólo con una cantidad menor de energía. Además, puede suprimirse la disminución en la viscosidad de la resina en estado fundido. Como consecuencia puede mostrarse una fijabilidad aún más excelente mientras que se mantiene un nivel deseable de propiedad anti-offset. Tal como se descrito anteriormente en la presente, debido a que se forman micelas de la resina híbrida (H) en la resina ligante para tóner de la presente invención, la resina híbrida (H) puede formarse de modo uniforme en las partículas del tóner, mientras que se mantiene su tamaño suficientemente más pequeño que el del tóner. En virtud de esta configuración pueden expresarse unas características del tóner estables sólo con una pequeña variación en la propiedad entre las partículas.

La estructura reticular que tienen la resina cristalina (X) como un componente tiene las características descritas a continuación, en comparación con las técnicas conocidas públicamente para introducir resinas cristalinas:

(a) la resina cristalina (X) y la resina amorfa son incompatibles en estado fundido, y nunca se mezclan entre sí;

5 (b) la resina cristalina (X), que puede degradar la conservación, se distribuye, mientras que se mantiene un tamaño de 0,1 μm o menor, en una resina de alto peso molecular o de alto punto de transición vítrea (T_g) que tiene el efecto de mejorar la conservación; y

(c) la resina cristalina (X) existe como un componente que forma una fase continua o una fase parcialmente continua, en lugar de estar dispersa aleatoriamente.

10 En virtud de la característica (a), se reduce cada vez más la probabilidad de que la resina cristalina incapaz de crecer hasta formar cristales se mantenga en la porción amorfa, de modo que puede asegurarse un nivel de conservación suficiente. Además, en virtud de la característica (b), la interfase entre la resina cristalina y la resina amorfa es protegida por la resina de alto peso molecular o de alto T_g que tiene el efecto de mejorar la conservación, de modo que puede asegurarse un nivel de conservación suficiente.

15 Además, en virtud de la característica (b), la resina cristalina se dispersa mientras que se mantiene un tamaño de 0,1 μm o menor, de modo que puede asegurarse la estabilidad de las características del tóner. En general, una mezcla de polímeros compuesta por una pluralidad de componentes muestra unas características (características de fusión) de provocar la transición desde sólido a fundido con alta viscosidad, y después a fundido de baja viscosidad en la que, en particular en el estado fundido con alta viscosidad, las características de fusión inherentes al componente que forma la fase continua realizan una contribución predominante.

20 Por tanto, en virtud de la característica (c), tan sólo una pequeña cantidad de introducción de la resina cristalina puede mejorar las características de fusión de la resina por entero, y puede mejorar la fijabilidad. Como consecuencia, tan sólo una pequeña cantidad de introducción de la resina cristalina será suficiente, resolviendo con ello ambos problemas de asegurar un nivel suficiente de conservación y de asegurar la estabilidad de las características del tóner.

25 La estructura reticular puede observarse directamente en general bajo un microscopio de sonda de barrido (SPM) sin ser extraída con THF. El SPM es un aparato capaz de detectar información física, tal como la viscoelasticidad, con un poder de resolución en la escala nanométrica, y puede proporcionar unas imágenes bien contrastadas del componente reticular frente a los otros componentes.

30 La resina ligante para tóner fabricada mediante el procedimiento de la presente invención preferiblemente satisface las siguientes condiciones:

(1) la energía calorífica para fundir los cristales medida mediante DSC es de 5 J/g o mayor, y el pico de temperatura de fusión es de 60 $^{\circ}\text{C}$ o mayor, a 120 $^{\circ}\text{C}$ o menor, y la energía calorífica para fundir los cristales medida mediante DSC es de 40 J/g o menor. Esta condición indica que la resina cristalina está contenida en la resina ligante para tóner.

35 (2-1) El módulo elástico en almacenaje (G') a 180 $^{\circ}\text{C}$ es de $1,0 \times 10^2$ Pa o mayor. Esta condición indica que un componente que suprime o disminuye la viscosidad de la resina fundida está contenido en la resina ligante para tóner. Esto indica una propiedad anti-offset a alta temperatura. El módulo elástico en almacenaje (G') a 180 $^{\circ}\text{C}$ en la presente puede ajustarse a $1,0 \times 10^6$ Pa o menor.

40 (2-2) El módulo elástico en almacenaje (G') a 100 $^{\circ}\text{C}$ es de $2,0 \times 10^5$ Pa o menor. Esta condición indica que la viscosidad de la resina disminuye a altas temperaturas por encima del punto de fusión (aproximadamente 80 $^{\circ}\text{C}$) de la resina cristalina (X). Esto indica una excelencia en la fijabilidad. El módulo elástico en almacenaje (G') a 100 $^{\circ}\text{C}$ puede ajustarse a $1,0 \times 10^3$ Pa o mayor. El módulo elástico en almacenaje (G') a 60 $^{\circ}\text{C}$ puede ajustarse de $5,0 \times 10^6$ Pa o mayor, a $3,0 \times 10^7$ Pa o menor.

45 (3) Suponiendo una intensidad de señal inicial de la curva de descomposición de inducción libre (FID) del núcleo de ^1H determinada mediante una medición de RMN basada en el procedimiento de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), a una temperatura de medición de 160 $^{\circ}\text{C}$, una amplitud de pulso de observación de 2,0 μs y un tiempo de repetición de 4 seg, como 100%, la intensidad de señal relativa después de 20 ms es del 30% o menor, y la intensidad de señal relativa después de 80 ms es del 20% o menor. Esta condición indica que la resina cristalina contenida en la resina ligante para tóner se introduce en la resina amorfa mientras que se mantiene un tamaño
50 suficientemente más pequeño que el de las partículas del tóner, y que, en la resina ligante fundida que está en estado fundido, la cadena polimérica de la resina cristalina no puede moverse libremente, debido a la interacción

con la cadena polimérica de la resina amorfa.

Mediante el cumplimiento de las condiciones descritas anteriormente se indica que:

(A) la resina cristalina se introduce en la resina amorfa mientras que mantiene un tamaño suficientemente pequeño, y en un estado cristalizabile;

5 (B) la resina cristalina está en un estado incapaz de moverse libremente porque está impedida por la resina amorfa, incluso cuando la resina ligante está en un estado fundido; y

(C) existe un componente que suprime o disminuye la viscosidad de la resina fundida en la resina ligante.

10 En otras palabras, la característica de (b) "la resina cristalina (X) que puede degradar la conservación se distribuye, mientras que mantiene un tamaño de 0,1 μm o menor, en una resina de alto peso molecular o de alto punto de transición vítrea (T_g) que tiene el efecto de mejorar la conservación", que es una característica de la estructura reticular que tiene la resina cristalina como un componente, viene indicada por (A) y (B) anteriores, y por las propiedades físicas de la resina de origen, y la característica de (c) "la resina cristalina existe como un componente que forma una fase continua o una fase parcialmente continua, en lugar de estar dispersada aleatoriamente" viene indicada por (B) y (C) anteriores, y por las propiedades físicas de la resina de origen. La característica de (a) "la resina cristalina y la resina amorfa son incompatibles en un estado fundido, y nunca se mezclan entre sí" viene indicada por las propiedades físicas de las resinas de origen.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

20 La anterior condición (1) se evalúa utilizando la calorimetría de barrido diferencial (DSC). El procedimiento de medición es el siguiente. La muestra se calienta a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 20 $^{\circ}\text{C}$ a 170 $^{\circ}\text{C}$, se enfría a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 0 $^{\circ}\text{C}$, y de nuevo se calienta a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 170 $^{\circ}\text{C}$. La resina ligante para tóner de la presente invención preferiblemente muestra una energía calorífica para fundir los cristales, observada en la segunda elevación de la temperatura, de 1 J/g o mayor, y menor que 50 J/g, más preferiblemente de 5 J/g o mayor, y menor que 40 J/g, y aún más preferiblemente de 10 J/g o mayor, y menor que 30 J/g. En este caso, el pico de temperatura de fusión es de 50 $^{\circ}\text{C}$ o mayor, y menor que 130 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 60 $^{\circ}\text{C}$ o mayor, y menor que 120 $^{\circ}\text{C}$, y más preferiblemente de 70 $^{\circ}\text{C}$ o mayor, y menor que 110 $^{\circ}\text{C}$. El efecto de mejorar la fijabilidad puede obtenerse cuando la energía calorífica para fundir los cristales es de 1 J/g o mayor. Las características del tóner se estabilizan cuando la energía calorífica para fundir los cristales es menor que 50 J/g. La conservación puede mejorarse cuando el pico de temperatura de fusión es de 50 $^{\circ}\text{C}$ o mayor. El efecto de mejorar la fijabilidad puede obtenerse cuando el pico de temperatura de fusión es menor que 130 $^{\circ}\text{C}$.

Medición de la viscoelasticidad

35 En la presente invención, las condiciones (2-1) y (2-2) se evalúan utilizando un reómetro. La medición se realiza con una longitud de hueco de 1 mm, a una frecuencia de 1 Hz, a una velocidad de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 50 $^{\circ}\text{C}$ hasta 200 $^{\circ}\text{C}$. En este caso, el módulo elástico en almacenaje (G') a 180 $^{\circ}\text{C}$ de la resina ligante para tóner de la presente invención es de 50 Pa o mayor, a $1,0 \times 10^4$ Pa o menor, preferiblemente de $1,0 \times 10^2$ Pa o mayor, a $9,0 \times 10^3$ Pa o menor, y más preferiblemente de $3,0 \times 10^2$ Pa o mayor, a $8,0 \times 10^3$ Pa o menor. Cuando G' se ajusta a 50 Pa o mayor puede obtenerse un nivel suficiente de propiedad anti-offset. Cuando G' se ajusta a $1,0 \times 10^4$ Pa o menor puede mejorarse la fijabilidad. El módulo elástico en almacenaje (G') a 100 $^{\circ}\text{C}$ es de $1,0 \times 10^3$ Pa o mayor, a $2,0 \times 10^5$ Pa o menor, preferiblemente de $2,0 \times 10^3$ Pa o mayor, a $1,8 \times 10^5$ Pa o menor, y más preferiblemente de $3,0 \times 10^3$ Pa o mayor, a $1,5 \times 10^5$ Pa o menor.

RMN de pulsos

45 En la presente invención, la condición (3) se evalúa mediante una RMN de pulsos. La RMN de pulsos es una técnica analítica general adoptada como procedimiento para evaluar la movilidad de una cadena molecular polimérica y el estado interactivo de diferentes componentes, y la evaluación se realiza midiendo el tiempo de relajación transversal de ^1H de todos los componentes que forman la resina. Una menor movilidad de la cadena polimérica produce un tiempo de relajación más corto, y una atenuación más rápida de la intensidad de la señal, de modo que la intensidad de señal relativa, considerando que la intensidad de señal inicial es 100%, disminuye en un tiempo menor. Por otra parte, la mayor movilidad de la cadena polimérica produce un tiempo de relajación más largo y una atenuación más lenta de la intensidad de la señal, de modo que la intensidad de señal relativa, considerando que la intensidad de señal inicial es 100%, disminuye gradualmente a lo largo de un tiempo largo. La medición de RMN de pulsos se realiza basándose en el procedimiento de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), a una temperatura de medición de 160 $^{\circ}\text{C}$, una amplitud de pulso de observación de 2,0 μs y un tiempo de repetición de 4 seg. En la medición de RMN de pulsos, considerando la intensidad de señal inicial de la curva de descomposición de inducción libre (FID) del núcleo de ^1H como 100%, la resina ligante para tóner de la presente invención muestra

una intensidad de señal relativa después de 20 ms del 3% o mayor, y menor que 40%, preferiblemente del 3% o mayor, y menor que 30%, y más preferiblemente del 3% o mayor, y menor que 20%, y una intensidad de señal relativa después de 80 ms del 0,5% o mayor, y menor que 30%, preferiblemente del 0,5% o mayor, y menor que 20%, y más preferiblemente del 0,5% o mayor, y menor que 10%. Cuando la intensidad de señal relativa después de 20 ms es del 3% o mayor, y la intensidad de señal relativa después de 80 ms es del 0,5% o mayor, puede observarse un efecto de mejorar la fijabilidad. Cuando la intensidad de señal relativa después de 20 ms es menor que 40%, y la intensidad de señal relativa después de 80 ms es menor que 30%, las características del tóner pueden estabilizarse.

La resina ligante para tóner de la presente invención puede separarse en un componente soluble y un componente insoluble, generalmente en un ensayo de extracción que emplea un disolvente tal como tetrahidrofurano (THF). El contenido de la porción insoluble en THF es del 10% en masa, o más del 90% en masa, preferiblemente del 15% en mas, o más del 85% en masa o menor, en la resina ligante. Mediante el ajuste del contenido de la porción insoluble en THF puede obtenerse un nivel deseado de propiedad anti-offset.

El ensayo de extracción con THF se realiza sumergiendo la resina en estado sólido en THF y después secándola a presión reducida a temperatura ambiente. La porción insoluble en THF en general se descompone en su geometría cuando se sumerge en THF, pero en virtud de la red de la resina híbrida compuesta por la porción cristalina insoluble en THF, la resina híbrida nuncia se disuelve en el THF, y la red de resina híbrida puede observarse tal como se muestra en la figura 2. La resina amorfa (Z) se disuelve cuando se sumerge en THF, y deja los huecos que se observan en la figura 2.

Si la resina cristalina se dispersa aleatoriamente en la resina amorfa (Z) sin formar la red, la resina amorfa (Z) se disuelve en el THF, y la resina cristalina, insoluble en THF, permanece en la disolución de THF manteniendo la forma de partícula.

La porción soluble en THF compuesta por la resina amorfa (Z) en general se observa bajo un microscopio electrónico de barrido (SEM) como una estructura porosa que tiene un tamaño medio de poro de 0,05 o mayor, a 2 μm o menor, preferiblemente de 0,1 o mayor, a 1 μm o menor. Mediante el ajuste del tamaño medio de poro a 0,05 μm o mayor puede mejorarse la conservación, y mediante el ajuste a 2 μm o menor pueden estabilizarse las características del tóner.

Mediante la observación del componente insoluble mientras está disuelto en el THF, la característica "el componente soluble en THF, que es la resina amorfa (Z), produce la estructura de poros, y la resina híbrida produce la estructura reticular compuesta por el componente insoluble en THF" puede confirmarse con una probabilidad mayor.

La resina ligante para tóner de la presente invención es soluble en cloroformo. En virtud de esta característica, se confirma que la resina híbrida (H) forma la estructura reticular que tiene micelas conectadas entre sí, en lugar de tener la estructura general de malla tridimensional unida mediante enlaces químicos. Basándose en la capacidad para formar micelas, también se confirma que la resina híbrida (H) contiene la resina amorfa (Y).

Tóner electrofotográfico

La resina ligante para tóner de la presente invención puede presentarse como un tóner electrofotográfico, junto con un colorante y un agente de control de la carga, cera y un adyuvante de la dispersión de pigmentos opcionalmente añadidos, mediante cualquier procedimiento conocido públicamente.

Cualquier procedimiento conocido públicamente puede adoptarse como procedimiento para preparar el tóner electrofotográfico de la presente invención. Por ejemplo, el tóner electrofotográfico puede obtenerse mediante el mezclado preliminar de la resina ligante para tóner de la presente invención, un colorante, un agente de ajuste de la carga, y una cera, amasando la mezcla en estado fundido con calentamiento utilizando un amasador biaxial, triturando finamente el producto utilizando un triturador después de ser enfriado, clasificando el producto utilizando un clasificador de aire, y recogiendo las partículas que varían de 8 a 20 μm en general. En este caso, las condiciones preferibles para la fundición con calentamiento en un amasador biaxial incluyen una temperatura de la resina en el puerto de descarga del amasador biaxial menor que 165 $^{\circ}\text{C}$, y un tiempo de residencia menor que 180 sg. El contenido en resina ligante para tóner en el tóner electrofotográfico obtenido como se ha descrito anteriormente puede ajustarse dependiendo de los objetivos. El contenido es preferiblemente del 50% en masa o mayor, y más preferiblemente del 60% en masa o mayor. El límite superior del contenido es preferiblemente del 99% en masa.

El colorante puede ejemplificarse generalmente por pigmentos orgánicos e inorgánicos conocidos públicamente, tales como pigmentos negros, como negro de carbono, negro de acetileno, negro de humo y magnetita; amarillo de

5 cromo, óxido de hierro amarillo, amarillo hansa G, laca de amarillo de quinoleína, amarillo permanente NCG, amarillo cis-azoico, naranja de molibdeno, naranja vulcano, indantreno, naranja brillante GK, óxido rojo (óxido de hierro), quinacridona, carmín brillante 6B, laca de alizarina, laca de metilvioleta, violeta rápido B, azul de cobalto, laca de azul alcalino, azul de ftalocianina, azul cielo rápido, pigmento verde B, laca de verde de malaquita, óxido de titanio, óxido de cinc, etc. El contenido varía en general de 5 a 250 partes en masa por 100 partes en masa de la resina ligante para tóner de la presente invención.

10 Como cera, si puede utilizarse y es necesario, puede emplearse y añadirse parcialmente poli(acetato de vinilo), poliolefina, poliéster, polivinilbutiral, poliuretano, poliamida, colofonia, colofonia modificada, resina de terpeno, resina fenólica, resina de hidrocarburos alifáticos, resina de petróleo aromática, cera de parafina, cera de poliolefina, cera de amida alifática, resina de cloruro de vinilo, resina de estireno-butadieno, resina de cumarona-indeno, resina de melamina, etc., dentro de un intervalo que no deteriore el efecto de la presente invención.

15 También puede seleccionarse y utilizarse de modo apropiado cualquier agente de ajuste de la carga conocido públicamente, tal como nigrosina, sal de amonio cuaternario y tinte azoico que contenga metales, en el que la cantidad de uso se ajusta preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la resina ligante para tóner de la presente invención.

Ejemplo 1

La presente invención se detallará más a fondo a continuación haciendo referencia a los ejemplos.

Procedimiento de fabricación

Ejemplo de fabricación de la resina cristalina (X)

20 Los monómeros de origen listados en la tabla 1 se colocaron respectivamente en un matraz de cuatro bocas de 1 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador, y se dejaron reaccionar a 150 °C durante 1 hora. Después se añadió 0,16% en masa, con relación a la cantidad total de monómeros, de lactato de titanio (TC-310 de Matsumoto Chemical Industry Co., Ltd.), la mezcla se calentó moderadamente hasta 200 °C y se dejó reaccionar durante 5 a 10 horas. La mezcla se dejó reaccionar aún más a una presión reducida de 8,0 kPa
25 durante aproximadamente 1 hora, y la reacción se terminó cuando el valor de acidez medido fue de 2 (mg KOH/g) o menor. Las resinas cristalinas obtenidas se denominan "a", "b" y "b".

Tabla 1: Resina cristalina (X)

	Resina de origen a	Resina de origen b	Resina de origen b'
Diol (g)	1,4-butandiol 115	1,6-hexandiol 115	1,4-butandiol 115
Ácido dicarboxílico (g)	Ácido octadecandioico 385	Ácido sebácico 500	Ácido dicarboxílico C ₂₀ (de Mitsui Chemicals, Inc.), Almatex C20 400
Pico de la temperatura de fusión (°C)	88	67	80

Fabricación de la resina híbrida (H)

30 Caso 1: a-1

En un matraz de cuatro bocas de 4 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 500 g de la resina de origen "a" descrita anteriormente y 7,2 g de anhídrido maleico, y se dejaron reaccionar a 150 °C durante 2 horas para obtener un aducto de ácido maleico. Después se añadieron 500 g de xileno, 490 g de estireno y 10 g de ácido metacrílico, la mezcla se calentó hasta 85 °C, se añadieron 3 g de peroxioctoato de t-butilo, y la mezcla se dejó reaccionar durante 4 horas. A la mezcla se le añadió después 1 g de peroxioctoato de t-butilo, se dejó reaccionar durante 2 horas, y este ciclo se repitió tres veces para fabricar la resina híbrida (H) "a-1". Se determinó que el pico de peso molecular de la resina híbrida (H) "a-1" (St-MAC-MPES) era de 150.000.

Caso 2: a-2

40 En un matraz de cuatro bocas de 4 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador

se colocaron 500 g de la resina de origen "a" descrita anteriormente y 8,9 g de anhídrido maleico, y se dejaron reaccionar a 150 °C durante 2 horas para obtener un aducto de ácido maleico. En otro matraz de cuatro bocas de 2 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 500 g de xileno, se calentó hasta la temperatura de reflujo del xileno (aproximadamente 138 °C) y se le añadió gota a gota a lo largo de 5 horas una disolución mixta que contenía 490 g de estireno, 10 g de ácido metacrílico y 1 g de peroxioctoato de t-butilo y 500 g del aducto de ácido maleico descrito anteriormente, y la mezcla se dejó reaccionar aún más durante 1 hora. Después la mezcla se enfrió hasta 90 °C, se le añadió 1 g de peroxioctoato de t-butilo, se dejó reaccionar durante 2 horas, y este ciclo se repitió dos veces para fabricar la resina híbrida (H) "a-2". Se determinó que el pico de peso molecular de la resina híbrida (H) "a-2" (St-MAC-MPES) era de 70.000.

Caso 3: b

En un matraz de cuatro bocas de 4 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 500 g de la resina de origen "b" descrita anteriormente y 8,9 g de anhídrido maleico, y se dejaron reaccionar a 150 °C durante 2 horas para obtener un aducto de ácido maleico. En otro matraz de cuatro bocas de 2 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 500 g de xileno, se calentó hasta la temperatura de reflujo del xileno (aproximadamente 138 °C) y se le añadió gota a gota a lo largo de 5 horas una disolución mixta que contenía 490 g de estireno, 10 g de ácido metacrílico y 1 g de peroxioctoato de t-butilo y 500 g del aducto de ácido maleico descrito anteriormente, y la mezcla se dejó reaccionar aún más durante 1 hora. Después la mezcla se enfrió hasta 90 °C, se le añadió 1 g de peroxioctoato de t-butilo, se dejó reaccionar durante 2 horas, y este ciclo se repitió dos veces para fabricar la resina híbrida (H) "b". Se determinó que el pico de peso molecular de la resina híbrida (H) "a-2" (St-MAC-MPES) era de 70.000.

Caso 4: b'

En un matraz de cuatro bocas de 4 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 500 g de la resina de origen "b" descrita anteriormente y 10,8 g de anhídrido maleico, y se dejaron reaccionar a 165 °C durante 3 horas para obtener un aducto de ácido maleico. En otro matraz de cuatro bocas de 2 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 500 g de xileno, se calentó hasta la temperatura de reflujo del xileno (aproximadamente 138 °C) y se le añadió gota a gota a lo largo de 5 horas una disolución mixta que contenía 490 g de estireno, 10 g de ácido metacrílico, 1 g de acrilato de butilo y 1 g de peroxioctoato de t-butilo y 500 g del aducto de ácido maleico descrito anteriormente, y la mezcla se dejó reaccionar aún más durante 1 hora. Después la mezcla se enfrió hasta 98 °C, se le añadió 1 g de peroxioctoato de t-butilo, y se dejó reaccionar durante 6 horas para fabricar la resina híbrida (H) "b'". Se determinó que el pico de peso molecular de la resina híbrida (H) "b'" (St-MAC-MPES-BA) era de 100.000.

Fabricación de la resina amorfa (Z)

En un matraz de cuatro bocas de 2 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 500 g de xileno, se calentó hasta la temperatura de reflujo del xileno (aproximadamente 138 °C) y se le añadieron gota a gota a lo largo de 5 horas los monómeros de origen y un iniciador de la reacción listado en la tabla 2, respectivamente. Se dejó que la reacción continuase durante 1 hora más, la mezcla entonces se enfrió hasta 98 °C, se añadieron 2,5 g de peroxioctoato de t-butilo y se dejó reaccionar durante 2 horas. La disolución de polímero obtenida se calentó hasta 195 °C y el disolvente se retiró a una presión reducida de 8,0 kPa durante 1 hora. Las resinas obtenidas se denominan resinas de origen "c" y "d".

La resina de origen "e" se fabricó mediante el procedimiento siguiente. En un autoclave equipado con un agitador se cargaron 504 g de xileno, monómeros de origen y un iniciador de la reacción listado en la tabla 2, la mezcla se calentó hasta 208 °C a presión para obtener una disolución de polímeros de poliestireno con un pico de peso molecular de 5.000. La disolución de polímeros obtenida se calentó hasta 195 °C y el disolvente se retiró a una presión reducida de 8,0 kPa durante 1 hora. La resina obtenida se denomina resina de origen "e".

Tabla 2: Resina amorfa (Z)

	Resina de origen c	Resina de origen d	Resina de origen e
Estireno (g)	485	393	504
Acrilato de butilo (g)	15	57	0
Ácido metacrílico (g)	0	50	0
Peróxido de di-t-butilo (g)	50	2	2,5

ES 2 370 793 T3

Punto de transición vítrea (°C)	60	93,4	60
Pico de peso molecular	5.000	47.000	5.000

Fabricación de la resina ligante para tóner (mezclado de la resina híbrida (H) y la resina amorfa (Z), y retirada del disolvente)

5 En un matraz de cuatro bocas de 2 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron respectivamente las resinas de origen que tienen las composiciones listadas en la tabla 3, se calentó hasta 190 °C y el disolvente se retiró a una presión reducida de 8,0 kPa durante 1 hora. Las resinas obtenidas se denominan resinas "A" a "D". El disolvente utilizado en este caso fue el xileno.

Ejemplos 1 a 4

10 Cien partes en masa de cada una de las resinas "A" a "D" listadas en la tabla 3, 6 partes en masa de negro de carbono (REGAL 330r, de Cabot Corporation) y 1 parte en masa de agente de control de la carga (Bontron S34, de Orient Chemical Industries, Ltd.) se mezclaron a fondo utilizando un mezclador Henschel, se amasaron con fusión en un amasador biaxial (modelo PCM-30, de Ikegai) a una temperatura ajustada de 110 °C y con un tiempo de residencia de 60 segundos, se enfrió y después se trituró. El producto entonces se trituró aún más y se clasificó utilizando un molino de chorro para obtener con ello un polvo que tiene un volumen de tamaño medio de partícula
15 de 8,5 µm. Se añadieron 100 partes en masa del polvo obtenido a 0,5 partes en masa de un aditivo externo (AEROSIL r972, de Nippon Aerosil Co., Ltd.) y se mezcló utilizando un mezclador Henschel para obtener un tóner electrofotográfico. Los tóneres electrofotográficos obtenidos a partir de las resinas "A" a "D" se denominan respectivamente ejemplos 1 a 4. Diversas características de los ejemplos 1 a 4 se muestran en la tabla 5 y la tabla 6.

20

Tabla 3

		Pico de peso molecular	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2
			A	B	C	D	E	
Resina híbrida (H)	Resina de origen b (St-MAC-MPES)	70.000			500 g			
	Resina de origen a-2 (St-MAC-MPES)	70.000		500 g				
	Resina de origen a-1 (St-MAC-MPES)	150.000	500 g				500 g	
	Resina de origen b' (St-MAC-MPES-BA)	100.000				500 g		
Resina amorfa (Z)	Resina de origen c (St-BA)	5.000	500 g	500 g	500 g			500 g
	Resina de origen e (St)	5.000				500 g		
Resina amorfa	Resina de origen d (St-BA-MAC)	47.000					500 g	
	St-MAC+ sin PES	5.000						500 g

Ejemplo comparativo 1

Se fabricó un tóner de manera similar al ejemplo 1, excepto que se empleó la resina "E" listada en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una resina mediante un procedimiento similar al del caso 1 para fabricar la resina híbrida (H), excepto que no se añadió anhídrido maleico, y mediante la utilización de la resina resultante en lugar de la resina "A" se fabricó una resina ligante para tóner de una manera similar al ejemplo 1. Además, después se fabricó un tóner de manera completamente similar al del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3

En el ejemplo comparativo 3 se empleó una resina con una base de estireno-acrilo preparada mediante el procedimiento descrito a continuación.

A una disolución que contenía 57,4 partes en masa de estireno, 11,9 partes en masa de acrilato de n-butilo, 0,7 partes en masa de ácido metacrílico, y 30 partes en masa de xileno se le suministró continuamente a una velocidad de 750 cc/h una disolución preparada disolviendo de modo homogéneo 0,6 partes en masa de peróxido de di-t-butilo en 100 partes en masa de estireno, en un matraz de reacción de 5 l mantenido a una temperatura interna de 190 °C y a una presión interna de 0,59 MPa para que se produzca la polimerización, para obtener con ello una disolución de polímero de bajo peso molecular (pico de peso molecular = 5.000).

Por separado, se cargaron 75 partes en masa de estireno, 23,5 partes en masa de acrilato de n-butilo, y 1,5 partes en masa de ácido metacrílico en un matraz sustituido con nitrógeno, la temperatura se elevó hasta una temperatura interna de 120 °C, y se dejó que la polimerización en masa se desarrollase a esa temperatura durante 10 horas. A la mezcla entonces se le añadieron 50 partes de xileno y después una mezcla de 0,1 partes de peróxido de di-t-butilo y 50 partes en masa de xileno mezcladas y disueltas anteriormente durante 8 horas mientras se mantenía la temperatura a 130 °C. La polimerización continuó durante 2 horas más para obtener con ello una disolución de polímeros de alto peso molecular (pico de peso molecular = 350.000).

Después se mezclaron 100 partes en masa de la disolución de polímeros de bajo peso molecular y 100 partes en masa de la disolución de polímeros de alto peso molecular, se retiró el disolvente o similar vaporizando la mezcla en un recipiente mantenido a 160 °C, 1,33 kPa, para fabricar con ello una resina ligante para tóner.

Después se fabricó un tóner de modo completamente similar al del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 4

En el ejemplo comparativo 4 se emplea una resina con una base de estireno-acrilo reticulada preparada mediante el procedimiento descrito a continuación.

Se cargaron 75 partes en masa de xileno en un matraz sustituido con nitrógeno y se calentó hasta la temperatura de reflujo del xileno (aproximadamente 138 °C). Al matraz se le añadió gota a gota continuamente a lo largo de 5 horas una mezcla que contenía 65 partes en masa de estireno, 30 partes en masa de acrilato de n-butilo, 5 partes en masa de metacrilato de glicidilo, y 1 parte en masa de peróxido de di-t-butilo mezcladas y disueltas anteriormente, y se dejó que la reacción continuase durante 1 hora más. Después se dejó que la reacción se desarrollase durante 2 horas más manteniendo la temperatura interna a 130 °C para completar con ello la polimerización. El producto se vaporizó en un recipiente mantenido a 160 °C, 1,33 kPa, para eliminar el disolvente o similar, para obtener con ello una resina de vinilo que contiene grupos glicidilo.

Se mezclaron 100 partes en masa de la disolución de polímeros de bajo peso molecular (pico de peso molecular = 5.000) y 60 partes en masa de la disolución de polímeros de alto peso molecular (pico de peso molecular = 350.000) obtenidas de forma similar al ejemplo comparativo 3, y el disolvente se retiró vaporizando la mezcla en un recipiente mantenido a 160 °C, 1,33 kPa. Se mezclaron en un mezclador Henschel 97 partes en masa de esta mezcla de resina y 3 partes en masa de la resina de vinilo que contiene grupos glicidilo descrita anteriormente, y después se amasaron y se hicieron reaccionar en un amasador biaxial (modelo KEXN S-40, de Kurimoto, Ltd.) a una temperatura de la resina en el punto de descarga de 170 °C y un tiempo de residencia de 90 seg.

Después se fabricó un tóner de modo completamente similar al del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 5

En el ejemplo comparativo 5 se empleó una resina ligante para tóner que tiene un poliéster amorfo y un poliéster cristalino mezclados por fusión, preparada mediante el procedimiento descrito a continuación.

En un matraz de cuatro bocas de 5 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 1013 g de 1,4-butandiol, 143 g de 1,6-hexandiol, 1450 g de ácido fumárico, y 2 g de hidroquinona, la mezcla se dejó reaccionar a 160 °C durante 5 horas, después se calentó hasta 200 °C y se dejó reaccionar durante

1 hora, y después se dejó reaccionar durante 1 hora a 8,3 kPa para obtener con ello un poliéster cristalino.

5 Los monómeros de origen listados en la tabla 4, y 4 g de óxido de dibutilestano se colocaron en un matraz de cuatro bocas de 5 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación, un agitador y un termopar, y se dejaron reaccionar a 220 °C durante 8 horas. Después se dejó que la reacción se desarrollase a 8,3 kPa durante aproximadamente 1 hora para obtener con ello un poliéster amorfo.

Después se mezclaron 20 partes en masa del poliéster cristalino, 60 partes en masa del poliéster amorfo "A", y 20 partes en masa del poliéster amorfo "B" en 70 partes en masa de xileno, y después el disolvente se retiró para fabricar una resina ligante para tóner. Después se fabricó un tóner de modo completamente similar al del ejemplo 1.

Tabla 4

	Poliéster amorfo A	Poliéster amorfo B
BPA-PO (g)	2000	
BPA-BO (g)	800	
Etilenglicol (g)		400
Neopentilglicol (g)		1200
Ácido tereftálico (g)	600	1900
Anhídrido dodecenilsuccínico	500	
Anhídrido trimelítico (g)		700

10 (Abreviaturas: BPA-PO: aducto de óxido de propileno del bisfenol A (media del número de adición molar: 2,2 mol), BPA-BO: aducto de óxido de etileno del bisfenol A (media del número de adición molar: 2,2 mol).

Ejemplo comparativo 6

En el ejemplo comparativo 6 se empleó una resina ligante para tóner que tiene una resina amorfa y una resina cristalina injertadas, preparada mediante el procedimiento descrito a continuación.

15 En un matraz separable de 1 l con un tubo para introducir nitrógeno, un tubo de deshidratación y un agitador se colocaron 100 g de tolueno, 15 g de estireno, 5 g de acrilato de n-butilo, y 0,04 g de peróxido de benzoilo, y se dejaron reaccionar a 80 °C durante 15 horas. Después la mezcla se enfrió hasta 40 °C, se añadieron 85 g de estireno, 10 g de metacrilato de n-butilo, 5 g de ácido acrílico, y 4 g de peróxido de benzoilo, se volvió a calentar hasta 80 °C y se dejó reaccionar durante 8 horas. La disolución de polímeros obtenida se calentó hasta 195 °C y el disolvente se eliminó a una presión reducida de 8,0 kPa o menor durante 1 hora, y con ello se obtuvo una resina amorfa.

25 Se colocaron 15 partes en masa de la resina de origen "b", 85 partes en masa de la resina amorfa descrita anteriormente, 0,05 partes en masa de ácido p-toluensulfónico, y 100 partes en masa de xileno en un matraz separable de 3 l, se sometió a reflujo a 150 °C durante 1 hora, y después el xileno se retiró utilizando un aspirador y una bomba de vacío para obtener con ello un copolímero injertado.

Después se fabricó un tóner de modo completamente similar al del ejemplo 1.

Procedimientos de medición

Medición del peso molecular

30 La distribución del peso molecular del tóner y de la resina ligante compuesta sólo por la resina amorfa soluble en tetrahidrofurano se midió mediante una cromatografía de permeación en gel (TWINCLE HPLC, de JASCO Corporation), bajo las condiciones listadas a continuación:

Detector: detector RI (SE-31, SHODEX)

Columna: GPCA-80M x 2 + KF-802 x 1 (SHODEX)

Fase móvil: tetrahidrofurano

Caudal: 1,2 ml/min

El pico de peso molecular de las muestras de resina se calculó utilizando una curva analítica preparada utilizando un poliestireno patrón monodisperso.

- 5 La distribución del peso molecular del tóner y de la resina ligante, que contiene una resina cristalina soluble en cloroformo y una resina híbrida (H), se midió mediante una cromatografía de permeación en gel (Shodex GPCSYSTEM-21, de Showa Denko KK), bajo las condiciones listadas a continuación:

Detector: detector RI

Columna: GPCK-G + K-806L + K-806L (SHODEX)

Temperatura de la columna: 40 °C

- 10 Fase móvil: cloroformo

Caudal: 1,0 ml/min

El pico de peso molecular de las muestras de resina se calculó utilizando una curva analítica preparada utilizando un poliestireno patrón monodisperso.

Medición del punto de ablandamiento

- 15 Se midió el punto de ablandamiento de la resina ligante utilizando un aparato de punto de goteo totalmente automático (FP5/FP53, de Mettler), bajo las condiciones listadas a continuación:

Diámetro del puerto de goteo: 6,35 mm

Velocidad de elevación de la temperatura: 1 °C/min

Temperatura de inicio de la elevación: 100 °C

- 20 Las muestras extraídas del recipiente de reacción y en estado fundido se vertieron en un portador de muestras de modo cuidadoso para evitar la entrada de aire, se enfrió hasta la temperatura normal y después se acopló a un cartucho de medición.

Pico de temperatura de fusión, energía calorífica y temperatura de transición vítrea

- 25 El pico de temperatura de fusión del cristal, la energía calorífica para fundir el cristal, y la temperatura de transición vítrea del tóner o de la resina ligante, y sus componentes insolubles en THF, se determinaron utilizando un analizador térmico diferencial (DSC-Q1000, de TA Instruments). En el proceso de elevación de la temperatura a 10 °C/min desde 20 °C hasta 170 °C, seguido de un enfriamiento a 10 °C/min hasta 0 °C y un recalentamiento a 10 °C/min hasta 170 °C, el pico de temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea observadas en la segunda elevación de la temperatura se calcularon según JIS K7121 "Procedimientos de ensayo para las temperaturas de transición de plásticos". El valor medido de la temperatura de transición vítrea se determinó mediante la extrapolación de la temperatura de inicio de la transición vítrea. La energía calorífica para fundir el cristal en la segunda elevación de la temperatura se calculó basándose en el área de un pico endotérmico, según JIS K7122 "Procedimientos de ensayo para el calor de transición de plásticos".

30

Medición de la viscoelasticidad

- 35 Se midió la viscoelasticidad del tóner y de la resina ligante utilizando un reómetro (STRESS TECH, de Rheologica Instruments AB), bajo las condiciones listadas a continuación:

Modo de medición: control de la tensión de oscilación

Longitud del hueco: 1 mm

Frecuencia: 1 Hz

- 40 Placa: placa paralela

Temperatura de medición: de 50 °C a 200 °C

Velocidad de elevación de la temperatura: 2 °C/min

Se fundió la muestra de resina en polvo en un palco de medición calentado a 150 °C, se moldeó para producir una placa paralela de 1 mm de espesor, y después comenzó la medición después de enfriar la placa hasta 50 °C. Se determinó el módulo elástico en almacenaje (G') a 100 °C y a 180 °C a partir de la medición.

Medición de RMN de pulsos

- 5 El tóner y la resina ligante se midieron mediante una RMN de pulsos empleando un espectrómetro de RMN de sólidos (HNM-MU25, de JEOL, Ltd.), bajo las condiciones listadas a continuación:

Forma de la muestra: polvo

Técnica de medición: procedimiento de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

Núcleos observados: ¹H

- 10 Temperatura de medición: 160 °C

Amplitud del pulso de observación: 2,0 μsg

Tiempo de repetición: 4 sg

Número de veces de integración: 8 veces

- 15 Considerando que la intensidad de señal inicial del núcleo de ¹H determinada a partir de una curva de descomposición de inducción libre (FID) es 100%, se determinaron las intensidades de señal relativas observadas después de 20 ms y 80 ms.

Observación geométrica: red, micelas, proporción de área parcial de la matriz, y tamaño medio de partícula del dominio

- 20 Los componentes insolubles en THF del tóner y de la resina ligante se sometieron a una observación SEM con una magnificación arbitraria, bajo un microscopio electrónico de barrido (S-800, de Hitachi, Ltd.).

- 25 Utilizando un microscopio electrónico de transmisión (H-7000, de Hitachi, Ltd.) se observaron el tóner y la resina ligante con una magnificación arbitraria. Las muestras para la observación TEM se prepararon como cortes ultrafinos utilizando un ultramicrotomo con enfriamiento y se midieron después de ser teñidas con rutenio. En este procedimiento de tinte, la resina híbrida (H) se observa de color oscuro, y la resina amorfa (Z) se observa ligeramente coloreada. La resina cristalina sin reaccionar no hibridada (X) se observa brillante.

- Las muestras que presentan componentes de partículas oscuras con un diámetro de aproximadamente 0,1 μm distribuidas en ellas se consideraron como "micelas observadas". Las muestras que no presentan estos componentes de partículas oscuras o que presentan componentes de partículas oscuras de aproximadamente 100 μm se consideraron como "sin micelas".

- 30 Las muestras que presentan componentes de partículas oscuras con un diámetro de aproximadamente 0,1 μm enlazadas entre sí para formar una estructura reticular se consideraron como "red observada". En este caso se observa la resina amorfa (Z) en la malla de la red. Las muestras que presentan componentes de partículas oscuras con un diámetro de aproximadamente 0,1 μm pero sólo en forma de dispersión se consideraron como "sin red".

- 35 La proporción de área parcial de la matriz se midió como sigue. Una lámina transparente se colocó sobre una fotografía TEM teñida como se describió anteriormente, y todas las partículas que corresponden a la resina amorfa (Z) se marcaron con un rotulador y se transcribieron sobre la lámina. Después las marcas se analizaron utilizando un programa informático de análisis de imágenes (Image-Pro Plus, de Planetron, Inc.), y se calculó el área de la resina amorfa (Z) por cada fotografía TEM. Se consideró que la porción residual era la porción de matriz (la red compuesta por el agrupamiento de las micelas) compuesta por la resina híbrida (H), y su área se calculó.
- 40 Basándose en estas áreas, se calculó la proporción de área parcial de la matriz (%). Se determinó el tamaño medio de partícula del dominio determinando el área media de la resina amorfa (Z) rodeada por la matriz, y se expresa mediante el diámetro de un círculo que tiene la misma área que el área media.

Fraccionamiento de la porción insoluble en THF

- 45 Se sumergió sin agitación 1 gramo de tóner o de la resina ligante en 100 ml de THF a temperatura ambiente durante 3 días y se filtró. La materia insoluble se aisló y se dejó secar al vacío bajo unas condiciones de 1 kPa o menor, a 30 °C durante 10 horas, para obtener con ello la porción insoluble en THF. El componente insoluble en

THF obtenido se sometió a una observación SEM.

Tabla 5

	Micelas	Red	Prop. de área parcial de la matriz (%)	Tamaño medio de partícula del dominio (µm)	Estado de erosión del THF	Red (después de la erosión del THF)
Ejemplo 1	observadas	O	45	2	insoluble	O
Ejemplo 2	observadas	O	50	1,5	insoluble	O
Ejemplo 3	observadas	O	45	1,5	insoluble	O
Ejemplo 4	observadas	O	50	1	insoluble	O
Ejemplo comp. 1	no observadas	X	50	no	insoluble	X
Ejemplo comp. 2	no observadas	X	50	no	parcialmente sedimentado	X
Ejemplo comp. 3	no observadas	X	ninguna	no	disuelto	X
Ejemplo comp. 4	no observadas	X	ninguna	no	disuelto	X
Ejemplo comp. 5	no observadas	X	ninguna	no	parcialmente sedimentado	X
Ejemplo comp. 6	no observadas	X	ninguna	no	disuelto	X

Tabla 6

	Energía calor. para fundir el cristal (J/g)	Pico de temp. de fusión (°C)	G' (Pa)/100 °C	G' (Pa)/180 °C	Pico de intensidad relativa (%) /20 ms	Pico de intensidad relativa (%) /80 ms	Valor de acidez (mg KOH/g)
Ejemplo 1	24	110	130.000	210	23	12	9
Ejemplo 2	22	116	150.000	100	29	19	12
Ejemplo 3	18	90	90.000	120	25	15	9
Ejemplo 4	21	70	100.000	115	28	15	5
Ejemplo comp. 1	24	110	300.000	300	23	12	15
Ejemplo comp. 2	25	1110	10.000	6	42	29	8
Ejemplo comp. 3	0	0	350.000	2800	1,5	0,9	13
Ejemplo comp. 4	0	0	500.000	5140	3,6	0,7	23
Ejemplo comp. 5	36	108	280.000	60	76	44	25
Ejemplo comp. 6	0	0	250.000	3	15	4	30

5

Microscopía electrónica

Los ejemplos de microfotografía electrónica de barrido de la resina ligante para tóner utilizada en el ejemplo 4 se muestran en la figura 1 y la figura 2.

La figura 1 es una microfotografía electrónica de barrido de la resina ligante para tóner utilizada en el ejemplo 4. Las

5 porciones que aparecen oscuras en el dibujo indican porciones en las que las micelas de la resina de poliéster cristalina hibridada se enlazan entre sí para formar la red. Las porciones de dominio dispersadas entre las porciones oscuras, que están ligeramente coloreadas, indican la resina con una base de estireno. La figura 2 es una microfotografía electrónica de barrido de la porción insoluble en THF extraída de la resina ligante para tóner que aparece en la figura 1. Se observa que las porciones ligeramente coloreadas en la figura 1 se han disuelto en THF para dejar huecos.

Evaluación de la actuación del tóner

Se evaluó la fijabilidad, la propiedad anti-offset, la conservación y la estabilidad como se describe a continuación. Se consideran aceptables los que no presentan "x" en ninguno de los apartados.

10 Fijabilidad

Se produjo una foto no fijada utilizando una máquina copiadora modificada a partir de una máquina copiadora electrofotográfica comercial, y la foto no fijada entonces se fijó utilizando un fijador de rodillos térmicos obtenido modificando una unidad de fijación de la máquina copiadora comercial para permitir el control arbitrario de la temperatura y de la velocidad de fijación. La velocidad de fijación del rodillo térmico se ajustó a 190 mm/sg, y el tóner se fijó mientras se variaba la temperatura del rodillo térmico en etapas de 10 °C. La foto fijada de esta manera se frotó 10 veces utilizando un pulidor (pulidor "MONO", de Tombow Pencil Co., Ltd.) con una carga de 1,0 kg-peso, y se midieron las densidades de la foto antes y después del ensayo de fricción utilizando un densitómetro reflector Macbeth. De las etapas individuales de temperatura que producen unas proporciones de cambio en la densidad de la foto del 60% o mayor, se define a la más baja como la temperatura de fijación más baja, y se evaluó según los criterios que aparecen a continuación. El fijador de rodillos térmicos utilizado en la presente no tiene mecanismo de suministro de aceite de silicona. Es decir, no se utilizó un líquido anti-offset. Las condiciones ambientales son una temperatura normal y una presión normal (22 °C, humedad relativa del 55%).

AAA: la temperatura de fijación más baja es menor que 120 °C;

AA: la temperatura de fijación más baja es de 120 °C o mayor, y menor que 150 °C; y

25 A: la temperatura de fijación más baja es de 150 °C o mayor.

Propiedad anti-offset

Se evaluó el intervalo de temperatura que no provoca offset en el copiado (denominado intervalo de temperatura anti-offset) según los criterios que aparecen a continuación. En la tabla 7 se muestra una serie de resultados. La propiedad anti-offset se evaluó, conformándose a la medición de la temperatura de fijación más baja descrita anteriormente. De modo más específico, se preparó una foto no fijada utilizando la máquina copiadora descrita anteriormente, se transfirió una imagen del tóner, y la foto se fijó utilizando el fijador de rodillos térmicos descrito anteriormente. Después, una operación, que consiste en introducir un papel de calco blanco en el fijador de rodillos térmicos bajo las mismas condiciones para observar de modo visual si aparece o no aparece suciedad del tóner sobre el papel de calco, se repitió mientras se eleva de modo discontinuo la temperatura de ajuste del fijador de rodillos térmicos. En este ensayo, la temperatura más baja que produce suciedad del tóner se define como la temperatura productora de offset caliente. De modo similar, el ensayo también se realizó mientras se disminuía de modo discontinuo la temperatura de ajuste del fijador de rodillos térmico, y la temperatura más alta que produce suciedad del tóner se define como la temperatura productora de offset frío. La diferencia entre las temperaturas productoras de offset caliente y de offset frío se define como el intervalo de temperatura anti-offset, y se evalúa según los criterios que aparecen a continuación. Las condiciones ambientales son una temperatura normal y una presión normal (22 °C, humedad relativa del 55%).

AAA: el intervalo de temperatura anti-offset es de 50 °C o mayor;

AA: el intervalo de temperatura anti-offset es menor que 50 °C, pero no menor que 30 °C; y

A: el intervalo de temperatura anti-offset es menor que 30 °C.

45 Conservación

Se observó de modo visual el grado de agregación del polvo después de dejar al tóner en reposo a 50 °C durante 24 horas, y se juzgó según los criterios que aparecen a continuación. En la tabla 7 se muestra una serie de resultados.

AAA: ninguna agregación en absoluto;

AA: ligeramente agregado; y

A: completamente agregado.

Estabilidad

5 Se confirmó la calidad de las partículas del tóner evaluando el tóner de modo visual. Un tóner excelente en la dispersabilidad del pigmento muestra un brillo negro, mientras que si el pigmento se dispersa mal, presenta un color gris. En la tabla 7 se muestra una serie de resultados.

AAA: tóner con brillo negro;

AA: tóner de color negro mate; y

A: tóner gris.

10

Tabla 7

	Fijabilidad	Propiedad anti-offset	Conservación	Estabilidad
Ejemplo 1	AAA	AAA	AA	AA
Ejemplo 2	AAA	AA	AAA	AAA
Ejemplo 3	AAA	AA	AAA	AAA
Ejemplo 4	AAA	AAA	AA	AAA
Ejemplo comp. 1	A	AA	AA	AA
Ejemplo comp. 2	A	A	A	A
Ejemplo comp. 3	A	AAA	AA	AAA
Ejemplo comp. 4	A	AAA	AAA	AAA
Ejemplo comp. 5	AA	AAA	A	AAA
Ejemplo comp. 6	AAA	AA	A	AA

15 Tal como indica lo anterior, se confirmó la formación de micelas en el ejemplo 1 al ejemplo 4. También se confirmó la formación de la estructura reticular. En el ejemplo 1 al ejemplo 4 se formó este tipo de estructura reticular supuestamente en el proceso de eliminación del disolvente. Por otra parte, en el ejemplo comparativo 1 se confirmó la formación de las micelas pero no se confirmó la formación de la estructura reticular. La estructura reticular no se formó en el ejemplo comparativo 1 supuestamente porque el estado de separación de fases en el proceso de eliminación del disolvente difiere del del ejemplo 1 al ejemplo 4, debido al gran pico de peso molecular de la resina amorfa (Z). Un peso molecular grande de la resina amorfa (Z) degrada la fijabilidad a baja temperatura del tóner.

20 En el ejemplo 1 al ejemplo 4, se determinó que el módulo elástico en almacenaje (G') a 100 °C, que es mayor que el pico de temperatura de fusión de la resina híbrida (H) utilizada en la presente, era de $2,0 \times 10^5$ Pa o menor. A partir de estos resultados, se determinó que la resina disminuye su viscosidad a temperaturas mayores, más altas que el pico de temperatura de fusión. Esta disminución en la viscosidad se produce supuestamente porque, en el ejemplo 1 al ejemplo 4, la estructura reticular se descompone cuando la resina cristalina (X) en la resina híbrida (H) se funde, y por consiguiente también la resina amorfa (Z) dispersada en la estructura cristalina puede dispersarse con facilidad. Como consecuencia puede mejorarse la fijabilidad a baja temperatura, y al mismo tiempo puede mejorarse la humectabilidad.

25 La resina ligante para tóner de la presente invención puede triturarse con facilidad cuando se prepara el tóner, y puede resistir a la electrificación por fricción del tóner, porque está compuesta por la resina híbrida de alto peso molecular (H) y la resina amorfa de bajo peso molecular (Z) mezcladas en ella.

30 En la resina ligante para tóner de la presente invención no es necesario controlar de modo preciso la compatibilidad entre la resina cristalina (X) y la resina amorfa (Y) cuando se fabrica la resina híbrida (H), y por tanto permite una

amplia gama de selección de la resina y del monómero.

La resina ligante para tóner de la presente invención puede contener también una resina amorfa que tenga un pico de peso molecular aún mayor que el de la resina amorfa (Z), además de la resina híbrida (H) y la resina amorfa (Z). Además, en esta configuración puede formarse una estructura reticular similar a la descrita anteriormente, porque la resina híbrida (H) y la resina amorfa se mezclan en presencia de la resina amorfa (Z) que tiene un pico de peso molecular relativamente pequeño.

La presente invención también incluye las realizaciones siguientes:

(1) un procedimiento para fabricar una resina ligante para tóner, que incluye un primer procedimiento para sintetizar una mezcla de resina que contiene una resina híbrida (H) que tiene un pico de peso molecular de 30.000 o mayor, y que tiene una resina cristalina (X) y una resina amorfa (Y) unidas entre sí a través de enlaces químicos, y un segundo procedimiento para mezclar la mezcla de resina con una resina amorfa (Z) que tiene un pico de peso molecular menor que 30.000;

(2) el procedimiento descrito en (1), en el que la mezcla de resina se sintetiza sintetizando la resina amorfa (Y) en presencia de la resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces introducidos en ella;

(3) una resina ligante para tóner obtenida mediante el procedimiento descrito en (1), que contiene una estructura reticular que tiene una resina cristalina como un componente de la misma;

(4) una resina ligante para tóner obtenida mediante el procedimiento descrito en (1), que cumple todas las condiciones (a) a (c) siguientes:

(a) tiene una energía calorífica para fundir los cristales medida mediante DSC de 5 J/g o mayor, y un pico de temperatura de fusión de 60 °C a 120 °C;

(b) tiene un módulo elástico en almacenaje (G') a 180 °C de 100 Pa o mayor; y

(c) tiene una intensidad de señal relativa después de 20 ms del 30% o menor, y una intensidad de señal relativa después de 80 ms del 20% o menor, según se observa en una medición de RMN de pulsos basada en el procedimiento de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), considerando la intensidad de señal inicial de la curva de descomposición de inducción libre (FID) del núcleo de ¹H como 100%;

(5) una resina ligante para tóner obtenida mediante el procedimiento descrito en (1), compuesta por un componente soluble en tetrahidrofurano (THF) y un componente insoluble en THF, y que se hincha a través de toda su masa cuando esta resina en forma de masa se sumerge en THF; y

(6) un tóner que contiene la resina ligante para tóner que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito en (1).

REIVINDICACIONES

- 1.- Una resina ligante para tóner que comprende una resina híbrida de una resina cristalina (X) y una resina amorfa (Y), que tiene un pico de peso molecular de 30.000 o mayor, y una resina amorfa (Z) que tiene un pico de peso molecular menor que 30.000.
- 5 2.- La resina ligante para tóner de la reivindicación 1, en la que dicha resina híbrida se obtiene sintetizando dicha resina amorfa (Y) en presencia de dicha resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces.
- 3.- La resina ligante para tóner de la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha resina cristalina (X) es una resina con una base de poliéster cristalino, y dicha resina amorfa (Y) y dicha resina amorfa (Z) son resinas con una base de estireno-acrilo.
- 10 4.- La resina ligante para tóner según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha resina cristalina (X) es incompatible con dicha resina amorfa (Z), y dicha resina amorfa (Y) es compatible con dicha resina amorfa (Z).
- 5.- La resina ligante para tóner según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha resina híbrida es insoluble en THF y soluble en cloroformo, y dicha resina amorfa (Z) es soluble en THF.
- 15 6.- La resina ligante para tóner según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una estructura de isla considerando dicha resina híbrida como matriz y dicha resina amorfa (Z) como dominio.
- 7.- La resina ligante de la reivindicación 6, en la que la proporción de área parcial de dicha matriz es del 60% o menor, y el tamaño medio de partícula de dicho dominio es de 2 μm o menor.
- 20 8.- La resina ligante para tóner según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene micelas de dicha resina híbrida que tienen una porción de dicha resina cristalina (X) orientada hacia el interior y que tienen una porción de dicha resina amorfa (Y) orientada hacia el exterior.
- 9.- La resina ligante para tóner de la reivindicación 8, que tiene una estructura reticular de dichas micelas enlazadas entre sí.
- 25 10.- La resina ligante para tóner según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que tiene una estructura reticular de partículas de dicha resina híbrida enlazadas entre sí.
- 11.- La resina ligante para tóner de la reivindicación 9 ó 10, en la que dicha resina amorfa (Z) está dispersa en dicha estructura reticulada.
- 12.- La resina ligante para tóner según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que tiene un módulo elástico en almacenaje a 100 °C de $2,0 \times 10^9$ Pa o menor.
- 30 13.- La resina ligante para tóner según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que tiene un valor de acidez de 1 mg KOH/g o mayor, a 20 mg KOH/g o menor.
- 14.- Un tóner que comprende la resina ligante para tóner descrita en las reivindicaciones 1 a 13, y un colorante.
- 15.- Un procedimiento para fabricar una resina ligante para tóner, que comprende:
- 35 sintetizar una resina amorfa (Y) en presencia de una resina cristalina (X) que tiene dobles enlaces, para formar con ello una resina híbrida de dicha resina cristalina (X) y dicha resina amorfa (Y), que tiene un pico de peso molecular de 30.000 o mayor; y
- mezclar dicha resina híbrida y una resina amorfa (Z) que tiene un pico de peso molecular menor que 30.000, para formar con ello una resina ligante para tóner.
- 40 16.- El procedimiento para fabricar una resina ligante para tóner de la reivindicación 15, en el que dicha formación de dicha resina ligante para tóner comprende además:
- producir una mezcla de resina que tiene dicha resina híbrida y dicha resina amorfa (Z) mezcladas en un disolvente capaz de disolver dicha resina amorfa (Z); y
- retirar dicho disolvente de dicha mezcla de resina.

Fig. 1

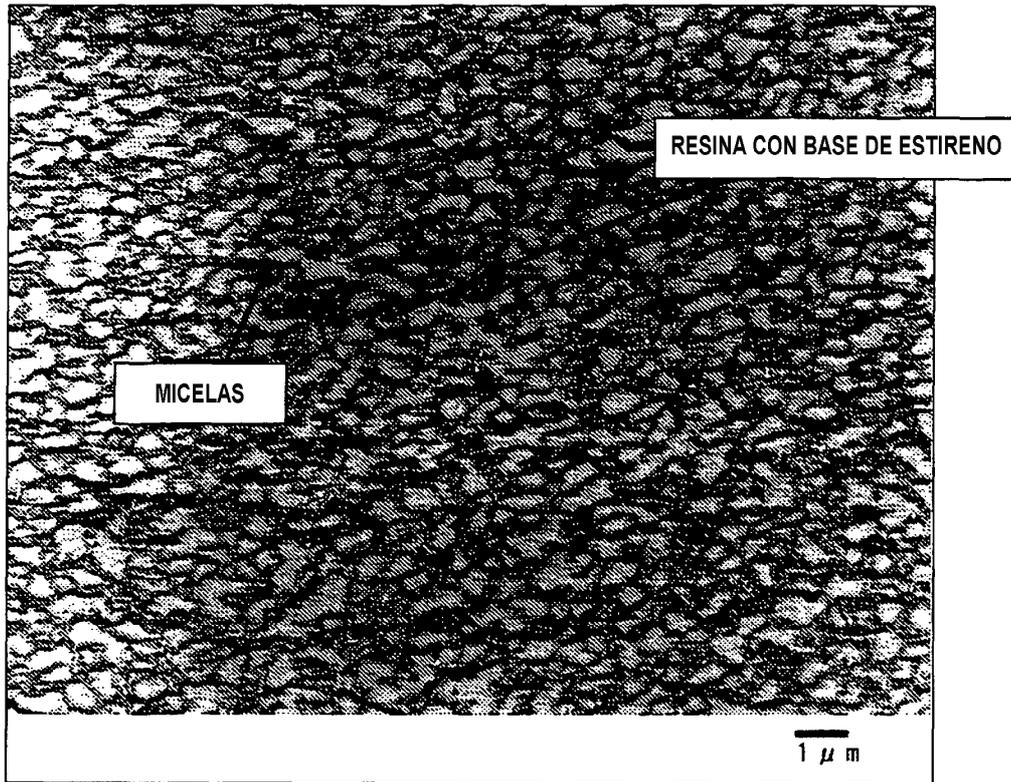
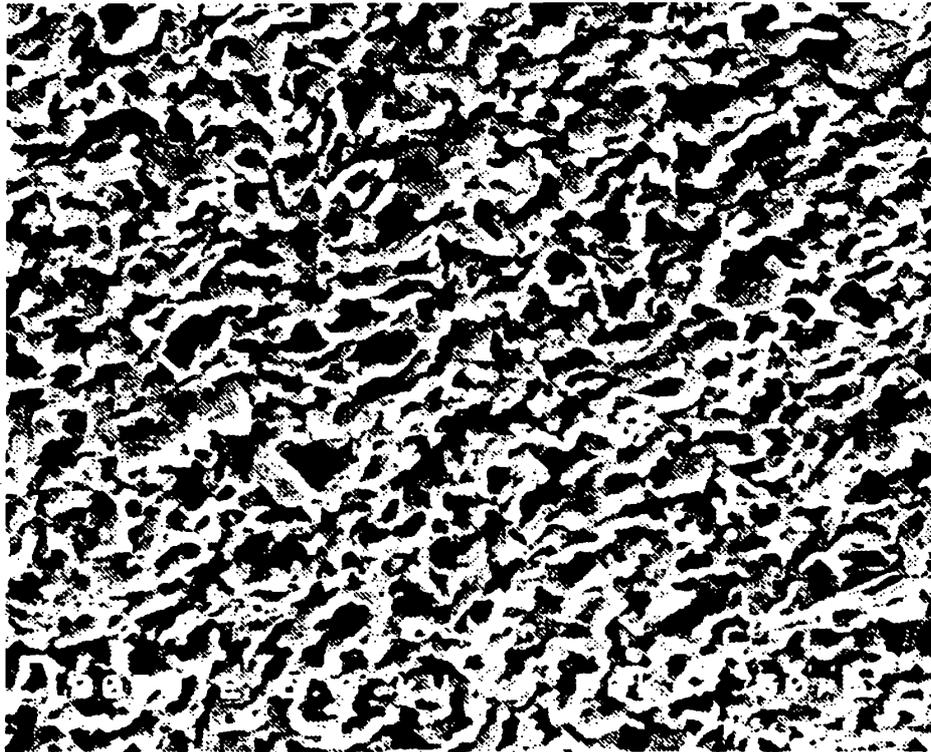


Fig. 2



5 μ m

Fig.3

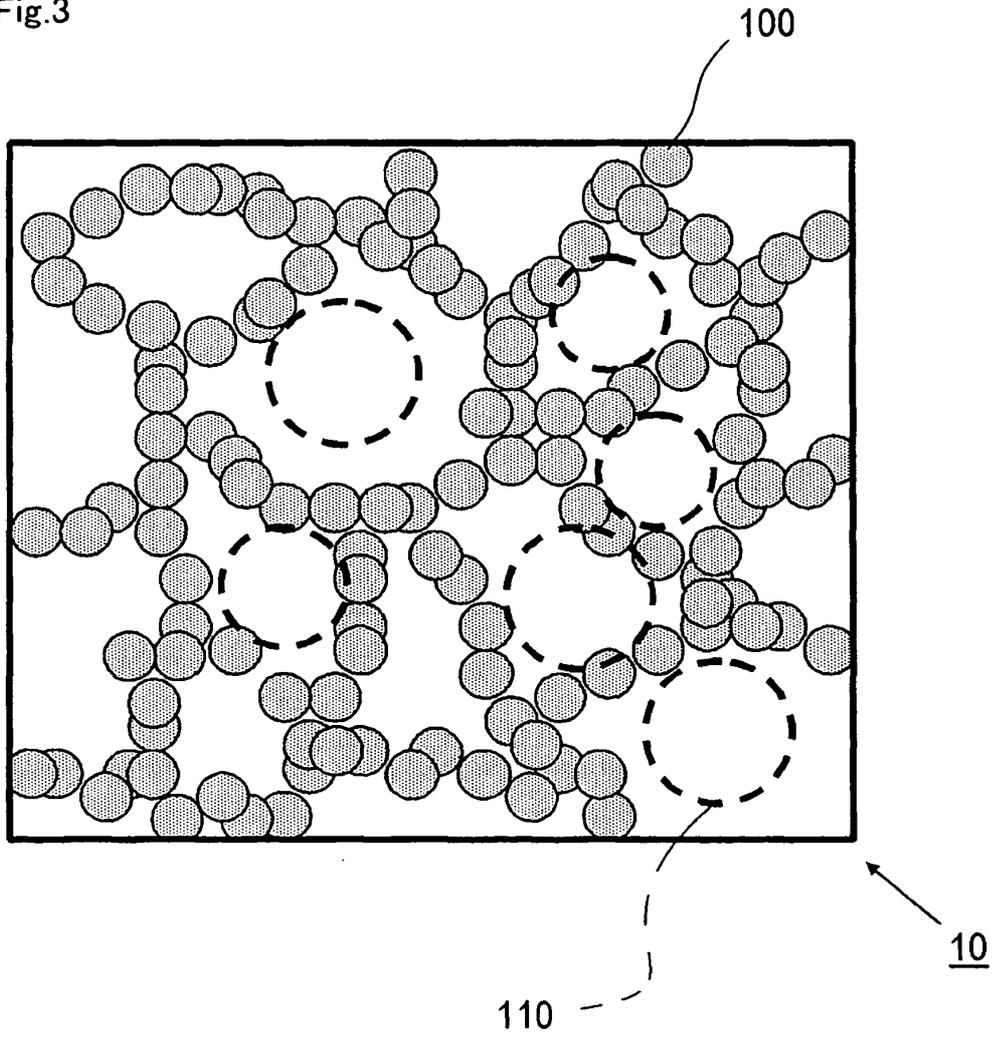
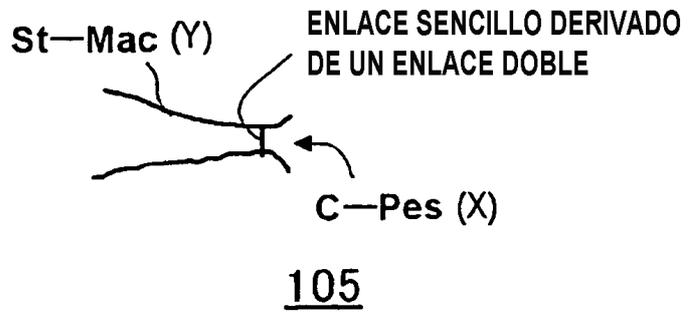


Fig.4

(a)



(b)

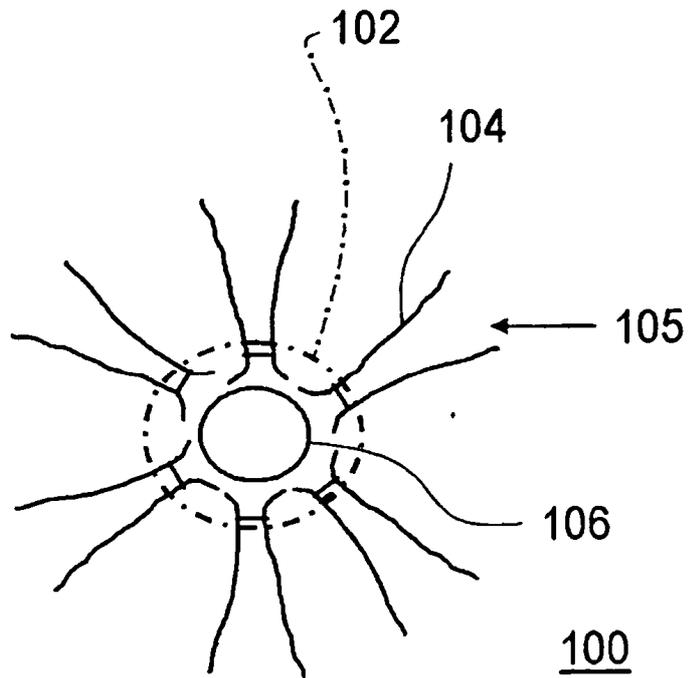


Fig.5

