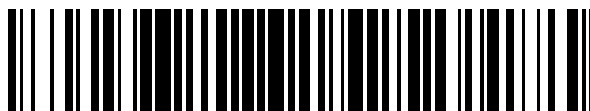


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 284**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06798154 .8**
96 Fecha de presentación: **20.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1947518**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Método para producir resina de poliéster para tóner**

30 Prioridad:
20.09.2005 JP 2005272337
28.04.2006 JP 2006126012
08.08.2006 JP 2006215745

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.11.2012

73 Titular/es:
mitsubishi Rayon Co., Ltd. (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8253, JP

72 Inventor/es:
YAMATO, SHINYA;
OCHIAI, TETSUYA y
FUJII, HIDEYUKI

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 390 284 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

Método para producir resina de poliéster para tóner

Campo técnico

La presente invención se relaciona con un proceso para la producción de una resina de poliéster para tóner.

5 Técnica anterior

En métodos para la obtención de imágenes por impresión electrofotográfica y desarrollo electrostático, las imágenes de carga electrostática formadas sobre los materiales fotosensibles se fijan después de ser desarrolladas por un tóner que ha sido electrificado por fricción. Los sistemas de fijación incluyen sistemas de rodillos con calor que fijan las imágenes de tóner desarrolladas utilizando rodillos calentados presurizados y sistemas de fijación sin contacto en donde la fijación se logra utilizando hornos eléctricos o luz de haz de destello.

10

Para que estos procesos se lleven a cabo de manera fluida, el tóner debe ser en primer lugar capaz de mantener una carga electrostática estable, y en segundo lugar debe fijarse satisfactoriamente sobre el papel. También, puesto que el aparato tiene un elemento de calefacción en la sección de fusión que hace que la temperatura del aparato se incremente, el tóner debe ser tal que no sufra bloqueo en el aparato.

15

El énfasis creciente sobre la reducción del consumo de energía en años recientes ha impulsado avances en el área de la reducción de temperaturas en las secciones de fusión de los sistemas de rodillo de calentamiento. Esto ha dado como resultado una mayor demanda para tóner con capacidad de fijarse al papel a temperatura baja, también conocida como fijabilidad a baja temperatura. Además, la resistencia a la compensación se considera como un requerimiento estándar en la consideración del fenómeno de compensación que ocurre en los sistemas de rodillo de calentamiento. Por lo tanto es necesario que el tóner exhiba una fijabilidad a baja temperatura mediante la cual se fije al papel bajo condiciones con una temperatura de fijación de 140°C, por ejemplo, a la vez que mantiene la resistencia a la compensación, mientras que también se desea un tóner que tenga un rango de trabajo más amplio, tal como un rango de temperatura de fijación de 50°C o superior.

20

25

Las resinas de enlazamiento para tóner tienen un efecto principal en las propiedades antes mencionadas del tóner e incluyen resinas de poliestireno, resinas estireno-acríticas, resinas de poliéster, resinas epoxi, resinas de poliamida, entre las cuales las resinas de poliéster han atraído un interés particular recientemente a la luz de un balance de más fácil obtención entre transparencia y fijabilidad.

30

Se ha intentado en el pasado ampliar el rango de temperatura de fijación de las resinas de poliéster utilizando resinas de poliéster no lineales que tengan estructuras entrecruzadas tridimensionales que comprenden monómeros trifuncionales o mayores (por ejemplo, véase documento de Patente 1). Sin embargo, mientras que las resinas de poliéster no lineales divulgadas en el documento de Patente 1 tienen excelente resistencia al balance a alta temperatura y exhiben una alta temperatura de fijación máxima, el nivel de fijabilidad a baja temperatura no ha sido satisfactorio.

35

Los medios para mejorar la fijabilidad a baja temperatura se han investigado utilizando resinas de poliéster lineales compuestas de compuestos de ácidos carboxílicos divalentes y compuesto de alcohol divalentes (por ejemplo, véase el documento de Patente 2). Sin embargo, las resinas de poliéster lineales sin una estructura tridimensional exhiben pobre resistencia al balance a la compensación a alta temperatura a pesar de su excelente fijabilidad a baja temperatura, y como resultado el rango de temperatura de fijación no es muy amplio.

40

La EP 0 961 175 A2 se relaciona con un tóner que tiene una capacidad de carga triboeléctrica negativa, la cual está constituida por al menos la resina aglomerante, un colorante y un compuesto orgánico metálico. El tóner está caracterizado por: (a) el compuesto orgánico metálico es un compuesto de zirconio orgánico que comprende una coordinación y/o un enlace de circonio y un compuesto aromático como ligando y/o una fuente de ácido seleccionada del grupo consistente de dioles aromáticos, ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos, ácidos monocarboxílicos aromáticos y ácidos policarboxílicos aromático, (b) la resina aglomerante es una resina seleccionada del grupo consistente de (i) una resina de poliéster y (ii) un componente de resina híbrido que comprende una unidad de poliéster y una unidad de polímero de vinilo, (c) la resina aglomerante tiene un valor ácido de 2 - 50 mgKOH/g y (d) el tóner contiene un contenido de solubles en TFT (tetrahydrofurano) que provee un cromatograma de GPC (cromatografía de permeación por gel); que exhibe un pico principal en un rango de peso molecular de 3000 - 20000 e incluye 3 - 25% de un componente que tiene pesos moleculares de al menos 5×10^5 .

45

50

La US 2005/064310 A1 se relaciona con un tóner para formar una imagen a color completo, la cual incluye un colorante y una resina aglomerante que incluye una resina de poliéster la cual se prepara por una reacción de

policondensación de éster en presencia de un catalizador que contiene titanio seleccionado de un grupo consistente de titanio halogenado, dicetona enolatos de titanio, carboxilatos de titanio, carboxilatos de titanilo y sales de carboxilatos de titanilo. Un kit de tóner que incluye un tóner amarillo, un tóner magenta, un tóner cian y un tóner negro, en donde cada uno de los tóner es el tóner mencionado anteriormente.

5 La EP 1 505 450 A1 proporciona un aglomerante para un tóner de desarrollo de imagen electroestática utilizando una resina de poliéster en la cual al menos una parte de un componente de ácidos carboxílicos (a) y/o un componente de alcohol (b) comprende una poliolefina modificada en carboxi o un polialcadieno terminado en hidroxilo que pueden ser hidrogenados y que contienen un grupo hidrocarburo alifático (x) que tiene un número de carbonos de 100 a 1000.

10 También se ha intentado introducir grupos insaturados en resinas de poliéster lineales para reacción y entrecruzamiento con iniciadores de la polimerización (por ejemplo, véase documentos de Patente 3 - 6).

El documento de Patente 3, por ejemplo, describe una técnica que involucra la reacción de entrecruzamiento de una resina de poliéster insaturada compuesta de un ácido carboxílico divalente tal como ácido isoftálico o anhídrido maléico y un alcohol divalente tal como bisfenol. Un producto de adición de óxido de propileno, el que utiliza
15 peróxido de dicumilo como iniciador de la polimerización. Un tóner que emplea resinas de poliéster entrecruzadas obtenidas de tal manera que se caracterizan por su fijabilidad favorable y ausencia del fenómeno de "marcación en negro" pero la gran cantidad de peróxido orgánico utilizada, aproximadamente 0.5 - 20% en peso con respecto a la resina, da como resultado un residuo significativo de productos de descomposición en la resina y en la estabilidad inferior a la de almacenamiento.

20 El documento de Patente 4 describe la reacción de entrecruzamiento de una resina de poliéster insaturada compuesta de ácido fumárico con el producto de adición de bisfenol a óxido de propileno o similares para obtener una resina de tóner que incluye una fracción entrecruzada y una fracción no entrecruzada. El tóner descrito en el documento de Patente 4, sin embargo, tiene una desventaja principal en su baja durabilidad.

El documento de Patente 5 describe una resina de tóner obtenida por calentamiento de una resina de poliéster insaturada que tiene un número de peso molecular promedio de 1000 - 4000 y un doble enlace insaturado, o curación posterior en presencia de un iniciador de polimerización. El tóner descrito en el documento de Patente 5, sin embargo, tiene un rango de fijación y es no satisfactorio.
25

El tóner descrito en el documento de Patente 6 está compuesto del producto de entrecruzamiento de una resina de poliéster insaturada y una resina de poliéster saturada con una temperatura de inicio de fusión de entre 50°C y 100°C. El tóner tiene un rango amplio de no compensación pero una resistencia a la fijación de la imagen insuficiente a temperaturas bajas de 140°C y menores.
30

Por lo tanto, no existen resinas de poliéster para tóner que puedan producir un tóner con excelente resistencia a la compensación a alta temperatura junto con un amplio rango de fijación de 50°C y superior, suficiente resistencia a la fijación incluso a temperaturas de fijación de 140°C e inferiores, y una estabilidad y durabilidad en almacenamiento satisfactoria.
35

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa no examinada SHO No. 57 - 109825

Documento de Patente 2: Publicación de Patente Japonesa no examinada HEI No. 4 - 12367

Documento de Patente 3: Publicación de Patente Japonesa no examinada HEI No. 3 - 135578

Documento de Patente 4: Publicación de Patente Japonesa no examinada HEI No. 6 - 130722

40 Documento de Patente 5: Publicación de Patente Japonesa no examinada SHO No. 59 - 49551

Documento de Patente 6: Publicación de Patente Japonesa no examinada HEI No. 8 - 152743

Divulgación de la invención

Problemas para ser resueltos por la invención

45 Es un objeto de la presente invención proveer un proceso para la producción de una resina de poliéster para un tóner adecuado para máquinas impresoras y de copiado, y especialmente para un tóner con fijabilidad a baja temperatura que pueda producir suficiente resistencia de fijación incluso a temperaturas de fijación de 140°C e inferiores, excelente resistencia a la compensación a alta temperatura, un amplio rango de temperatura de fijación

de 50°C y superior, y una estabilidad de durabilidad satisfactoria al almacenamiento, así como una resina de aglomeración para uso en el mismo.

Medios para resolver los problemas

- 5 El principal aspecto de la invención es un proceso para la producción de una resina de poliéster para tóner que comprende mezclar y hacer reaccionar una resina de poliéster por entrecruzamiento por radicales para tóner (1) con un peso molecular pico de al menos 12.000 en cromatografía de permeación en gel que contenga un doble enlace insaturado, y resina de poliéster para tóner (2) con un peso molecular pico de menos de 12.000 en cromatografía de permeación por gel.

Efecto de la invención

- 10 De acuerdo con la invención es posible obtener tóner adecuado para impresoras y máquinas de copiado, tal como un tóner de fijabilidad a baja temperatura que puede producir suficiente resistencia a la fijación incluso a temperaturas de 140°C e inferiores, y excelente resistencia a la compensación a alta temperatura, un amplio rango de temperatura de fijación de 50°C y superior, y estabilidad y durabilidad satisfactorias al almacenamiento.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 15 El aspecto comparativo de la invención es una resina de poliéster para tóner (1) con un peso molecular pico de al menos 12.000 en cromatografía de permeación por gel y que contiene un doble enlace insaturado.

- 20 El término "doble enlace insaturado" usado aquí se refiere a un doble enlace entre átomos de carbono, el cual puede estar en la cadena principal y/o en una cadena lateral de la resina de poliéster. A un doble enlace insaturado en la cadena principal y/o en la cadena lateral de la resina de poliéster, puede utilizarse un compuesto de ácido carboxílico con un doble enlace insaturado y/o un compuesto de alcohol con un doble enlace insaturado para una reacción de policondensación con el fin de incorporar estos compuestos como componentes constitutivos de la resina de poliéster.

- 25 No hay restricciones particulares en cuanto a compuesto de ácido carboxílico con un doble enlace insaturado, y como ejemplos pueden mencionarse ácido fumárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido tetrahidroftálico y sus derivados éster, y ácido acrílico, ácido crotonico, ácido metacrílico y sus derivados éster.

Tampoco hay restricciones particulares sobre el compuesto de alcohol con un doble enlace insaturado, y puede mencionarse 1,4-dihidroxi-2-buteno como ejemplo.

- 30 Desde el punto de vista de la reactividad, se prefieren particularmente uno o más seleccionados de entre ácido fumárico, ácido maléico y anhídrido maléico. El contenido de doble enlace insaturado no está restringido particularmente, pero cuando el componente constituyente que contiene doble enlace insaturado es un compuesto de ácido carboxílico, se utiliza preferiblemente a 1 - 50 partes por mol hasta 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1), y cuando el componente constituyente que contiene el doble enlace insaturado es un compuesto de alcohol, se utiliza preferiblemente a 1 - 50 partes por mol hasta 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1). Cuando se utilizan ambos, su total es preferiblemente 1 - 50 partes por mol. Un contenido de doble enlace insaturado de 1 parte por mol o mayor tenderá a producir tóner con resistencia satisfactoria a la compensación a alta temperatura y permite que tenga lugar una reacción de entrecruzamiento efectiva tal como se describe más adelante. Un contenido de doble enlace insaturado no superior a 50 partes por mol tenderá a producir un tóner con una vida útil satisfactoria a la vez que produce componente de entrecruzamiento que son solubles en tetrahidrofurano (THF) en la reacción de entrecruzamiento descrita más abajo. El límite inferior para el contenido es más preferiblemente 3 partes por mol y lo más preferiblemente 5 partes por mol. El límite superior para el contenido el más preferiblemente 45 partes por mol, aún más preferiblemente 40 partes por mol, preferiblemente de manera particular 35 partes por mol y lo más preferiblemente 30 partes por mol.

- 45 La resina de poliéster (1) también puede contener un componente constituyente además del compuesto de ácido carboxílico con un doble enlace insaturado y/o el compuesto de alcohol con un doble enlace insaturado mencionados anteriormente, también un componente derivado de un compuesto de ácido carboxílico divalente sin enlaces dobles insaturados de un compuesto de alcohol divalente sin doble enlace insaturado.

- 50 No hay restricciones particulares en cuanto al compuesto de ácido carboxílico divalente sin el doble enlace insaturado, y como ejemplos pueden mencionarse ácidos dicarboxílicos tales como el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido sebáico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido metacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido ciclohexadienocarboxílico, ácido alquilen succínico, ácido malónico, y ácido

linoléico; así como sus ésteres de alquilo (monometilésteres, dimetilésteres, monometilésteres, dietilésteres, monobutilésteres o dibutilésteres); y sus anhídridos de ácido dicarboxílico. Estos compuesto de ácido carboxílico divalentes pueden utilizarse solos o en combinaciones de dos o más.

5 Se prefieren entre estos desde el punto de vista de la manejabilidad y coste el ácido tereftálico, el ácido isoftálico y sus ésteres de alquilo. El ácido tereftálico y el ácido isoftálico son preferidos especialmente por su alta reactividad con compuesto de ácido carboxílico que carecen de dobles enlaces insaturados, y porque tienden a dar como resultado una durabilidad satisfactoria para el tóner.

10 El contenido de un compuesto de ácido carboxílico divalente con un doble enlace no insaturado está restringido en particular pero preferiblemente es al menos 50 partes por mol a 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1). Un contenido de al menos 50 partes por mol tenderá a producir una resina de poliéster con estabilidad satisfactoria en la producción a la vez que produce componentes de entrecruzamiento que son solubles en TFH en la reacción de entrecruzamiento descrita más adelante. El límite inferior para el contenido es más preferiblemente 55 partes por mol, incluso más preferiblemente 60 partes por mol, particularmente de forma preferible 65 partes por mol y lo más preferiblemente 60 partes por mol. El límite superior para el contenido no está restringido particularmente pero preferiblemente es 99 partes por mol, aún más preferiblemente 97 partes por mol y lo más preferiblemente 95 partes por mol.

20 El compuesto de alcohol divalente sin enlaces dobles insaturados no está restringido particularmente, y como ejemplos pueden mencionarse alcoholes aromáticos divalentes tales como polioxietileno-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropilen-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropilen(2.2)-polioxietilen-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropilen (6)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropilen(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y polioxipropilen(3.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; añcoholes alifáticos divalentes tales como etilén glicol, polietilén glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilén glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, trietilén glicol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol; o 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hidruro de bisfenol A, producto de adición de hidruro de bisfenol A óxido de etileno y alcoholes acrílicos divalentes tales como producto de adición de óxido de propileno, espiroglicol, 1,4-ciclohexanodiol, ciclodecanodimetanol y triciclodecanodimetanol, cualquiera de los cuales puede ser utilizado solo o en combinaciones de dos o más.

25 Preferidos entre los componentes sustituyentes anteriores para resina de poliéster (1) son los compuestos de alcoholes alifáticos divalentes y/o compuestos de alcoholes alicíclicos divalentes. Al agregar un compuesto de alcohol alifático divalente y/o un compuesto de alcohol alicíclico divalente como componente constituyente de una resina de poliéster (1) se tenderá a dar como resultado una fijabilidad a baja temperatura mucho más satisfactoria del tóner. El etilén glicol y el neopentil glicol son preferidos particularmente entre los compuesto de alcohol alifático divalentes antes mencionados. Un compuesto de alcohol alicíclico divalente particularmente preferido es 1,4-ciclohexanodimetanol.

30 Desde el punto de vista de alcanzar una reacción de entrecruzamiento efectivo, el más preferido entre los anteriores es el 1,4-ciclohexanodimetanol.

40 El contenido del componente constituyente derivado del compuesto de alcohol divalente sin enlace insaturado no está restringido en particular, pero se prefiere al menos 80 partes por mol a 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1). Un contenido de 80 partes por mol o mayor tenderá a dar como resultado una resina de poliéster con más estabilidad satisfactoria en la producción. El límite inferior para el contenido es más preferiblemente 90 partes por mol y lo más preferiblemente 95 partes por mol. El límite superior para el contenido no está restringido particularmente pero preferiblemente es 150 partes por mol, más preferiblemente 140 partes por mol, incluso más preferiblemente 130 partes por mol y lo más preferiblemente 120 partes por mol.

45 El contenido del componente constituyente derivado de un compuesto de alcohol alifático divalente y/o un compuesto de alcohol alicíclico divalente no está restringido particularmente, pero es preferiblemente al menos 50 partes por mol a 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1). Un contenido de al menos 50 partes por mol tenderá a dar como resultado un tóner con una fijabilidad más satisfactoria a baja temperatura. El límite inferior para el contenido es más preferiblemente 60 partes por mol y lo más preferiblemente 70 partes por mol. El límite superior para el contenido no está restringido particularmente pero es preferiblemente 150 partes por mol.

50 La resina de poliéster (1) también puede contener como componente constituyente, además del componente constituyente derivado del compuesto de ácido carboxílico con un doble enlace insaturado y/o un compuesto de alcohol con un doble enlace insaturado, y el componente constituyente derivado del compuesto del ácido carboxílico divalente sin doble enlace insaturado y un compuesto de alcohol divalente sin doble enlace insaturado, también un componente constituyente derivado de un compuesto de ácido carboxílico monovalente y/o un compuesto de alcohol monovalente y un componente constituyente derivado de un compuesto de ácido carboxílico trivalente o superior y

un compuesto de alcohol trivalente o superior.

Como compuesto de ácido carboxílico monovalentes pueden mencionarse ácidos carboxílicos aromáticos con hasta 30 átomos de carbono tales como el ácido benzoico y el ácido p-metilbenzoico y ácidos carboxílicos alifáticos con hasta 30 átomos de carbono tales como el ácido esteárico y el ácido behénico.

- 5 Como compuestos de alcohol monovalentes pueden mencionarse alcoholes aromáticos con hasta 30 átomos de carbono, tales como alcohol bencílico y alcoholes alifáticos con hasta 30 átomos de carbono tales como alcohol alurílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico y alcohol behenílico.

- 10 Como compuestos de alcohol monovalentes, pueden mencionarse alcoholes aromáticos con hasta 30 átomos de carbono tales como alcohol bencílico, y alcoholes alifáticos con hasta 30 átomos de carbono tales como lauril alcohol, cetil alcohol, estearil alcohol, behenil alcohol.

- 15 El contenido del componente constituyente derivado de un compuesto de ácido carboxílico monovalente no está restringido particularmente, pero es preferiblemente al menos 0.1 - 10 partes por mol a 100 partes por mol de los componentes ácidos en resina de poliéster (1). El contenido del componente constituyente derivado de un compuesto de alcohol monovalente no está restringido particularmente, pero es preferiblemente al menos 0.1 - 10 partes por mol de 100 partes por mol de los componentes ácidos en resina de poliéster (1). Cuando ambos se utilizan, su total es preferiblemente 0.1 - 10 partes por mol. Si el contenido del otro constituyente derivado de un compuesto de ácido carboxílico monovalente y/o un compuesto de alcohol monovalente es al menos 0.1 partes por mol será más fácil controlar el peso molecular de la resina de poliéster, y si no es mayor que 10 partes por mol la estabilidad en almacenamiento del tóner tenderá a incrementarse. El límite inferior para el contenido es más preferiblemente 0.2 partes por mol lo más preferiblemente 0.5 partes por mol. El límite superior para el contenido es más preferiblemente 9 partes por mol y lo más preferible 8 partes por mol.

El compuesto de ácido carboxílico trivalente o mayor no está restringido particularmente y pueden mencionarse ácido trimelítico, anhídrido trimelítico y ácido piromelítico.

Como compuestos de alcohol trivalentes o superiores puede mencionarse trimetilol propano, pentaeritritol, glicerina.

- 25 El contenido del componente constituyente derivado de un compuesto de ácido carboxílico trivalente o superior no está restringido particularmente, pero es preferiblemente 0.1 - 30 partes por mol a 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1). El contenido del componente constituyente derivado de un compuesto de alcohol trivalente superior no está restringido particularmente, pero es preferiblemente 0.1 - 30 partes por mol a 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1). Cuando se usan ambos, su total es preferiblemente 0.1 - 30 partes por mol. Si el contenido del componente constituyente derivado de un compuesto de ácido carboxílico trivalente o superior y/o un compuesto de alcohol trivalente o superior al menos 0.1 partes por mol el tóner tenderá a exhibir resistencia satisfactoria a la compensación a alta temperatura, mientras que si no es superior a 30 partes por mol la fijabilidad a baja temperatura del tóner tenderá a ser más satisfactoria. El límite inferior para el contenido es más preferiblemente 0.5 partes por mol y lo más preferiblemente 1 parte por mol. El límite superior para el contenido es más preferiblemente 25 partes por mol y lo más preferiblemente 10 partes por mol.

- 40 La resina de poliéster (1) tiene un peso molecular pico (Mp) de al menos 12.000 en cromatografía de permeación por gel (GPC). Un peso molecular pico de 12.000 o superior tenderá a dar como resultado una resistencia suficiente de la fijación incluso a bajas temperaturas de fijación de 140°C e inferiores a la ve que se mantiene una resistencia satisfactoria a la compensación a alta temperatura.

El peso molecular pico (Mp) en GPC es el peso molecular determinado a partir del valor del pico de la curva de elución obtenida por mediciones en GPC. Las condiciones de medición para GPC son como sigue.

Aparato: HLC8020, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd. Columna: TSKgel GMHXL (tamaño de columna: 7.8 mm (ID)

X 30.0 cm (L)) de Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., tres columnas acopladas en serie.

- 45 Temperatura del horno: 40°C

Eluyente: THF

El peso molecular pico (Mp) fue determinado dibujando una curva de calibración para poliestireno estándar a partir del tiempo de retención correspondiente al valor del pico de la curva de elución obtenida.

ES 2 390 284 T3

5 Las muestras de poliestireno estándar utilizadas para la curva de calibración fueron estándares de TSK, A-500 (peso molecular: 5.0×10^2), A-2500 (peso molecular: 2.74×10^3), F-2 (peso molecular: 1.96×10^4), F-20 (peso molecular: 1.9×10^5), F-40 (peso molecular: 3.55×10^5), F-80 (peso molecular: 7.06×10^5), F-128 (peso molecular: 1.09×10^6), F-288 (peso molecular: 2.89×10^6), F-700 (peso molecular: 6.77×10^6) and F-2000 (peso molecular: 2.0×10^7), by Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.

El valor de pico de la curva de elución es el punto donde la curva de elución está en su máximo, y donde existen dos puntos máximos es el valor máximo de la curva de elución. El eluyente no está restringido particularmente y puede ser cualquier solvente que disuelva la resina de poliestireno, tal como cloroformo, en lugar de THF.

10 El peso molecular pico (Mp) de la resina de poliéster (1) es preferiblemente al menos 14.000, más preferiblemente al menos 16.000 aún más preferiblemente al menos 17.500 y lo más preferiblemente al menos 20.000. El límite superior para el peso molecular pico (Mp) de la resina de poliéster (1) no está restringida particularmente pero es preferiblemente un 1.000.000, más preferiblemente 500.000 y lo más preferiblemente 200.000.

15 El peso molecular de promedio de masa (Mw) de la resina de poliéster (1) no está restringido particularmente pero preferiblemente es al menos 15.000. Si el Mw de la resina de poliéster (1) es al menos 15.000, el tóner tenderá a exhibir una resistencia a la compensación a alta temperatura más satisfactoria. El límite superior para el Mw de la resina de poliéster (1) no está restringido particularmente pero preferiblemente es 1.000.000 desde el punto de vista de la fijabilidad a baja temperatura del tóner.

20 El peso molecular en número promedio (Mn) de la resina de poliéster (1) tampoco está restringido particularmente pero preferiblemente es 4.500. Si el Mn de la resina de poliéster (1) es al menos 4.500, la resistencia de fijación tenderá a ser suficiente incluso a temperaturas de fijación de menos de 140°C. El límite superior para el Mn de la resina de poliéster (1) no está restringido particularmente pero es preferiblemente 100.000 desde el punto de vista de la fijabilidad a baja temperatura del tóner.

25 La resina de poliéster (1) puede ser una resina de cadena recta o una resina ramificada o reticulada resultante de un compuesto de ácido carboxílico trivalente o superior o de un compuesto de alcohol trivalente o superior. También puede consistir de una mezcla de una resina de cadena recta y una resina ramificada o reticulada.

30 A temperatura de ablandamiento de la resina de poliéster (1) no está restringida particularmente pero es particularmente 120 - 230°C. Una resina de poliéster (1) con una temperatura de ablandamiento de al menos 120°C tenderá a dar como resultado un tóner con resistencia satisfactoria a la compensación a alta temperatura, mientras que la temperatura de ablandamiento no superior a 230°C tenderá a dar como resultado un tóner con una fijabilidad satisfactoria a baja temperatura. El límite inferior para la temperatura de ablandamiento de la resina de poliéster (1) no está restringido particularmente pero es preferiblemente al menos 125°C, más preferiblemente al menos 135°C, aún más preferiblemente al menos 140°C, todavía más preferiblemente al menos 145°C, incluso más preferiblemente al menos 150°C y lo más preferiblemente al menos 160°C. El límite superior para la temperatura de ablandamiento de la resina de poliéster (1) es más preferiblemente no superior a 220°C y especialmente no superior a 210°C.

40 La temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de poliéster (1) no está restringida particularmente pero está preferiblemente en el rango de 45 - 80°C. Una resina de poliéster (1) con una Tg de al menos 45°C tenderá a ser como resultado un tóner con estabilidad satisfactoria al almacenamiento, mientras que una Tg no superior a 80°C tenderá a dar como resultado un tóner con fijabilidad satisfactoria a baja temperatura. El límite inferior para la Tg de resina de poliéster (1) es más preferiblemente 50°C y el límite superior es más preferiblemente 75°C.

45 El valor ácido de la resina de poliéster (1) no está restringido particularmente pero preferiblemente no es mayor a 10 mgKOH/g. Si el valor ácido de la resina de poliéster (1) no es superior a 10 mgKOH/g, el tóner tenderá a exhibir una densidad de imágenes fijadas más satisfactoriamente. El límite superior para el valor ácido de la resina de poliéster (1) es más preferiblemente no superior a 8 mgKOH/g. El límite inferior para el valor ácido de la resina de poliéster (1) no está restringido particularmente pero es preferiblemente 0.1 mgKOH/g.

Se explicará ahora el segundo aspecto comparativo.

El segundo aspecto comparativo es una resina de poliéster para tóner obtenida por reacción de entrecruzamiento de resina de poliéster para tóner (1) que tiene un peso molecular pico de al menos 12.000 en cromatografía de permeación por gel y contiene un doble enlace insaturado.

50 La resina de poliéster (1) puede usarse directamente como resina de aglomeración del tóner, pero de acuerdo con la reivindicación 1 está sometida a reacción de entrecruzamiento por radicales.

5 Cuando la resina de poliéster (1) está entrecruzada, una porción de la misma se convierte en una fracción entrecruzada con alta densidad de entrecruzamiento que es incapaz de disolverse en THF (fracción insoluble en THF) y una porción de la misma se convierte en una fracción entrecruzada con una baja densidad de entrecruzamiento que puede disolverse en THF, mientras que el resto permanece sin reaccionar. Una resina obtenida por reacción de entrecruzamiento por lo tanto contiene una fracción insoluble en THF (fracción entrecruzada que es insoluble en THF) y una fracción soluble en THF (fracción entrecruzada que es soluble en THF, y la resina de poliéster sin reaccionar (1)). Puesto que la fracción insoluble en THF está entrecruzada a alta densidad, actúa para impartir incluso elasticidad superior al tóner tendiendo así a producir un tóner con resistencia a la compensación a alta temperatura más satisfactoria.

10 La producción de una fracción entrecruzada soluble en THF puede confirmarse comparando la curva de distribución de la cromatografía de permeación por gel de la resina de poliéster (1) antes de la reacción de entrecruzamiento con la curva de distribución de cromatografía de permeación en gel de la fracción soluble en THF de la resina de poliéster (1) después de la reacción de entrecruzamiento. Esto es, puesto que la fracción entrecruzada que se disuelve en THF es producida por la reacción de entrecruzamiento, la curva de distribución por cromatografía de permeación por gel después de la reacción de entrecruzamiento es empujada ligeramente más hacia el extremo de peso molecular alto que la curva de distribución por cromatografía de permeación por gel antes de la reacción de entrecruzamiento, y por lo tanto la distribución de peso molecular (M_w/M_n) después de la reacción de entrecruzamiento es superior a la distribución de peso molecular (M_w/M_n) antes de la reacción de entrecruzamiento. Para reacción de entrecruzamiento efectiva de la resina de poliéster (1), se prefiere agregar un componente de 1,4-ciclohexanodimetanol como componente constituyente de la resina de poliéster (1).

La resina de poliéster para tóner obtenida por la reacción de entrecruzamiento de la resina de poliéster (1) puede incluir una resina de poliéster (1') que tiene un peso molecular pico de 12.000 o más en cromatografía de permeación por gel y no comprende dobles enlaces insaturados.

Se explicará ahora el tercer aspecto comparativo.

25 El tercer aspecto comparativo es una resina de poliéster para un tóner que comprende resina de poliéster para tóner (1) con un peso molecular pico de al menos 12.000 en cromatografía de permeación por gel y contiene un doble enlace insaturado y resina de poliéster (2) con un peso molecular pico de menos de 12.000 por cromatografía de permeación por gel.

30 La resina de poliéster (1) puede ser utilizada sola como resina de aglomeración para tóner, pero preferiblemente se utiliza en combinación con resina de poliéster (2) que tiene un peso molecular pico de menos de 12.000. Al utilizar una combinación de resina de poliéster (1) y resina de poliéster (2) como resina de aglomeración para el tóner tenderá a producir un tóner con una fijabilidad más satisfactoria a baja temperatura. Presumiblemente esto sucede porque la resina de poliéster (2) funde más precisamente a baja temperatura.

35 El límite superior para el peso molecular pico de la resina de poliéster (2) es preferiblemente 11.000 y lo más preferiblemente 10.000. El límite inferior para el peso molecular pico para la resina de poliéster (2) no está restringido particularmente pero preferiblemente es 2.000 desde el punto de vista de la estabilidad al almacenamiento del tóner.

40 El M_w de la resina de poliéster (2) no está restringido particularmente pero es preferiblemente no superior a 12.000 desde el punto de vista de la fijabilidad a baja temperatura del tóner. El límite superior para el M_w de la resina de poliéster (2) es lo más preferiblemente 11.000. El límite inferior para el M_w para la resina de poliéster (2) no está restringido particularmente pero preferiblemente es 4.000 desde el punto de vista de la estabilidad al almacenamiento del tóner.

45 El M_n de la resina de poliéster (2) no está restringido particularmente pero preferiblemente no es superior a 4.500 del punto de vista de la fijabilidad a baja temperatura del tóner. El límite superior para el M_n de la resina de poliéster (2) es lo más preferiblemente 4.000. El límite inferior para el M_n de la resina de poliéster (2) no está restringido particularmente pero preferiblemente es 1.000 desde el punto de vista de la estabilidad al almacenamiento del tóner.

50 La temperatura de ablandamiento de la resina de poliéster (2) no está restringida particularmente pero preferiblemente es 80 - 130°C. El límite inferior para la temperatura de ablandamiento de la resina de poliéster (2) es más preferiblemente 85°C y lo más preferiblemente 90°C. El límite superior para la temperatura de ablandamiento de la resina de poliéster (2) es más preferiblemente 120°C y lo más preferiblemente 115°C.

La T_g de la resina de poliéster (2) no está restringida particularmente pero está preferidamente en el rango de 40 - 70°C. Una resina de poliéster (2) con una T_g de al menos 40°C tenderá a dar como resultado un tóner con estabilidad satisfactoria al almacenamiento, mientras que una T_g no superior a 70°C tenderá a dar como resultado un tóner con fijabilidad satisfactoria a baja temperatura. El límite inferior para la T_g de la resina de poliéster (2) es

más preferiblemente 45°C y el límite superior es más preferiblemente 65°C.

El valor ácido de la resina de poliéster (2) no está restringido particularmente pero preferiblemente no es superior a 50 mgKOH/g. Si el valor ácido de la resina de poliéster (2) no es superior a 50 mgKOH/g, el tóner tenderá a exhibir una densidad de imagen fijada más satisfactoria. El límite superior para el valor ácido de la resina de poliéster (2) es más preferiblemente no superior a 40 mgKOH/g. El límite inferior para el valor ácido de la resina de poliéster (2) no está restringido particularmente pero es preferiblemente 1 mgKOH/g.

Los componentes constituyentes de la resina de poliéster (2) no están restringidos particularmente, y pueden ser usados los mismos componentes mencionados anteriormente como ejemplos de componentes constituyentes para la resina de poliéster (1). También pueden utilizarse compuestos de ácidos carboxílicos divalentes con dobles enlaces insaturados, compuestos de ácidos carboxílicos divalentes sin enlaces insaturados, compuestos de alcohol dihidricos con enlaces insaturados, compuestos de alcoholes dihidricos sin enlaces insaturados o compuestos de ácidos carboxílicos trivalentes, compuestos de alcoholes trihidricos, compuestos de ácidos carboxílicos monovalnetes y compuestos de alcohol monohídricos sin enlaces insaturados, los cuales fueron mencionados anteriormente como ejemplos de los componentes constituyentes para la resina de poliéster (1). El rango preferido para el contenido de estos componentes constituyentes en resina de poliéster (2) es el mismo que el rango preferido para los componentes constituyentes en la resina de poliéster (1) especificada anteriormente.

Sin embargo, los tipos preferidos de componentes constituyentes en la resina de poliéster difieren para la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2). Por ejemplo, los componentes de alcohol dihidrico preferidos para resinas de poliéster (2), desde el punto de vista de la estabilidad al almacenamiento son productos de adición de bisfenol A óxido de propileno tales como polioxipropileno(2.0)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno(6)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, polioxipropileno(2.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y polioxipropileno(3.3)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, mientras que se prefiere neopentilglicol desde el punto de vista de la fijabilidad a baja temperatura.

La resina de poliéster (2) contiene preferiblemente un componente constituyente derivado de C30 o un compuesto de ácido carboxílico monovalente superior y/o C30 o un compuesto de alcohol monohídrico superior. Si la resina de poliéster (2) contiene un compuesto de ácido carboxílico monovalente C30 o superior y un compuesto de alcohol monohídrico C30 o superior como componente constituyente, la dispersabilidad del agente de liberación agregado durante la producción del tóner será en general más satisfactoria, puede mejorarse la resistencia a la compensación a alta temperatura y el rango de fijación tenderá a ser más amplio.

Los siguientes compuestos disponibles industrialmente pueden ser mencionados como compuestos de ácido carboxílico monovalente C30 o superiores y/o compuestos de alcohol monohídrico C30 o superior, aunque no son restrictivos.

- (i) Compuestos con un grupo hidroxilo en un extremo de polietileno C30 o superior. Por ejemplo compuestos en las series Uniline de Toyo Petrolite que tienen pesos moleculares de número promedio de 438 y superiores.
- (ii) Compuestos con un grupo carboxilo en un extremo de polietileno C30 o superior. Por ejemplo compuestos en las series Unisid de Toyo Petrolite que tienen pesos moleculares de número promedio de 438 y superiores.
- (iii) Compuestos basados en polipropileno con un peso molecular con número promedio (Mn) de 1000 (-C70) los cuales son modificados con ácido maléico en un extremo.

La resina de poliéster (2) puede ser una resina de poliéster con un doble enlace insaturado o una resina de poliéster saturada sin dobles enlaces insaturados.

La diferencia en la temperatura de ablandamiento entre la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2) no está restringida particularmente pero preferiblemente es al menos 20°C. Una diferencia en temperatura de ablandamiento de al menos 20°C tenderá a dar como resultado un tóner con un balance satisfactorio entre fijabilidad a baja temperatura y resistencia a la compensación a alta temperatura. El límite superior para la diferencia de temperatura de ablandamiento es más preferiblemente al menos 40°C y especialmente 50°C. El límite superior para la diferencia de temperatura de ablandamiento no está restringido particularmente pero preferiblemente no es superior a 150°C.

La proporción de mezcla de resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2) no está restringida particularmente, pero preferiblemente es 1/99 - 99/1 (en peso). Una proporción de mezcla dentro de este rango tenderá a producir un tóner con fijabilidad satisfactoria a baja temperatura. La proporción de mezcla es más preferiblemente 1/99 - 50/50, incluso más preferiblemente 1/99 - 40/60, aún más preferiblemente 1/99 - 30/70, aún incluso más preferiblemente 1/99 - 20/80 y lo más preferiblemente 5/95 - 20/80.

La diferencia en el parámetro de solubilidad (valor SP) entre la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2) no está restringida particularmente pero preferiblemente no es superior a 1. Una diferencia en SP de no más de 1 (cal/cm³)^{1/2} tenderá a producir una resina de poliéster con miscibilidad satisfactoria y un mejor balance entre la

fijabilidad a baja temperatura y la estabilidad en almacenamiento. La diferencia en SP es más preferiblemente 0.8 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, aún más preferiblemente no superior a 0.6 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ y lo más preferiblemente no superior a 0.4 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

- 5 El valor SP se calcula de acuerdo con el conocido método Fedors ignorando los grupos terminales (hidroxilo, carboxilo, etc.) puesto que los extremos de la cadena molecular de poliéster pueden tener un efecto mínimo sobre la solubilidad.

Puede utilizarse un poliéster cristalino como resina de aglomeración del tóner, pero desde el punto de vista de alcanzar una fijabilidad más favorable del tóner, la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2) son preferiblemente ambas resinas de poliéster amorfas sin punto de fusión.

- 10 Se explicará ahora el cuarto aspecto comparativo.

El cuarto aspecto comparativo es una resina de poliéster para tóner obtenida por reacción de entrecruzamiento de una resina de poliéster para tóner que comprende resina de poliéster para tóner (1) con un peso molecular pico de al menos 12.00 por cromatografía de permeación por gel y que contiene un doble enlace insaturado, y resina de poliéster para tóner (2) con un peso molecular pico de menos de 12.000 en cromatografía de permeación por gel.

- 15 La resina de poliéster para tóner que comprende resina de poliéster (1) y resina de poliéster (2) puede usarse directamente como resina de aglomeración de tóner, pero está sometida preferiblemente a reacción de entrecruzamiento.

- 20 Cuando la resina de poliéster para tóner que comprende resina de poliéster (1) y resina de poliéster (2) es entrecruzada, una porción de la misma es convertida en una fracción entrecruzada con alta densidad de entrecruzamiento que es incapaz de disolverse en THF (fracción insoluble en THF) y una porción de la misma se convierte en una fracción entrecruzada con baja densidad de entrecruzamiento que se disuelve en THF, mientras que el resto permanece sin reaccionar. Una resina obtenida por reacción de entrecruzamiento contiene por lo tanto una fracción insoluble en THF (fracción entrecruzada que es insoluble en THF) y una fracción soluble en THF (fracción entrecruzada que es soluble en THF y la resina de poliéster sin reaccionar (1) y la resina de poliéster sin reaccionar (2)).

- 25 La resina de poliéster sin reaccionar (2) en la fracción soluble en TFH actúa para impartir una fijabilidad a baja temperatura al tóner. La resina de poliéster sin reaccionar (1) en la fracción soluble en THF actúa para impartir elasticidad al tóner. Puesto que la fracción insoluble en THF es entrecruzada a alta densidad, da como resultado un tóner con un modulus elástico incluso más alto. Los componentes entrecruzados en la fracción soluble en THF que se disuelven en THF da como resultado una compatibilidad más satisfactoria entre la fracción insoluble en THF y la resina de poliéster sin reaccionar (1) y la resina de poliéster sin reaccionar (2).

- 30 Consecuentemente, una resina de poliéster para tóner obtenida por reacción de entrecruzamiento de una resina de poliéster para tóner que comprende resina de poliéster (1) y resina de poliéster (2) mantiene una fijabilidad satisfactoria a baja temperatura a la vez que exhibe una resistencia incrementada a la compensación a alta temperatura y un rango de temperatura de fijación marcadamente más amplio.

- 35 Para la reacción de entrecruzamiento de la resina de poliéster para tóner que comprende resina de poliéster (1) y resina de poliéster (2), se prefiere para la resina de poliéster (2) que contenga un doble enlace insaturado. Cuando la resina de poliéster (2) contiene un doble enlace insaturado, se incorporará también resina de poliéster (2) en los componentes de entrecruzamiento tendiendo a dar como resultado una fracción insoluble en THF más pequeña y una estabilidad de almacenamiento y durabilidad más satisfactoria para el tóner.

- 40 El tamaño de la fracción insoluble en THF puede controlarse ajustando el número de dobles enlaces insaturados en la resina de poliéster (2) y en el contenido de la resina de poliéster (2). El número de dobles enlaces insaturados en la resina de poliéster (2) preferiblemente no es mayor que el número de dobles enlaces insaturados en la resina de poliéster (1). Si el número de enlaces insaturados en la resina de poliéster (2) no es más grande que el número de enlaces insaturados en la resina de poliéster (1), la estabilidad al almacenamiento y la durabilidad tenderán a ser más satisfactorias mientras que el balance entre fijabilidad a baja temperatura y resistencia a la compensación a alta temperatura se podrá mantener.

Se explicará ahora el quinto aspecto comparativo.

- 50 El quinto aspecto comparativo es una resina de poliéster para tóner que comprende una fracción soluble en THF y una fracción insoluble en THF, mientras que la relación de peso molecular de promedio de masa (M_w)/peso molecular promedio de número (M_n) (M_w/M_n) de la fracción soluble en THF es 6 o superior y la suma del valor ácido

y el valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF no es superior a 40 mgKOH/g.

La fracción soluble en THF en el componente que eluye en THF cuando la resina de poliéster se disuelve en THF bajo reflujo, y la fracción insoluble en THF es el componente que no eluye en el THF bajo las mismas condiciones.

5 La relación peso molecular de promedio de masa/peso molecular de promedio de número (Mw/Mn) de la fracción soluble en THF no está restringida particularmente pero preferiblemente es al menos 6. Una Mw/Mn de 6 o mayor para la fracción soluble en THF corresponde a una distribución de peso molecular más amplia de la fracción soluble en THF, y una Mw/Mn de 6 o mayor tenderá a dar como resultado un tóner con durabilidad particularmente satisfactoria. El límite inferior para la Mw/Mn es preferiblemente 10, más preferiblemente 20 e incluso más preferiblemente 40. El límite superior para Mw/Mn de la fracción soluble en THF no está restringido particularmente pero es preferiblemente 5.000, más preferiblemente 4.000 e incluso más preferiblemente 3.000.

15 La fracción soluble en THF no está restringida particularmente en tanto Mw/Mn sea 6 o mayor, pero preferiblemente tiene un pico en peso molecular de 10.000 o por debajo, y la relación de la fuerza de la señal de la curva de GPC en peso molecular 100.000 ($I(M100.000)$) con respecto a la fuerza de la señal de la curva de GPC en peso molecular pico ($I(Mp)$) ($I(M100.000)/I(Mp)$) está preferiblemente en el rango de 0.04 - 0.2. La relación ($I(M100.000)/I(Mp)$) es un índice del contenido del componente de peso molecular alto soluble en THF y una relación ($I(M100.000)/I(Mp)$) de 0.4 o mayor tenderá a dar como resultado una mejor compatibilidad insoluble en THF y los componentes de bajo peso molecular solubles en THF, así como una dispersión más homogénea de la fracción insoluble en THF y una durabilidad más satisfactoria del tóner. Si la relación ($I(M100.000)/I(Mp)$) no es superior a 0.2, la fijabilidad a baja temperatura del tóner tenderá a ser más satisfactoria. El límite inferior para esta relación es más preferiblemente 0.05 y el límite superior es más preferiblemente 0.15.

20 La fuerza de la señal de la curva de GOC en peso molecular pico ($I(Mp)$) y la fuerza de la señal de la curva de GOC a peso molecular 100.000 ($I(M100.000)$), son, respectivamente, la diferencia entre la fuerza de la señal de la línea base y la fuerza de la señal en el peso molecular pico y la diferencia entre la fuerza de la señal de la línea base y la fuerza de la señal en el peso molecular 100.000 y se representa como potenciales (mV).

25 La fracción soluble en THF incluye preferiblemente los componentes entrecruzados que se disuelven en THF. Si la fracción soluble en THF incluye los componentes entrecruzados que se disuelven en THF, la compatibilidad entre la fracción insoluble en THF y los componentes de peso molecular bajos solubles en THF será más satisfactoria, la fracción insoluble en THF se dispersará de manera más homogénea y la durabilidad del tóner tenderá a mejorar adicionalmente.

30 El valor ácido de la fracción insoluble en THF no está restringido particularmente pero es preferiblemente no superior a 15 mgKOH/mg, más preferiblemente no superior a 12 mgKOH/g, incluso más preferiblemente no superior a 10 mgKOH/g y lo más preferiblemente no superior a 8 mgKOH/g. El límite inferior para el valor ácido, de la misma manera, no está restringido particularmente pero es preferiblemente 0.1 mgKOH/g.

35 El valor de hidroxilo para la fracción insoluble en THF tampoco está restringido particularmente pero preferiblemente no es superior a 35 mgKOH/g y más preferiblemente no es superior a 32 mgKOH/g. El límite inferior para el valor de hidroxilo de la misma forma, no está restringido particularmente pero es preferiblemente 0.1 mgKOH/g.

40 La suma del valor ácido y el valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF no está restringida particularmente pero preferiblemente no es superior a 40 mgKOH/g. Si la suma del valor ácido y el valor hidroxilo de la fracción insoluble en THF no es superior a 40 mgKOH/g, la durabilidad del tóner tenderá a mejorar notablemente. El límite superior para la suma del valor ácido y el valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF es preferiblemente no superior a 38 mgKOH/g. El límite inferior para el valor de ácido y para el valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF no está restringido particularmente, pero desde el punto de vista de la durabilidad es preferiblemente al menos 0.2 mgKOH/g, más preferiblemente al menos 1 mgKOH/g, aún más preferiblemente 5 mgKOH/g y lo más preferiblemente al menos 10 mgKOH/g.

45 Puesto que la resina de poliéster es producida por polimerización por condensación de un ácido y un alcohol como se describe más adelante, los extremos generalmente terminaran en ácido o terminaran en alcohol (terminación en hidroxilo). Un peso molecular más pequeño de la resina de poliéster (un grado más bajo de condensación) incrementará por lo tanto un número de extremos por unidad de peso y llevará a un total más grande del valor ácido y el valor de hidroxilo. Por el contrario, un peso molecular más grande de la resina de poliéster (un grado mayor de condensación) hará disminuir el número de extremos por unidad de peso y llevará a un total más pequeño del valor ácido y el valor de hidroxilo. La fracción insoluble en THF consiste de componentes con una estructura no lineal que no eluyen en THF, esto es, los componentes entrecruzados a alta densidad.

50 Una fracción insoluble en THF con una suma de valor de ácido y valor de hidroxilo no mayor a 40 mgKOH/g corresponde por lo tanto a un entrecruzamiento de alta densidad en una resina de poliéster de alto peso molecular

con un alto grado de condensación. Así, una fracción insoluble en THF con una suma de valor de ácido y valor de hidroxilo de no más de 40 mgKOH/g puede dar como resultado una resistencia a la compensación a alta temperatura con un contenido más pequeño para exhibir un efecto tanto en la fijabilidad a baja temperatura como la resistencia a la compensación a alta temperatura, así como un rango de temperatura de fijación amplio.

- 5 Por lo tanto, cuando el Mw/Mn de la fracción soluble en THF de la resina de poliéster para tóner es 6 o superior y la suma del valor de ácido y el valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF no es superior a 40 mgKOH/g, es posible alcanzar un rendimiento más satisfactorio incluyendo resistencia a la compensación a alta temperatura, fijabilidad a baja temperatura, rango de temperatura de fijación, y estabilidad al almacenamiento y durabilidad.

- 10 El contenido de la fracción soluble en THF no está restringido particularmente pero preferiblemente no es superior a 95% en peso de la resina de aglomeración en el tóner. Si la fracción soluble en THF no es superior a 95% en peso, la resistencia a la compensación a alta temperatura del tóner tenderá a ser más satisfactoria. El límite superior para el contenido de la fracción soluble en THF es lo más preferiblemente no superior a 93% en peso. El límite inferior para el contenido de la fracción soluble en THF tampoco está restringido particularmente pero preferiblemente es 60% en peso. Si la fracción insoluble en THF es al menos 60% en peso, la fijabilidad a baja temperatura del tóner tenderá a ser más satisfactoria. El límite inferior para el contenido de la fracción soluble en THF es lo más preferiblemente 65% en peso.

- 20 El contenido de la fracción insoluble en THF no está restringido particularmente pero es preferiblemente al menos 5% en peso de la resina de aglomeración en el tóner. Si la fracción insoluble en THF es al menos 5% en peso, la resistencia a la compensación a alta temperatura del tóner tenderá a ser más satisfactorio. El límite inferior para el contenido de la fracción insoluble en THF es lo más preferiblemente 7% en peso. El límite superior para el contenido de la fracción insoluble en THF tampoco está restringido particularmente pero es preferiblemente 40% en peso. Si la fracción insoluble en THF no es superior a 40% en peso, la fijabilidad a baja temperatura del tóner tenderá a ser más satisfactoria. El límite superior para el contenido de fracción insoluble en THF es lo más preferiblemente 35% en peso.

- 25 Se explicará ahora un proceso para la producción de una resina de poliéster para tóner de acuerdo con la reivindicación 1.

- 30 El proceso de producción para la resina de poliéster (1), resina de poliéster (2) no está restringido particularmente y puede emplearse cualquier proceso conocido en la técnica anterior. Por ejemplo, el compuesto de ácido carboxílico y el compuesto de alcohol pueden ser cargados juntos para esterificación o transesterificación y polimerización por reacción de condensación para producir la resina de poliéster. Para la polimerización de la resina de poliéster, puede usarse un catalizador de polimerización tal como tetrabutoxido de titanio, óxido de dibutilestaño, acetato de estaño, acetato de cinc, disulfuro de estaño, trióxido de antimonio o dióxido de germanio. La temperatura de polimerización no está restringida particularmente pero preferiblemente está en el rango de 180°C - 290°C. Para la resina de poliéster (2) con un peso molecular pico de menos de 12.000, la síntesis puede lograrse sin el uso de un catalizador.

El compuesto de ácido carboxílico y el compuesto de alcohol pueden cargarse juntos con un componente de agente de liberación para la esterificación o transesterificación y polimerización por reacción de condensación para producir la resina de poliéster, o en otras palabras, adición interna del componente del agente de liberación.

- 40 También puede agregarse un estabilizante para estabilizar la polimerización del poliéster. Como estabilizantes pueden mencionarse hidroquinona, metilhidroquinona, compuestos de fenol impedidos y similares.

Se explicará a continuación un proceso para la producción de una resina de poliéster obtenida por reacción de entrecruzamiento por radicales de resina de poliéster (1).

La reacción de entrecruzamiento de la resina de poliéster (1) forma enlaces químicos entre las moléculas de resina de poliéster.

- 45 No hay restricciones particulares en la forma de la reacción de entrecruzamiento por radicales, y por ejemplo, los dobles enlaces insaturados en la resina de poliéster (1) pueden hacerse reaccionar por reacción de adición por radicales para formar enlaces intermoleculares carbono-carbono.

De estas reacciones, se prefiere la reacción por adición con radicales.

- 50 La reacción de adición por radicales para formar enlaces intramoleculares carbono-carbono puede ser acelerada por especies activas generadas por reacción térmica, fotorreacción, reacción de oxidación-reducción. Se prefiere la reacción térmica entre las anteriores, siendo especialmente preferida la reacción con radicales. No hay restricciones

particulares sobre la reacción con radicales y puede llevarse a cabo con o sin el uso de un iniciador de la reacción por radicales. Se prefiere particularmente un proceso que utiliza un iniciador para la reacción por radicales desde el punto de vista de conducir efectivamente la reacción de entrecruzamiento.

5 No hay restricciones particulares sobre el iniciador de la reacción por radicales, el cual puede ser un compuesto azo o un peróxido orgánico. Los peróxidos orgánicos son preferidos por su alta eficiencia como iniciadores y la ausencia de subproductos de compuestos de cianógeno.

10 No hay restricciones particulares sobre los peróxidos orgánicos usados, y como ejemplos pueden mencionarse peróxido benzoilo, peróxido di-t-butil, peróxido t-butilcumil, peróxido dicumil, α,α -bis(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano, peróxido di-t-hexil, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexina-3, peróxido de acetilo, peróxido isobutirilo, peróxido octanonilo, peróxido decanolilo, peróxido lauroilo, peróxido 3,3,5-trimetilhexanoilo, peróxido mtoluil, t-butilperoxi isobutirato, t-butilperoxi neodecanoato, cumilperoxi neodecanoato, t-butilperoxi 2-etoil hexanoato, t-butilperoxi 3,5,5-trimetil hexanoato, t-butilperoxi laurato, t-butilperoxi benzoato, t-butilperoxiisopropil carbonate y t-butilperoxi acetato.

15 Se prefieren particularmente entre los anteriores los iniciadores de reacción con alta capacidad para extraer hidrógeno debido a que promueven eficientemente la reacción de entrecruzamiento y puede utilizarse en cantidades más pequeñas, y especialmente iniciadores de reacción con alta capacidad para extraer hidrógeno, tales como peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de dicumilo, α,α -bis(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano, peróxido de di-t-hexilo.

20 La cantidad de iniciador para la reacción por radicales utilizada no está restringida particularmente, pero es preferiblemente 0.1 - 10 partes en peso a 100 partes en peso de resina de poliéster (1). Un iniciador para reacción por radicales utilizado a 0.1 partes en peso o más tenderá a promover la reacción de entrecruzamiento mientras que el olor será aceptable a menos de 10 partes en peso. La cantidad usada preferiblemente no es superior a 3 partes en peso, más preferiblemente no superior a 1 parte en peso y aún más preferiblemente no superior a 0.5 partes en peso.

25 No hay restricciones particulares sobre el método de reacción de entrecruzamiento, y por ejemplo, puede mencionarse cualquiera de los siguientes métodos (i) o (ii).

(i) Un método para llevar a cabo una reacción de entrecruzamiento por radicales simultáneamente con polimerización de la resina de poliéster.

30 (ii) Un método para llevar a cabo reacción de entrecruzamiento por radicales después de la polimerización de la resina de poliéster.

Se prefiere el método (ii) que lleva a cabo la reacción de entrecruzamiento por radicales después de la polimerización de la resina de poliéster.

35 Cuando la reacción de entrecruzamiento por radicales se lleva a cabo después de la polimerización de la resina de poliéster, la resina de poliéster puede ser suministrada a la reacción de entrecruzamiento por radicales mientras está en un estado de fusión inmediatamente después de la polimerización, o puede ser enfriada después de la polimerización para obtener una resina de poliéster sólida y luego refundida para la reacción de entrecruzamiento por radicales. La reacción de entrecruzamiento por radicales no está restringida particularmente, y puede ser llevada a cabo con o sin un iniciador de la reacción de entrecruzamiento. Un iniciador de la reacción de entrecruzamiento por radicales se usa preferiblemente desde el punto de vista de conducir de manera efectiva la reacción de entrecruzamiento.

40 No hay restricciones particulares sobre el método para agregar el iniciador para la reacción de entrecruzamiento por radicales cuando la reacción de entrecruzamiento se lleva a cabo después de la polimerización de la resina de poliéster. Por ejemplo, la reacción de entrecruzamiento por radicales puede llevarse a cabo con la adición del iniciador de la reacción de entrecruzamiento por radicales a la resina de poliéster la cual está en un estado fundido inmediatamente después de la polimerización, y la resina de poliéster sólida enfriada puede ser refundida antes de la adición del iniciador de la reacción de entrecruzamiento por radicales para la reacción de entrecruzamiento por radicales, o el iniciador para la reacción de entrecruzamiento por radicales puede ser agregado a la resina de poliéster sólida enfriada antes de refundirla para la reacción de entrecruzamiento por radicales.

50 Cuando el iniciador para la reacción de entrecruzamiento por radicales se agrega a la resina de poliéster fundida, se prepara preferiblemente una mezcla del iniciador de la reacción de entrecruzamiento por radicales y en un diluyente y la mezcla se agrega a la resina de poliéster fundida.

5 No hay decisiones particulares cuando se utiliza un iniciador para la reacción por radicales como iniciador para la reacción de entrecruzamiento. La adición del iniciador para la reacción de entrecruzamiento por radicales que ha sido diluida con un diluyente para ayudar a evitar la descomposición del iniciador de reacción por radicales, asegurando así una seguridad superior durante la producción de la resina de poliéster y evitando el consumo en exceso del iniciador de la reacción por radicales debido a la autodescomposición, reduce también la cantidad de iniciador de la reacción por radicales que debe ser usada.

10 El compuesto utilizado como diluyente no está restringido en particular, y puede ser uno de los compuestos ácidos o alcohol utilizados como componentes constituyentes de la resina de poliéster, o puede usarse una resina de poliéster de bajo peso molecular como diluyente. Además de estos se puede mencionar ésteres de carboxilato de polialquilo polivalentes, ésteres de ácido fosfórico, resinas basadas en terpeno, resinas basadas en rosina, resinas basadas en epoxi, polialquilen glicoles, aceites de silicona, agentes de liberación y similares, cualquiera de los cuales puede ser utilizado en combinaciones de 2 o más.

15 Los agentes de liberación son preferidos particularmente entre los anteriores. El diluyente permanecerá en la resina de poliéster para tóner, pero puesto que se usa un agente de liberación como aditivo en el tóner no afectará adversamente el rendimiento del tóner incluso si permanece en la resina de poliéster para el tóner. Preagregando el agente de liberación a la resina de poliéster para el tóner, es posible alcanzar dispersabilidad más satisfactoria del agente de liberación que cuando se agrega durante la formación del tóner.

20 Cuando se utiliza un agente de liberación como diluyente para el iniciador de la reacción por radicales, es preferiblemente utilizar uno que no inhiba la reacción de entrecruzamiento de los dobles enlaces insaturados. Como agentes que no inhiben la reacción de entrecruzamiento de los dobles enlaces insaturados hay agentes de liberación preferidos basados en hidrocarburos, y como ejemplos, pueden mencionarse ceras basadas en hidrocarburos alifáticos tales como polietileno de bajo peso molecular, polipropileno de bajo peso molecular, cera microcristalina y cera de parafina, óxidos de ceras basadas en hidrocarburos alifáticos tales como cera de óxido de polietileno y similares, así como sus compuestos de bloque.

25 El punto de fusión del agente de liberación es preferiblemente no superior a 120°C con el fin de facilitar la mezcla con el iniciador de la reacción por radicales, y con el fin de incrementar adicionalmente la fijabilidad del tóner a baja temperatura. Los agentes de liberación más preferidos con puntos de fusión de 120°C y por debajo son ceras de parafinas y como ejemplos pueden mencionarse la serie HNP, por ejemplo HNP-3 (punto de fusión: 64°C), HNP-5 (punto de fusión: 62°C), HNP-9, 10 (punto de fusión: 75°C), HNP-11 (punto de fusión: 68°C), HNP-12 (punto de fusión: 67°C) y HNP-51 (punto de fusión: 77°C), las series SP, por ejemplo, SP-0165 punto de fusión: 74°C), SP-0160 (punto de fusión: 71°C), SP-0145 (punto de fusión: 62°C) and HNP-3 (punto de fusión: 64°C) y la serie FT: FT-0070 (punto de fusión: 72°C), FT-0165 (punto de fusión: 73°C), por Nippon Seiro Co., Ltd.

35 La relación de dilución del iniciador de reacción de entrecruzamiento por radicales (la relación de mezcla del iniciador de reacción de entrecruzamiento por radicales y el agente de liberación) no está restringida particularmente pero preferiblemente la relación iniciador de reacción de entrecruzamiento/agente de liberación (por peso) está en el rango de 0.1/99.9 - 50/50. Una relación de 0.1/99.9 o mayor ayudará a que la reacción de entrecruzamiento tenga lugar de manera más eficiente, mientras que una relación no superior a 50/50 ayudará a evitar la autodescomposición. El tiempo para la reacción de entrecruzamiento se fija preferiblemente de acuerdo con la temperatura de vida media para 10 horas del iniciador de reacción por radicales usado, y el rango preferido es 0.5 minutos - 10 minutos desde el punto de vista de la descomposición térmica de la resina de poliéster.

40 La temperatura para la reacción de entrecruzamiento por radicales también se fija preferiblemente de acuerdo con la temperatura de vida media para 10 horas del iniciador de la reacción por radicales usado, y el rango preferido es 100°C - 250°C desde el punto de vista de la descomposición térmica y de la reactividad al entrecruzamiento de la resina de poliéster.

45 El aparato usado para la reacción de entrecruzamiento por radicales puede ser el mismo aparato utilizado para la etapa de policondensación de la resina de poliéster pero desde el punto de vista de una mezcla uniforme de la resina de poliéster y del iniciador de la reacción de entrecruzamiento por radicales en un período corto de tiempo, es preferiblemente un mezclador por fusión.

50 No hay restricciones particulares sobre el mezclador por fusión y como ejemplos pueden mencionarse mezcladores por fusión continuos tales como extrusores de tornillo sencillo, extrusores de tornillos gemelos, mezcladores continuos cerrados, extrusores de engranaje, extrusores de disco, extrusores de molino de rodillos, y mezcladores estáticos y mezcladores por fusión cerrados tipo lote tales como mezcladores Banbury, mezcladores Brabender y mezcladores Haake.

55 Entre estos, se prefiere unos mezcladores por fusión continua para una mejor eficiencia en un período de tiempo más corto y para la dispersión del iniciador de la reacción de entrecruzamiento por radicales en la resina de

poliésteres. Cuando la reacción de entrecruzamiento por radicales se lleva a cabo con la adición de iniciadores de la reacción de entrecruzamiento por radicales a la resina de poliéster mientras esta está fundida inmediatamente después de la polimerización, el mezclador por fusión está conectado preferiblemente a un tanque de reacción de policondensación.

5 También puede utilizarse un mezclador estático conocido públicamente, y los siguientes pueden ser mencionados como ejemplos disponibles industrialmente.

- (1) Mezclador SMX Sulzer (SMX-15A: 6-elementos, 12-elementos), 25A tubería (diámetro interno: 27.2 mm) de Midori Kikai Co., Ltd.
 10 (2) Mezclador NS Mixer (WB-15A: 24-element), 15A tubería (diámetro interno: 16.1 mm) de Tokyo Nisshin Jabara Co., Ltd.
 (3) Mezclador estático (15A: 24-element), diámetro interno: 5 mm de Noritake Co., Ltd.

15 Para la reacción de entrecruzamiento por radicales de la resina de poliéster para el tóner que comprende resina de poliéster (1) y resina de poliéster (2), la mezcla de la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2) puede llevarse a cabo simultáneamente con la reacción de entrecruzamiento por radicales o la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2) puede mezclarse primero seguido por la reacción de entrecruzamiento por radicales. Desde el punto de vista de homogeneidad de la resina obtenida, el método preferido es la mezcla de resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2) seguida por la reacción de entrecruzamiento. Para la reacción de entrecruzamiento por radicales de una resina de poliéster para un tóner que comprende resina de poliéster (1) y resina de poliéster (2), se prefiere agregar una unidad estructural derivada de 1,4-ciclohexanodimetanol como componente constituyente de la resina de poliéster (1), y al menos una unidad estructural seleccionada de entre unidades estructurales derivadas de neopentil glicol unidades estructurales derivadas de los productos de adición antes mencionados de bisfenol A óxido de propileno y unidades estructurales con dobles enlaces insaturados, como la resina de poliéster (2).

25 La cantidad de iniciador de reacción por radicales usada no está restringida particularmente, pero es preferiblemente 0.1 - 10 partes por peso a 100 partes por peso como total de la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2). Un iniciador de reacción por radicales utilizado en 0.1 partes por peso o mayor tenderá a promover la reacción de entrecruzamiento, mientras que el olor será tolerable a menos de 10 partes por peso. La cantidad utilizada preferiblemente no es mayor de 3 partes por peso, más preferiblemente no mayor de 1 parte por peso e incluso más preferiblemente no mayor de 0.5 partes por peso.

30 La siguiente explicación concierne a un proceso de producción para una resina de poliéster para un tóner que comprende una fracción soluble en THF y una fracción insoluble en THF, en donde la relación de peso molecular con promedio de masa (Mw) y peso molecular de promedio de número (Mn) (Mw/Mn) de la fracción soluble en THF es 6 o mayor y la suma del valor de ácido y el valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF no es mayor de 40 mgKOH/g.

35 Primero, se explicará un proceso de producción para una fracción soluble en THF que tiene una suma de valor de ácido y valor de hidroxilo no mayor de 40 mgKOH/g. Como se mencionó anteriormente, la fracción insoluble en THF con una suma de valor de ácido y valor de hidroxilo no mayor de 40 mgKOH/g es un componente con entrecruzamiento de alta densidad en una resina de poliéster de alto peso molecular con un alto grado de condensación. Con el fin de producir una fracción insoluble en THF con una suma de valor de ácido y de valor de hidroxilo no superior a 40 mgKOH/g, por lo tanto, es necesario llevar a cabo una reacción de entrecruzamiento de una resina de poliéster de alto peso molecular con una suma de valor de ácido y valor de hidroxilo no superior a 40 mgKOH/g.

El método de entrecruzamiento es un entrecruzamiento por reacción con radicales. Para el entrecruzamiento por reacción con radicales puede mencionarse la reacción de adición a dobles enlaces insaturados utilizando radicales, o abstracción de hidrogeno utilizando radicales.

45 Puesto que es generalmente difícil limitar la suma del valor de ácido y el valor de hidroxilo de la fracción soluble en THF a menos de 40 mgKOH/g por entrecruzamiento utilizando compuestos trivalentes o polifuncionales superiores, el método para limitar la suma del valor de ácido y el valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF a no más de 40 mgKOH/g es preferiblemente una reacción de adición sobre dobles enlaces insaturados por radicales o abstracción de hidrógeno por radicales.

50 Tal como se explicó anteriormente una fracción insoluble en THF con una suma de valor de ácido y de valor de hidroxilo de no más de 40 mgKOH/g puede obtenerse por reacción de entrecruzamiento por radicales de una resina de poliéster de alto peso molecular con una suma de valor de ácido y valor de hidroxilo no superior a 40 mgKOH/g, y por ejemplo, el método puede ser una reacción de entrecruzamiento por radicales de resina de poliéster (1) que tiene un peso molecular pico de 12.000 o mayor.

Se explicará a continuación un proceso para la producción de una fracción soluble en THF con un peso molecular con promedio de masa (M_w) y un peso molecular con promedio de número (M_n) con relación (M_w/M_n) de 6 o más. Como se mencionó anteriormente, una relación de M_w/M_n para la fracción soluble en THF significa que la fracción soluble en THF tiene una distribución de peso molecular amplia, y el método para alcanzar una relación M_w/M_n de 6 o más para la fracción soluble en THF puede ser el siguiente método.

- (a) Un método comparativo para mezclar una resina de poliéster de peso molecular alto que se disuelve en THF con una resina de poliéster de peso molecular bajo que se disuelve en THF.
- (b) Un método para entrecruzamiento por radicales de una resina de poliéster que se disuelve en THF para producir un componente entrecruzado por radicales que si disuelve en THF.

El método (b) es preferido entre los métodos antes mencionados para obtener eficientemente un valor $I(M_{100.000})/I(M_p)$ en el rango de 0.04 - 0.2.

Más específicamente, el método (b) puede ser cualquiera de los siguientes 3 métodos.

(b-1) Un método de entrecruzamiento por radicales de baja densidad de una resina de poliéster de alto peso molecular.

(b-2) Un método de entrecruzamiento por radicales de una resina de poliéster de bajo peso molecular.

(b-3) Un método para entrecruzamiento por radicales de una resina de poliéster de alto peso molecular y una resina de poliéster de bajo peso molecular.

El método (b-1) una resina de poliéster de alto peso molecular puede ser entrecruzada por el método descrito anteriormente, pero la densidad de entrecruzamiento debe ser controlada con el fin de producir un componente de entrecruzamiento con baja densidad de entrecruzamiento que se disuelva en THF.

Por ejemplo, cuando se utiliza un compuesto trivalente o polifuncional mayor para producir el componente entrecruzado, una porción de los grupos generales puede dejarse sin reacción para producir un componente de bajo entrecruzamiento.

Cuando el componente entrecruzado es producido por reacción por radicales, el contenido de dobles enlaces insaturados puede ser controlado para producir un componente de bajo entrecruzamiento.

Para el entrecruzamiento de la resina de poliéster (1), por ejemplo, el contenido de dobles enlaces insaturados es preferiblemente no superior a 50 partes por mol hasta 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1) si el componente constituyente con un doble enlace insaturado es un compuesto de ácido carboxílico, y preferiblemente es no mayor que 50 partes por mol hasta 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (1) si el componente constituyente con un doble enlace insaturado es un compuesto de alcohol. Cuando se utilizan ambos, su total preferiblemente no es superior a 50 partes por mol. Si el contenido de doble enlace insaturado de la resina de poliéster (1) no es superior a 50 partes por mol, la producción de un componente de entrecruzamiento que se disuelve en THF será facilitada. El contenido es más preferiblemente no superior a 45 partes por mol, incluso más preferiblemente no superior a 40 partes por mol, particularmente no superior a 35 partes por mol y lo más preferiblemente no superior a 30 partes por mol.

Para el método (b-2), una resina de poliéster de bajo peso molecular puede ser entrecruzada por el método descrito anteriormente, y la reacción de entrecruzamiento es la misma que en el método (b-1). Puesto que una resina de poliéster entrecruzada por el método (b-2) tendrá un peso molecular bajo, se disolverá más fácilmente en THF que una resina de poliéster entrecruzada por el método (b-1). Cuando una resina de poliéster de bajo peso molecular se entrecruza por reacción por radicales, la resina de poliéster de bajo peso molecular contiene preferiblemente un doble enlace insaturado. Para la reacción de entrecruzamiento de la resina de poliéster (2) por ejemplo, se prefiere que la resina de poliéster (2) contenga un doble enlace insaturado. El contenido de enlaces insaturados de la resina de poliéster (2) es preferiblemente no superior a 1 - 50 partes por mol hasta 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (2) si el componente constituyente con un doble enlace insaturado es un compuesto de ácido carboxílico, y es preferiblemente 1 - 50 partes por mol a 100 partes por mol de componentes ácidos en la resina de poliéster (2) si el componente constituyente con un doble enlace insaturado es un compuesto de alcohol. Cuando se utilizan ambos, su total es preferiblemente 1 - 50 partes por mol. El límite inferior para el contenido de dobles enlaces insaturados en la resina del poliéster (2) es más preferiblemente 3 partes por mol y lo más preferiblemente 5 partes por mol. El límite superior para el contenido es más preferiblemente 40 partes por mol, aún mas preferiblemente 35 partes por mol y lo más preferiblemente 25 partes por mol.

El método (b-3) es similar al método (b-1) y al método (b-2).

Tal como se explicó anteriormente, una fracción soluble en THF con una relación Mw/Mn de 6 o mayor puede ser producido por un método tal como un método (a), método (b-2), método (b-2) o (b-3). Para los métodos (b-1) - (b-3) el Mw/Mn de la fracción soluble en THF puede ser controlado controlando la reactividad de la reacción de entrecruzamiento. La relación Mw/Mn de la fracción soluble en THF puede ser incrementada disminuyendo la actividad de entrecruzamiento de la resina de poliéster (1) para la reacción de entrecruzamiento de resina de poliéster de alto peso molecular (1), o incrementando la reactividad de entrecruzamiento de la resina de poliéster (2) para el entrecruzamiento de la resina de poliéster (2).

Los métodos para limitar la suma del valor de ácido y del valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF a no más de 40 mgKOH/g y para obtener un Mw/Mn de 6 o mayor para la fracción soluble en THF se explicó anteriormente, pero un método particularmente preferido para producir una resina de poliéster para tóner que satisfaga ambas de estas condiciones es un método para entrecruzamiento de una resina de poliéster para un tóner que comprende resina de poliéster para tóner (1) con un peso molecular pico de 12.000 o superior en cromatografía de permeación por gel y que contiene un doble enlace insaturado, y resina de poliéster ara tóner (2) con un peso molecular pico de menos de 12.000 en cromatografía de permeación por gel.

Con el fin de asegurar que la relación Mw/Mn de la fracción soluble en THF es al menos 6, preferiblemente no solo la resina de poliéster de alto peso molecular (1) sino también la resina de poliéster de bajo peso molecular (2) participa de la reacción de entrecruzamiento. También, con el fin de producir una fracción insoluble en THF con una suma de valor de ácido y valor de hidroxilo no superior a 40 mgKOH/g, preferiblemente la resina de poliéster de alto peso molecular (1) se entrecruza preferiblemente sobre la resina de poliéster de bajo peso molecular (2).

El contenido de las unidades estructurales y los dobles enlaces insaturados en la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (2) puede controlarse de tal manera que tanto la resina de poliéster (1) como la resina de poliéster (2) participen en la reacción de entrecruzamiento con un entrecruzamiento preferencial de la resina de poliéster (1). Por ejemplo, la resina de poliéster (1) contiene preferiblemente una unidad estructural derivada de 1,4-ciclohexanodimetanol como componente constituyente, y el contenido de dobles enlaces insaturados preferiblemente es no superior a 50 partes por mol con respecto a 100 partes por mol de los componentes ácidos en la resina de poliéster (1). También, la resina de poliéster (2) contiene preferiblemente un doble enlace insaturado, en cuyo caso el contenido de dobles enlaces insaturados de la resina de poliéster (2) es preferiblemente no superior al doble enlace insaturado en la resina de poliéster (1).

Se explicará ahora un tóner.

Un tóner se obtiene por el amasamiento en fusión de una resina de poliéster para tóner de acuerdo con uno cualquiera de (A) - (E) anteriores, un agente de liberación y un agente colorante.

(A) Resina de poliéster (1) con un peso molecular pico de al menos 12.000 en GPC y que contiene un doble enlace insaturado.

(B) Una resina de poliéster para tóner obtenida por reacción de entrecruzamiento de la resina de poliéster (1) con un peso molecular pico de al menos 12.00 en GPC y que contiene un doble enlace insaturado.

(C) Una resina de poliéster para tóner que comprende resina de poliéster para tóner (1) con un peso molecular pico de al menos 12.000 en GPC y que contiene un doble enlace insaturado y resina de poliéster para tóner (2) con un peso molecular pico de menos de 12.000 en GPC.

(D) Una resina de poliéster para tóner obtenida por reacción de entrecruzamiento de una resina de poliéster para tóner que comprende resina de poliéster para tóner (1) con un peso molecular pico de al menos 12.000 en GPC y que contiene un doble enlace insaturado de resina de poliéster para tóner (2) con un peso molecular pico de menos de 12.000 en GPC

(E) Una resina de poliéster para tóner que comprende una fracción soluble en THF y una fracción insoluble en THF, en donde la relación de el peso molecular promedio de masa/peso molecular promedio de número (Mw/Mn) de la fracción soluble en THF es 6 o superior y la suma del valor de ácido y el valor de hidroxilo para la fracción insoluble en THF es no superior a 40 mgKOH/g.

El contenido de resina de poliéster para tóner no está restringido particularmente pero es preferiblemente 40 - 60% en peso del tóner total en el caso de tóner magnético que contiene polvo magnético, y preferiblemente 80 - 95% en peso del total en el caso de tóner no magnético que no contiene polvo magnético.

El tóner también puede contener una resina aglomerante tal como una resina de olefina cíclica, resina epóxica, resina estireno-acrílica tal como se desea además de las resinas de poliéster (A) - (E).

El agente de liberación no está restringido particularmente y puede ser un agente de liberación con un punto de fusión en el rango de 60 - 130°C, por ejemplo. Si el punto de fusión del agente de liberación es 60°C o superior la resistencia al bloqueo para el tóner tenderá a ser más satisfactorio y si está por debajo de 130°C la fijabilidad a baja temperatura del tóner tenderá a ser más satisfactoria. El límite inferior para el punto de fusión del agente de

liberación es más preferiblemente 65°C y el límite superior es más preferiblemente 110°C y lo más preferiblemente 90°C.

5 El tipo de agente de liberación usado no está restringido particularmente, y pueden ser ceras alifáticas basadas en hidrocarburo ya mencionadas tales como polietileno de bajo peso molecular, polipropileno a bajo peso molecular, cera microcristalina o cera de parafina; óxidos de ceras basadas en hidrocarburos alifáticos tales como cera de óxido de polietileno, o sus componentes de bloque; ceras compuestas principalmente de ésteres de ácido grasos tales como cera de carnauba, cera de sasol o cera de éster del ácido montánico, y ceras con desoxidación parcial o total de los ésteres de ácidos grasos, tales como cera de carnauba desoxidada. También pueden mencionarse ácidos grasos de cadena recta saturados tales como ácido palmítico, ácido esteárico, ácido montánico, o ácidos alquil carboxílicos de cadena larga con grupos alquilo de cadena larga incluso; ácidos grasos insaturados tales como ácido brandínico, ácido eloesterárico y ácido parinárico; alcoholes saturados tales como alcohol esterálico, alcohol aralquílico, alcohol beenílico, alcohol carnaubílico, alcohol cerílico, alcohol mesílico, o alcoholes de alquilo de cadena larga con grupos alquilo de cadena aún más larga; alcoholes polihídricos tales como sorbitol; amidas de ácidos grasos tales como amida de ácido linílico, amida de ácido oléico y amida de ácido laurico; bisamidas de ácidos grasos saturados tales como la amida del ácido metilbisteárico, amida del ácido etilbiscáprico, amida del ácido etilbislaurico y amida del ácido hexametilbisteárico; amida de ácidos grasos insaturados tales como amida de ácido etilblisoléico, amida del ácido hexametilblisoléico, amida del ácido N, N'-dioleiladípico y amida del ácido N, N'-dioleilsebácico; bisamidas aromáticas tales como amida del ácido m-xilenbistearico y amida del ácido N,N'-diestearilisoftálico; sales metálicas de ácidos grasos (también conocidas como "jabones metálicos") tales como estearato de calcio, laurato de calcio, estearato de cinc y estearato de magnesio; ceras obtenidas por injerto de monómeros basados en vinilo tales como estirno o ácido acrílico sobre ceras basadas en hidrocarburos alifáticos; productos esterificados parciales de ácidos grasos y alcoholes polihídricos tales como behenato de monoglicerilo; y compuestos de metil éster con grupos hidroxilo obtenidos por hidrogenación de grasas y aceites vegetales.

25 El contenido de agente de liberación no está restringido particularmente pero es preferiblemente 0.1 - 10% en masa del peso total de tóner. Un contenido de agente de liberación de al menos 0.1% en peso tenderá a producir un efecto de liberación adecuado incluso cuando la cantidad de aceite de fijación recubierto es reducida o no se usa del todo, mientras que un contenido no superior a 10% en peso tenderá a proveer una resistencia satisfactoria del tóner así como suficiente cromaticidad y durabilidad durante el desarrollo.

30 No hay restricciones particulares sobre los agentes colorantes, y pueden usarse cualquier pigmento o colorante conocido. Para tóner monocromático, por ejemplo, puede mencionarse negro de carbono, negrosina, negro de Sudán SM y colorantes o pigmentos basados en monoazo, diazo y azo condensados. Como ejemplos para tóner pueden mencionarse C.I. Amarillo Solvente 21, C.I. Amarillo Solvente 77, C.I. Amarillo Solvente 114, C.I. Pigmento Amarillo 12, C.I. Pigmento Amarillo 14, C.I. Pigmento Amarillo 17, C.I. Pigmento Amarillo 83, C.I. Rojo solvente 19, C.I. Rojo solvente 49, C.I. Rojo solvente 128, C.I. Pigmento rojo 5, C.I. Pigmento rojo 13, C.I. Pigmento rojo 22, C.I. Pigmento rojo 48-2, C.I. Rojo disperso 11, C.I. Azul disperso 25, C.I. Azul disperso 94, C.I. Pigmento azul 60, C.I. Pigmento azul 15-3. Los agentes colorantes pueden ser utilizados solos o en mezclas de dos o más.

40 El contenido del agente colorante no está particularmente restringido, pero desde el punto de vista del tono del color del tóner y la densidad de imagen así como de la estabilidad electroestática y las características térmicas, está preferiblemente en el rango de 0.1 - 15% en peso del peso total del tóner. El límite inferior para el contenido de agente colorante es preferiblemente 1% en peso y lo más preferiblemente 2% en peso. El límite superior para el contenido es preferiblemente 10% en peso y lo más preferiblemente 8% en peso.

El tóner contiene la resina de poliéster, el agente de liberación y el agente colorante antes mencionados, pero si es necesario también pueden agregarse otros diversos aditivos tales como controladores de carga, modificadores de flujo, materiales magnéticos.

45 No hay restricciones particulares sobre los controladores de carga, y como ejemplos pueden mencionarse controladores de carga positiva tales como las sales de amonio cuaternarias o sustancias orgánicas básicas o donantes de electrones, y controladores de carga negativas tales como los quelatos metálicos, colorantes metálicos y sustancias orgánicas ácidas o receptoras de electrones. También puede mencionarse adicionalmente sales metálicas tales como sales de cromo, zinc o aluminio del ácido salicílico o ácidos alquilsalicílicos, complejos metálicos, compuestos de amida, compuestos de fenol, compuestos de naftol, compuestos de calixareno. También puede mencionarse como controladores de carga copolímeros basados en estireno, polímeros (met)acrílicos y copolímeros basados en vinilo con grupos de ácido sulfónico.

55 El contenido del controlador de carga no está restringido particularmente pero es preferiblemente 0.25 - 5% en peso del peso total de tóner. Un contenido de al menos 0.25% en peso tenderá a producir un tóner con un nivel de carga adecuado, y un contenido no superior a 5% en peso tenderá a prevenir la reducción en carga debido a la adición del controlador de carga.

No hay restricciones particulares sobre los modificadores de flujo, y puede haber polvos finos inorgánicos mencionados que incluyen potenciadores de la propiedad de flujo tales como sílica, alúmina o titanía pulverizada finas, o magnetita, ferrita, óxido de cerio, titanato de estroncio y titanía conductora, reguladores de la resistencia tales como resinas de estireno y resinas acrílicas, lubricantes.

5 El contenido de modificadores de flujo no está restringido particularmente pero es preferiblemente 0.05 - 10% en peso del peso total de tóner. Un contenido de al menos 0.05% en peso tenderá a impartir un efecto modificador del flujo suficiente para el tóner, mientras que un contenido no superior a 10% en peso tenderá a dar como resultado un tóner con durabilidad más satisfactoria.

10 El tóner puede ser utilizado como un desarrollador magnético de un componente, un desarrollador no magnético de un componente o un desarrollador de dos componentes. Cuando se usa como desarrollador magnético de un componente contendrá un material magnético y como ejemplos de materiales magnéticos pueden ser mencionadas aleaciones ferromagnéticas que contienen hierro, cobalto o níquel, tales como ferrita y magnetita, así como aleaciones que no contengan compuestos ferromagnéticos o elementos ferromagnéticos pero que exhiban ferromagnetismo por un tratamiento adecuado con calor, tales como "aleaciones de Heusler" que comprenden manganeso y cobre, tales como manganeso-cobre-aluminio o manganeso-cobre-estaño, y también dióxido de cromo.

20 El contenido del material magnético no está restringido particularmente, pero en el caso de un tóner magnético es preferiblemente 40 - 60% en peso del peso total del tóner. Un contenido de material magnético de al menos 40% en peso tenderá a producir un tóner con un nivel de carga suficiente mientras que un contenido no superior a 60% en peso tenderá a dar como resultado un tóner con una fijabilidad más satisfactoria.

25 Cuando se utiliza un desarrollador de dos componentes, se usa preferiblemente junto con un vehículo. Cualquier vehículo conocido públicamente puede ser utilizado, incluyendo sustancias magnéticas tales como polvo de hierro, polvo de magnetita y polvo de ferrita, y los vehículos magnéticos obtenidos por resina de recubrimiento sobre las superficies de tales materiales. La resina de recubrimiento para un vehículo recubierto por resina puede ser una resina basada en estireno de conocimiento común, resina basada en acrílico, resina basada en un copolímero de estireno-acrílico, resina basada en silicona, resina basada en silicona modificada, resina basada en flúor o una mezcla de tales resinas.

Se explicará ahora un proceso de producción para un tóner.

30 Un tóner puede ser producido mezclando la resina de poliéster para tóner, el agente de liberación, el agente colorante, con aditivos tales como controladores de carga, modificadores de flujo, materiales magnéticos tal como se deseen y luego amasar en fusión la mezcla con un extrusor de tornillo doble, seguida por trituración gruesa, trituración fina, plastificación y si es necesario adición externa de un modificador de flujo.

35 Para la etapa de amasado, la temperatura del interior del cilindro de la extrusora es preferiblemente una temperatura por encima de la temperatura de ablandamiento de la resina de poliéster. En esta etapa, las partículas de tóner finamente trituradas y clasificadas también pueden ser sometidas a tratamiento de esferización.

De acuerdo con la invención, el entrecruzamiento por radicales de la resina de poliéster para tóner que contiene la resina de poliéster (1) y la resina de poliéster (20) puede lograrse durante la etapa de amasado por fusión del tóner.

Ejemplos

40 La presente invención se describirá ahora en mayor detalle mediante ejemplo, bajo el entendimiento de que la invención no está limitada a estos modos concretos.

Los métodos para evaluar las resinas de tóneres utilizadas en los ejemplos son como sigue.

(1) Métodos para evaluación de resinas

1) Temperatura de ablandamiento.

45 Se utilizó un probador de flujo CFT-500 (producto de Shimadzu Corp.) para la medición con una boquilla de 1 mmφ X 10 mm utilizando una fuerza de 294 N (30 Kgf), un tiempo de precalentamiento de 5 minutos y una velocidad de elevación de temperatura de 3°C/minuto, y la temperatura de ablandamiento fue registrada como la temperatura a la cual la mitad de una muestra de 1.0 g exhibió flujo.

2) Valor de ácido.

- Después de pesar aproximadamente 0.2 g de muestra en un matraz Erlenmeyer con brazo lateral (A(g)), se agregaron 10 ml de alcohol bencílico la mezcla fue calentada durante 15 minutos con un calentador a 230°C bajo atmósfera de nitrógeno para disolver la resina. Después de enfriar a temperatura ambiente, se agregaron 10 ml de alcohol bencílico, 20 ml de cloroformo y una cantidad adecuada de fenolftaleína y se llevo a cabo la titulación con solución de KOH 0.02 N. (Título = B (ml), concentración de la solución de KOH = f). Se llevaron a cabo mediciones en blanco de la misma manera (título = C (ml)), y el cálculo se llevo a cabo de acuerdo con la siguiente fórmula.

$$\text{Valor de ácido (mKOH/g)} = \{(B - C) \times 0.02 \times 56.11 \times f\}/A$$

3) Temperatura de transición vítrea

- Utilizando un calorímetro de barrido diferencial (DSC-60 (producto de Shimadzu Corp.)), se pesó una muestra de 10 mg y se colocó en una placa de aluminio, con una placa de aluminio que contenía alúmina como referencia, y la medición se llevó a una velocidad de elevación de temperatura de 5°C/minuto, después de lo cual la temperatura en la intersección entre la línea base de la gráfica y la tangente a la curva endotérmica cerca de la temperatura de transición vítrea fue registrada como la temperatura de transición vítrea.

- 4) Peso molecular pico (Mp), peso molecular con promedio de masa (Mw) y peso molecular con promedio de número (Mn).

- El peso molecular pico (Mp) fue determinado a partir del tiempo de retención correspondiente al valor de pico de la curva de elución obtenida en GPC, en base con un estándar de poliestireno. El valor de pico de la curva de elución es el punto donde la curva de elución está en un máximo, y donde existen dos puntos máximos es el valor máximo de la curva de elución. La fuerza de señal de la curva de GPC en el peso molecular pico (I(Mp)) y la fuerza de señal de la curva de GPC en peso molecular 100.000 (I(M100.000)) son, respectivamente, la diferencia entre la fuerza de señal de la línea base y la fuerza de señal en el peso molecular y la diferencia en la fuerza de señal de la línea base y a fuerza de señal en el peso molecular 100.000 y se representan como potenciales (mV).

- Aparato: HLC8020, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd. Columna: TSKgel GMHXL (tamaño de columna: 7.8 mm (ID) X 30.0 cm (L)) by Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., tres columnas conectadas en serie.

Temperatura del horno: 40°C

Eluyente: THF

Concentración de muestra: 4 mg/10 ml

Condiciones de filtración: filtración de la solución de muestra con filtro de membrana de Teflon™ de 0.45 µm.

- Velocidad de flujo: 1 ml/minuto

Rata de inyección: 0.1 ml

Detector: RI

- Poliestireno estándar para la curva de calibración: TSK Standard A-500 (peso molecular: 5.0×10^2), A-2500 (peso molecular: 2.74×10^3), F-2 (peso molecular: 1.96×10^4), F-20 (peso molecular: 1.9×10^5), F-40 (peso molecular: 3.55×10^5), F-80 (peso molecular: 7.06×10^5), F-128 (peso molecular: 1.09×10^6), F-288 (peso molecular: 2.89×10^6), F-700 (peso molecular: 6.77×10^6), F-2000 (peso molecular: 2.0×10^7), by Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.

5) Fracción insoluble en tetrahidrofurano (THF)

- Se colocaron aproximadamente 2 g de Celite 545 (Kishida Chemical Co., Ltd.) en un filtro de vidrio cilíndrico con un diámetro interno de 3.5 cm (1 GPC, producto de Sibata Scientific Technology, Ltd.) y el filtro de vidrio fue cubierto ligeramente con una placa de corcho hasta que la altura de la capa de Celite 545 no cambió más. Este procedimiento fue repetido 4 veces, y la Celite 545 fue empacada en el filtro de vidrio hasta una altura de capa de Celite 545 de 2 cm desde la superficie del filtro. El filtro de vidrio empacado con la Celite 545 fue secado a 105°C durante 3 horas o más y se midió el peso (Yg). A continuación, se colocaron aproximadamente 0.5 g de muestra en un matraz Erlenmeyer y se pesó (Xg), después de lo cual se agregaron 50 ml de THF y la mezcla fue calentada durante 3 horas en un baño de agua a 70°C para disolver la muestra mientras había circulación de THF. La solución

fue vertida en el filtro de vidrio empacado con la Celite 545 para filtración por succión. El filtro de vidrio que había capturado la fracción insoluble en THF fue secado a 80°C durante 3 horas o más y pesado (Zg), y luego se calculó la fracción insoluble en THF mediante la fórmula siguiente.

$$\text{Fracción insoluble EN THF} = (Z - Y) / X \times 100 \text{ (\% en peso)}$$

- 5 6) Valor de ácido y valor de hidroxilo de la fracción insoluble en tetrahidrofurano (THF)

El valor de ácido de la fracción insoluble en THF se determinó mediante el método descrito bajo 2) anterior utilizando la fracción insoluble en THF obtenida por el método descrito bajo 5) anterior.

- 10 El valor de hidroxilo de la fracción insoluble en THF fue determinado agregando 20 ml de un agente acetilante (preparado agregando 500 ml de piridina, 5 ml de anhídrido acético) a 0.5 g de (A(g)) de la fracción insoluble en THF obtenida por el método descrito bajo 5) anteriormente, agitando la mezcla a 95°C durante 60 minutos y luego enfriando la solución, agregando posteriormente 5 ml de agua destilada y utilizando solución de fenoltaleína (0.1% en peso) como indicador en la filtración con NaOH acuoso 0.2 N (título = B (ml), concentración de la solución de KOH = f). La medición del blanco fue llevada a cabo de la misma manera (título = C (ml)) y el cálculo se ejecutó de acuerdo con la siguiente fórmula.

- 15
$$\text{Valor de hidroxilo (mgKOH/g)} = \{[(C - B) \times 0.2 \times 56.11 \times f] / A\} + \text{valor de ácido}$$

(2) Método de evaluación del tóner

1) Resistencia a la compensación a alta temperatura

- 20 Se utilizó una máquina copiadora modificada "PAGEPREST N4-612 II" (Casio Computer Co., Ltd.) al generar una imagen no fijada para una prueba de rango de temperatura de fijación. El rodillo de fijación utilizado para la prueba fue un rollo de fijación sin recubrimiento con aceite de silicona, fijado en una anchura de nip de 3 mm y una velocidad lineal de 30 mm/min. Se transfirió al rodillo una imagen sólida con 1% de relación de impresión impresa en la parte superior de un papel tamaño A4 (BM64T de Daishowa Paperboard Co., Ltd.) fue transferida al rollo, con la temperatura prefijada del rodillo de calentamiento incrementada en incrementos de 5°C a la vez que se nota cualquier mancha visible en el margen inferior del papel, y la temperatura prefijada máxima a la cual no se presentaron manchas fue registrada como la temperatura de fijación máxima, con marcación según la siguientes escala.
- 25

VVG (Muy muy buena): Temperatura de fijación máxima de 200°C o superior

VG (Muy buena): Temperatura de fijación máxima de al menos 190°C e inferior a 200°C

G (Buena): Temperatura de fijación máxima de al menos 180°C e inferior a 190°C

- 30 F (Regular): Temperatura de fijación máxima de al menos 170°C e inferior a 180°C

P (Pobre): Temperatura de fijación máxima por debajo de 170°C

2) Fijabilidad: temperatura de fijación mínima

- 35 Se repitieron el copiado y la fijación de acuerdo con el método descrito anteriormente mientras que se disminuía la temperatura prefijada en el rodillo de calentamiento en incrementos de 5°C a 100°C, la imagen fijada fue sometida a una prueba de frotación y la temperatura a la cual la velocidad de fijación excedió 90% fue registrada como la temperatura de fijación máxima.

- 40 La relación de fijación fue determinada utilizando papel de impresión para la evaluación del rango de temperaturas de fijación, plegando la sección impresa y aplicando una carga de 5 kg/cm² de la misma, y luego uniéndolo y desprendiendo cinta de celofán (N.9, producto de Nitto Denko Corp.) midiendo la cantidad de luz en la sección impresa antes y después del procedimiento utilizando un iluminómetro Macbeth y calculando la relación de fijación a partir de los valores medidos.

Relación de fijación (%) = (cantidad de luz después de la prueba de desprendimiento de cintas de celofán/cantidad de luz antes de la prueba) x 100 (%)

VVG: (Muy muy buena): Temperatura de fijación mínima no superior a 120°C

VG: (Muy buena): Temperatura de fijación mínima por encima de 120°C y no superior a 130°C

G: (Buena): Temperatura de fijación mínima por encima de 130°C y no superior a 140°C

F: (Regular): Temperatura de fijación mínima por encima de 140°C y no superior a 150°C

P: (Pobre): Temperatura de fijación mínima por encima de 150°C

5 3) Fijabilidad: Rango de temperatura de fijación

La diferencia entre la temperatura de fijación máxima y la temperatura de fijación mínima se calculó como el rango de temperatura y fue registrada de acuerdo con la siguiente escala.

VG: (Muy buena): Rango de temperatura de fijación de más de 70°C

G (Buena): Rango de temperatura de fijación de al menos 60°C y por debajo de 70°C

10 F (Regular): Rango de temperatura de fijación de al menos 50°C y por debajo de 60°C

P (Pobre): Rango de temperatura de fijación de menos de 50°C

4) Estabilidad del tóner al almacenamiento

15 Se pesaron aproximadamente 5 g de tóner y se cargaron en una botella de muestra y luego se dejaron en reposo por aproximadamente 24 horas en un secador calentado a 45°C, después de lo cual se evaluó la agregación del tóner como un índice de la resistencia al bloqueo. La evaluación fue basada en la siguiente escala.

Buena (G): tóner dispersado simplemente invirtiendo la botella de muestra.

Regular (Regular): Tóner dispersado después de invertir la botella de muestra y golpearla 2 - 3 veces.

P (Pobre): Tóner dispersado solamente después de invertir la botella de muestra y golpearla al menos 4 - 5 veces.

5) Durabilidad

20 Se utilizó un SPEEDIA N5300 (Casio Computer Co., Ltd.) como dispositivo de evaluación para la impresión de 5000 páginas bajo las mismas condiciones que el método de evaluación de fijabilidad excepto que las imágenes no fijadas con una relación de impresión de 2% fueron retiradas, después de lo cual la presencia de contaminación de los miembros cargados y cualquier defecto en las imágenes fijas se podrían observar.

VG (Muy bueno): Absolutamente sin contaminación de los miembros y no se detectan imágenes.

25 G (Bueno): Ligera contaminación de miembros pero no causa efectos en la imagen.

F (Regular): Contaminación de miembros y ligeros pero aceptables defectos en las imágenes.

P (Pobre): Contaminación notable de los miembros y defectos considerables en la imagen.

Ejemplo 1 (Referencia)

30 Un componente monómero con la composición de carga mostrada en la Tabla 1, 1.500 ppm de trióxido de antimonio con respecto a los componentes ácidos totales y 2.000 ppm de un compuesto fenólico impedido (AO-60, Adeka Corp.) con respecto a los componentes ácidos totales fueron cargados en un reactor equipado con una columna de destilación. La elevación de la temperatura fue iniciada entonces para calentar hasta que la temperatura interna del sistema de reacción alcanzara 260°C, y esta temperatura fue mantenida para una reacción de esterificación continua hasta la cesación de la salida de agua del sistema de reacción. La temperatura inicial del sistema de reacción fue ajustada entonces a 225°C, y el interior del reactor fue llevado a presión reducida para una reacción de condensación a la vez que se destilaba el componente diol del sistema de reacción. La viscosidad del sistema de reacción se incrementó a medida que la reacción avanzaba, y la reacción se condujo hasta que el torque de la paleta de agitación alcanzó un valor que indicaba la temperatura de ablandamiento deseada. Al alcanzar el torque prescrito, el producto de reacción fue retirada y enfriado para obtener una resina de poliéster (1b). Las propiedades físicas de la resina de poliéster (1b) se muestran en la Tabla 1.

Después de mezclar 93 partes en peso de la resina de poliéster obtenida (1b), 3 partes en peso de un pigmento de quinacridona (E02 Clariant Japón), 3 partes en peso de cera de carnauba (Toyo Petrolite) y 1 parte en peso de un controlador de carga electrostática negativa (LR-147, Japan Carlit Co., Ltd.), se usó una extrusora de tornillos gemelos para amasar por fusión a 160°C, y después trituración gruesa, se utilizó un pulverizador de molino de chorro para trituración fina y los tamaños de las partículas de tóner fueron diferenciadas con un clasificador para obtener un polvo fino con un tamaño de particular medio de 5 µm. Se agregó sílica (R-972, Nippon Aerosil Co., Ltd.) a 0.2% en peso al polvo fino obtenido y la mezcla se mezcló con un mezclador Henschel para obtener el tóner 1. El tóner fue cargado en una máquina de copiado en seco de un componente no magnética y se evaluó el rendimiento. Los resultados de la evaluación para el tóner 1 se muestran en la Tabla 4.

10 **Ejemplo comparativo 1**

Se obtuvo resina de poliéster (1'j) que no tenía dobles enlaces insaturados por el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la composición del monómero de carga fue cambiado como se muestra en la Tabla 1 y la etapa de condensación bajo presión reducida se llevó a cabo a 270°C. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (1'j) se muestran en la Tabla 1. Se obtuvo el tóner 2 por formación de tóner de acuerdo con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la resina de poliéster (1'j) fue la usada en vez de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner 2 se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo resina de poliéster (2i) con un peso molecular pico de 9.200 por el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la composición de monómero de carga fue cambiada como se muestra en la Tabla 5. En la Tabla 5 se muestran las propiedades físicas de la resina de poliéster (2i).

El tóner 3 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que se utilizó resina de poliéster (2i) en lugar de resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner 3 se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 1 de síntesis de referencia

Un componente de monómero con la composición de carga mostrada en la Tabla 1 y 1000 ppm de óxido de dibutilestaño con respecto a los componentes ácidos totales fueron cargados en un reactor equipado con columna de destilación. Se inició entonces la elevación de temperatura para el calentamiento hasta que la temperatura interna del sistema de reacción alcanzó 265°C, y esa temperatura se mantuvo para una reacción continua hasta la cesación de la pérdida de agua del sistema de reacción. La temperatura interna del sistema de reacción se ajustó entonces a 220°C, y el interior del reactor se llevó a presión reducida para una reacción continuada a la vez que se destilaba el componente diol del sistema de reacción. La reacción fue llevada a cabo mientras que se repetía el procedimiento de muestreo para medir la temperatura de ablandamiento, hasta que se mostró la temperatura de ablandamiento deseada. Al alcanzar la temperatura de ablandamiento prescrita el producto de reacción fue retirado y enfriado para obtener la resina de poliéster (2a). Las propiedades físicas de la resina de poliéster (2a) se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo de referencia 2

Se obtuvo el tóner 4 por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que en vez de 93 partes en peso de poliéster (1b) se utilizaron 93 partes en peso de una resina de poliéster mixta obtenida por la combinación de resina de poliéster (1b) con resina de poliéster (2a) obtenida en el ejemplo de síntesis 1 en una proporción de 50/50 (relación en peso). Los resultados de evaluación para el tóner 4 se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 3

El tóner 5 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que en lugar de 93 partes en peso de la resina de poliéster (1b) se utilizaron 93 partes en peso de una resina de poliéster combinado obtenida por mezcla de resina de poliéster (1'j) con resina de poliéster (2a) en una proporción de 50/50 (relación de peso). Los resultados de evaluación para el tóner 5 se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo de referencia 3

Se obtuvo resina de poliéster (1f) por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de monómero de carga fue cambiado como se muestra en la Tabla 1. La relación peso molecular con promedio de masa/peso molecular con promedio de número (Mw/Mn) de la resina de poliéster (1f) fue 4.5. Las otras propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

- Después de mezclar 0.2 partes en peso de peróxido de benzoilo (BPO) con 100 partes en peso de la resina de poliéster obtenida (1f) la mezcla fue suministrada a una extrusora de tornillos gemelos PCM-30 (Ikegai Kogyo co., Ltd.) para amasado en fusión y luego sometida a reacción de entrecruzamiento para obtener resina de poliéster (3f-1). La reacción de entrecruzamiento fue llevada a cabo en la extrusora de tornillos gemelos con una temperatura prefijada externa de 180°C y un tiempo de residencia medio de aproximadamente 1 minuto. La relación peso molecular con promedio de masa/peso molecular con promedio de número (Mw/Mn) de la fracción soluble en THF de la resina de poliéster (3f-1) obtenida fue 7.2. La Mw/Mn cambio de 4.5 a 7.2 antes y después de la reacción de entrecruzamiento confirmando así que los componentes entrecruzados solubles en THF habían sido producidos por la reacción de entrecruzamiento. Las otras propiedades físicas se muestran en la Tabla 3.
- El tóner 6 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se uso resina de poliéster (3f-1) en vez de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner 6 se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 4

- Se obtuvo la resina de poliéster (1a) por el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la composición del monómero de cargas cambió como se muestra en la Tabla 1. Las propiedades físicas de la resina de poliéster se muestran en la Tabla 1.

- Después de mezclar 40 partes en peso de la resina de poliéster (1a), 60 partes en peso de la resina de poliéster (2a) y 0.2 partes en peso de peróxido de benzoilo (BPO), la mezcla fue suministrada a una extrusora de tornillos gemelos PCM-30 (Ikegai Kogyo Co., Ltd.) para amasado en fusión y luego sometida a reacción de entrecruzamiento bajo las mismas condiciones del ejemplo 3 para obtener la resina de poliéster (3a-2). Las propiedades físicas de la resina de poliéster (3a-2) se muestran en la Tabla 3.

El tóner 7 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la resina de poliéster (3a-2) fue utilizada en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de evaluación para el tóner 7 se muestran en la Tabla 4.

Ejemplos 5 - 11

- Las resinas de poliéster (1b) - (1h) fueron obtenidas por el mismo método del Ejemplo 1, excepto que las composiciones de monómero de carga fueron cambiadas como se muestra en la Tabla 1. Las propiedades físicas de la resina de poliéster se muestran en la Tabla 1. Se obtuvieron las resinas de poliéster (3b-2) - (3h-2) por reacción de entrecruzamiento con el mismo método del Ejemplo 4, excepto que las composiciones fueron como se muestra en la Tabla 2. Las propiedades físicas de las resinas de poliéster se muestran en la Tabla 3.

Los tóneres 8 - 14 fueron obtenidos por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se usaron las resinas de poliéster (3b-2) - (3h-2) en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de evaluación para los tóneres se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 12

- Se obtuvo la resina de poliéster (3b-3) por reacción de entrecruzamiento mediante el mismo método del Ejemplo 4, excepto que la composición fue como se muestra en la Tabla 2. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (3b-3) se muestran en la Tabla 3.

- El tóner 15 fue tenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se usó la resina de poliéster (3b-3) en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner 15 se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 13 - 14

Las resinas de poliéster (2b) y (2c) fueron obtenidas por el mismo método que en el Ejemplo de síntesis 1, excepto que las composiciones de monómero de carga fueron cambiadas como se muestra en la Tabla 5. Las propiedades físicas de las resinas de poliéster se muestran en la Tabla 5.

- Las resinas de poliéster (3a-3) y (3c-3) se obtuvieron por reacción de entrecruzamiento por el mismo método del Ejemplo 4, excepto que las composiciones fueron como se muestra en la Tabla 6. Las propiedades físicas de las resinas de poliéster se muestran en la Tabla 7. Los tóneres 16 y 17 fueron obtenidos por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, excepto que las resinas de poliéster (3a-3) y (3c-3) fueron utilizadas en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para los tóneres se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 15

Se obtuvo la resina de poliéster (2d) por el mismo método de l Ejemplo 1, excepto que la composición de monómero de carga fue cambiado como se muestra en la Tabla 5. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (2d) se muestran en la Tabla 5.

- 5 La resina de poliéster (3c04) fue obtenida por reacción de entrecruzamiento por el mismo método del Ejemplo 4 excepto que la composición fue como se muestra en la Tala 6. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (3c-4) se muestran en la Tabla 7.

10 El tóner 18 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la resina de poliéster (3c-4) se utilizó en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner se muestran el a Tabla 8.

Ejemplo 16

15 Se obtuvo la resina de poliéster (3c-5) por reacción de entrecruzamiento por el mismo método del Ejemplo 4, excepto que la composición fue como se muestra en la Tabla 6. La relación peso molecular con promedio de masa/peso molecular con promedio de número (Mw/Mn) de la resina de poliéster antes de la reacción de entrecruzamiento (mezcla de la resina de poliéster (1c) y la resina de poliéster (2d)) fue 4.4, y la relación peso molecular con promedio de masa/peso molecular con promedio de número (Mw/Mn) de la fracción soluble en THF de la resina de poliéster (3c-5) después de la reacción de entrecruzamiento fue 13.6.

20 La Mw/Mn cambió de 4.4 a 13.6 antes y después de la reacción de entrecruzamiento, confirmando así que los componentes de entrecruzamiento solubles en THF habían sido producidos por la reacción de entrecruzamiento. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (3c-5) se muestran en la Tabla 7.

El tóner 19 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se usó la resina de poliéster (3c-5) en vez de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 17

25 La resina de poliéster (3c-6) fue obtenida por reacción de entrecruzamiento por el mismo método del ejemplo 4, excepto que la composición fue como se muestra en la Tabla 6. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (3c-6) se muestran en la Tabla 7.

30 El tóner 20 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se usó la resina de poliéster (3c-6) en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner se muestran en la Tabla 8.

Ejemplos 18 - 19

Se calentó cera de parafina (SP-160™ de Nippon Seiro Co., Ltd., 1.35 partes en peso) a 70°C para fusión, y luego se agregaron 0.15 partes en peso de di-t-butil peróxido y la mezcla obtenido (cera de parafina/di-t-butil peróxido = 90/10) fue enfriada y pulverizada para preparar el iniciador I de la reacción de entrecruzamiento.

35 Después de mezclar 1.5 partes en peso del iniciador I de la reacción de entrecruzamiento por 100 partes en peso de la resina de poliéster que tiene la composición mostrada en la Tabla 6, la muestra fue provista a una extrusora de tornillos gemelos PCM-30 (Ikegai Kogyo Co., Ltd.) para amasado en fusión y luego sometida a reacción de entrecruzamiento para obtener resinas de poliéster (3c-7) y (3c-8). La reacción de entrecruzamiento fue llevada a cabo con una temperatura externa prefijada de 200°C y un tiempo de residencia medio de aproximadamente 3 minutos. Las propiedades físicas de las resinas de poliéster se muestran en la Tabla 7.

40

Los tóneres 21 y 22 fueron obtenidos por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se utilizaron las resinas de poliéster (3c-7) y (3c-8) en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para los tóneres se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 20 - 21

45 Se obtuvo la resina de poliéster (2e) por el mismo método del Ejemplo de síntesis 1, excepto que la composición de monómeros de carga fue cambiada como se muestra en la Tabla 5. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (2e) se muestran en la Tabla 5.

La resina de poliéster (1k) fue obtenida por el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la composición de monómero de carga fue cambiada como se muestra en la Tabla 1. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (1k) se muestran en la Tabla 1.

- 5 Las resinas de poliéster (3k-2) y (3k-3) fueron obtenidas por reacción de entrecruzamiento por el mismo método del Ejemplo 4, excepto que las composiciones fueron como se muestra en la Tabla 6. Las propiedades físicas de las resinas de poliéster se muestran en la Tabla 7. Los tóneres 23 y 24 fueron obtenidos por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se usaron las resinas de poliéster (3k-2) y (3k-3) en lugar de la resina del poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para los tóneres se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 22

- 10 Se obtuvo la resina de poliéster (2f) por el mismo método del Ejemplo de síntesis 1, excepto que la composición del monómero de carga fue cambiada como se muestra en la Tabla 5. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (2f) se muestran en la Tabla 5.

- 15 Se calentó cera de parafina (SP-160™ de Nippon Seiro Co., Ltd., 0.9 partes en peso) a 70°C para fusión, y luego se agregaron 0.1 partes en peso de 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano y la mezcla obtenida (cera de parafina/2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano = 90/10) fue enfriada y pulverizada para preparar el iniciador II de reacción de entrecruzamiento. Se obtuvo la resina de poliéster (3c-9) por reacción de entrecruzamiento por el mismo método del Ejemplo 18, excepto que la composición fue como se muestra en la Tabla 6. La relación peso molecular con promedio de masa/peso molecular con promedio de número (Mw/Mn) de la resina de poliéster antes de la reacción de entrecruzamiento (mezcla de la resina de poliéster (1c) y la resina de poliéster (2f)) fue 4.4, y la relación peso molecular con promedio de masa/peso molecular con promedio de número (Mw/Mn) de la fracción soluble en THF de la resina de poliéster (3c-9) después de la reacción de entrecruzamiento fue 46.0. La Mw/Mn cambió de 4.4 a 46.0 antes y después de la reacción de entrecruzamiento, confirmando así que los componentes de entrecruzamiento solubles en THF habían sido producidos por la reacción de entrecruzamiento. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (3c-9) se muestran en la Tabla 7.

- 25 El tóner 25 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se utilizó resina de poliéster (3c-9) en vez de resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 23

- 30 Se obtuvo la resina de poliéster (2g) por el mismo método del Ejemplo de síntesis 1, excepto que la composición de monómero de carga fue cambiada como se muestra en la Tabla 5. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (2g) se muestran en la Tabla 5.

La resina de poliéster (3c-10) fue obtenida por reacción de entrecruzamiento por el mismo método del Ejemplo 18, excepto que la composición fue como se muestra en la Tabla 6. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (3c-10) se muestran en la Tabla 7.

- 35 El tóner 26 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la resina de poliéster (3c-10) en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 24

- 40 La resina de poliéster (1c) y la resina de poliéster (2f) fueron calentadas cada una a 200°C para fusión, y se utilizó una bomba de engranajes para suministrar resina de poliéster (1c) a una tasa de flujo de 0.45 kg/hora y resina de poliéster (2f) a una tasa de flujo de 2.55 kg/hora a un mezclador de combinación estática (mezclador Sulzer™ SMX-15A, elemento 6, producto de Midori Kikai Co., Ltd.) a una relación de mezcla (1c)/(2f) = 15/85 (relación en peso) para la mezcla de resina de poliéster (1c) y resina de poliéster (2f). El iniciador II de reacción de entrecruzamiento obtenido en el Ejemplo 22 fue introducido entonces en la resina de poliéster mezclada a una tasa de flujo de 0.06 kg/hora utilizando un alimentador, y la reacción de entrecruzamiento fue llevada a cabo a la vez que se mezclaba la resina de poliéster combinada y el iniciador de reacción de entrecruzamiento con un mezclador estático de reacción (mezclador Sulzer™ SMX-15A, elemento 12, producto de Midori Kikai Co., Ltd.) para obtener una resina de poliéster (3c-11). Las propiedades físicas de la resina de poliéster (3c-11) se muestran en la Tabla 7.

- 50 El tóner 27 fue obtenido por formación de tóner de acuerdo con el mismo método del Ejemplo 1, excepto que la resina de poliéster (3c-11) fue utilizada en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de evaluación para el tóner 27 se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo comparativo 4

La resina de poliéster 21 fue obtenida por el mismo método del Ejemplo de síntesis 1, excepto que la composición del monómero de carga fue cambiada como se muestra en la Tabla 5. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (21) se muestran en la Tabla 5.

- 5 La resina de poliéster (31-1) fue obtenida por reacción de entrecruzamiento con el mismo método del Ejemplo 3, excepto que la composición fue como se muestra en la Tabla 6. Las propiedades físicas de la resina de poliéster (31-1) se muestran en la Tabla 7.

- 10 El tóner 28 fue obtenido por formación de tóner por el mismo método del Ejemplo 1, excepto que se usó la resina de poliéster (31-1) en lugar de la resina de poliéster (1b). Los resultados de la evaluación para el tóner 28 se muestran en la Tabla 8.

Tabla 1

	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1j	1k			
Composición de carga (partes por mol)	90	80	80	80	80	80	80	80	77	80			
	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-			
	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-			
	10	20	20	-	20	20	20	20	-	20			
	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-		
	80	80	80	100	80	80	80	80	105	120			
	40	40	40	20	40	40	40	40	15	-			
	92.3	84.3	84.3	84.5	84.1	84.0	84.0	83.8	77.3	84.0			
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19.8	-		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9	-		
Composición de Resina (partes por mol)	7.7	15.7	15.7	-	15.9	16.0	16.0	16.2	-	16.0			
	-	-	-	15.5	-	-	-	-	-	-			
	62.3	62.3	62.6	76.2	62.5	63.9	65.7	67.5	83.8	98.8			
	35.6	35.7	35.7	19.5	35.1	35.1	35.1	35.6	15.5	-			
	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	12.1	12.3			

(continuación)

	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis	Ejemplo de síntesis
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1j	1k	
Tg (°C)	70.6	63.1	60.8	60.5	61.6	57.8	58.2	55.2	59.6	53.2	
Temperatura de ablandamiento (°C)	176	171	163	157	146	140	137	126	161	170	
Valor de ácido (mgKOH/g)	2.6	2.3	2.5	2.7	3	2.3	4.1	4.5	2.1	2.6	
Valor de hidroxilo (mgKOH/g)	8.5	8.4	11.1	11.2	13.3	15.7	16.2	18.0	9.3	5.8	
Propiedades físicas											
Partes de promedio de masa por peso molecular (Mw)	46170	50300	30840	70250	29140	25090	23770	16230	32370	75360	
Partes por promedio de número por peso molecular (Mn)	10100	11510	7190	13720	6890	5610	5530	4970	9850	13310	
Mw/Mn	4.6	5.1	5.4	5.1	4.2	4.5	4.2	3.3	3.3	5.7	
Partes de pico por peso molecular (Mp)	29.000	22900	20310	17600	17730	16360	14670	12290	30.000	14040	
*Referencia											

Tabla 2

	Resina de poliéster 1			Resina de poliéster 2			Diferencia en valores SP de resina 1 y resina 2	Iniciador de polimerización	
	No.	Partes en pico por peso molecular	Contenido (partes en peso)	No.	Partes en pico por peso molecular	Contenido (partes en peso)		Tipo	Contenido (partes en peso)
Resina 3a-2	1a	29,000	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.2
Resina 3b-2	1b	22900	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.2
Resina 3c-2	1c	20310	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.2
Resina 3d-2	1d	17600	40	3a	5000	60	0.2	BPO	0.4
Resina 3e-2	1e	17730	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.4
Resina 3f-1	1f	16360	100	-	-	-	-	BPO	0.2
Resina 3f-2	1f	16360	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.4
Resina 3g-2	1g	14670	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.4
Resina 3h-2	1h	12290	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.4
Resina 3b-3	1b	22900	30	2a	5000	70	0.2	BPO	0.4
*BPO: Peróxido de benzoilo									

Tabla 3

	Propiedades de la Resina total				Propiedades de la fracción soluble en THF						Propiedades de la fracción insoluble en THF		
	Tg (°C)	Temperatura de ablandamiento (°C)	Valor ácido (mgKOH/g)	Fracción insoluble en THF (% en peso)	Mw/Mn	Peso molecular de partes en pico (Mp)	Fuerza de la señal de GPC a pico en peso molecular (Mp) (mV)	Fuerza de la señal de GPC en partes por peso molecular 100.000 I(M100.000) (mV)	I(M100.000) /I(Mp)	Valor de ácido (mgKOH/g)	Valor de hidroxilo (mgKOH/g)	Suma de valor de ácido y valor de hidroxilo (mgKOG/g)	
Resina 3a-2	57.4	137	11.6	12.3	7.4	5040	158.3	12.8	0.08	0.4	10.7	11.1	
Resina 3b-2	55.5	134	11.5	17.6	8.0	4980	156.2	11.5	0.07	0.5	11.5	12.0	
Resina 3c2	55.4	133	11.6	17	6.5	5030	162.2	11.4	0.07	0.5	11.6	12.1	
Resina 3d-2	55.3	15	11.6	20.3	6.8	5020	150.5	10.5	0.07	0.8	12.0	12.8	
Resina 3e-2	55.7	134	11.8	20	7.0	5020	160.2	11.2	0.07	0.8	13.9	14.7	
Resina 3f-1	58.8	147	2.1	25.1	7.2	9850	136.8	13.4	0.1	0.8	15.3	16.1	
Resina 3f-2	54.2	130	11.5	19.5	6.4	5050	161.2	12.7	0.08	0.9	16.9	17.8	
Resina 3g-2	53.3	127	12.2	19	6.9	5000	158.4	12.8	0.08	1.0	18.5	19.5	
Resina 3h-2	55.2	125	12.4	15.4	6.2	4960	164.4	13.2	0.08	1.1	19.9	21.0	
Resina 3b-3	54.4	131	13.1	19.8	6.5	5040	112.4	11.8	0.1	0.5	11.6	12.1	

Tabla 4

	No.	Resina de poliéster	Diferencia en valor SP de resina 1 y resina 2	Temperatura de fijación mínima (°C)	Fijabilidad a baja temperatura	Temperatura de fijación máxima (°C)	Resistencia a compensación a temperatura alta	Rango de temperatura de fijación (°C)	Rango de fijación	Durabilidad	Estabilidad en almacenamiento
Ejemplo 1*	Tóner 1	Resina 1b	-	140	G	190	VG	50	F	F	VG
Ejemplo comparativo	Tóner 2	Resina 1'j	-	135	G	175	F	40	P	F	VG
Ejemplo comparativo 2	Tóner 3	Resina 2i	-	130	VG	160	P	30	P	P	VG
Ejemplo 2*	Tóner 4	Resina 1b/ Resina 2a	0.2	130	VG	180	G	50	F	F	VG
Ejemplo comparativo 3	Tóner 5	Resina 1'j/ Resina 2a	0.7	130	VG	170	F	40	P	F	F
Ejemplo de referencia 3	Tóner 6	Resina 3f-1	0.2	145	F	200	VVG	55	F	G	VG
Ejemplo 4	Tóner 7	Resina 3a-2	0.2	125	VG	200	VVG	75	VG	G	VG
Ejemplo 5	Tóner 8	Resina 3b-3	0.2	120	VVG	200	VVG	80	VG	G	VG
Ejemplo 6	Tóner 9	Resina 3c-2	0.2	120	VVG	195	VG	15	VG	G	VG
Ejemplo 7	Tóner 10	Resina 3d-2	0.2	120	VVG	190	VG	70	VG	G	VG
Ejemplo 8	Tóner 11	Resina 3e-2	0.2	120	VVG	190	VG	70	VG	G	VG
Ejemplo 9	Tóner 12	Resina 3f-2	0.2	120	VVG	190	VG	70	VG	G	VG
Ejemplo 10	Tóner 13	Resina 3g-2	0.2	120	VVG	180	G	60	G	G	VG

(continuación)

	No.	Resina de poliéster	Diferencia en valor SP de resina 1 y resina 2	Temperatura de fijación mínima (°C)	Fijabilidad a baja temperatura	Temperatura de fijación máxima (°C)	Resistencia a compensación a temperatura alta	Rango de temperatura de fijación (°C)	Rango de fijación	Durabilidad	Estabilidad en almacenamiento
Ejemplo 11	Tóner 14	Resina 3h-2	0.2	120	VVG	180	G	60	G	G	VG
Ejemplo 12	Tóner 15	Resina 3b-3	0.2	115	VVG	185	G	70	VG	G	VG
*Referencia											

Tabla 5

	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*
	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2i	2l		
	80	80	80	80	80	90	90	80	-		
Acido tereftálico (partes por mol)											
	20	20	20		20	-	-	-	-		
Acido isoftálico (partes por mol)											
	-	-	-	20	-	10	10	20	100		
Acido fumárico (partes por mol)											
	25	25	39	45	60	45	55	80	-		
Etilen glicol (partes por mol)											
	-	-	6	-	-	-	-	-	-		
1,10-decanodiol (partes por mol)											
	80	80	60	60	-	60	-	-	-		
Neopentil glicol (partes por mol)											
	-	-	-	-	-	-	-	40	-		
1,4-Ciclohexanedimetanol (partes por mol)											
	-	-	-	-	30	-	40	-	-		
Polioxietilen-(2.0)-2,2-bis (4-hidroxifenil)propano (partes por mol)											
	-	-	-	-	-	-	-	-	100		
Polioxipropilen-(2.2)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propano (partes por mol)											
	-	3	5	-	-	1	-	-	-		
Uniline 700 (% en peso)											
	-	-	-	-	-	-	2	-	-		
Cera A (% en peso)											
	80.0	80.2	80.0	82.8	79.8	91.7	91.6	03.7	-		
Acido tereftálico (partes por mol)											
Composición de resina											

(continuación)

	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*
	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	2j	
	20.0	19.8	20.0	-	20.2	-	-	-	-	-	-
Acido isoftálico (partes por mol)	-	-	-	17.2	-	8.3	8.4	16.3	100.0	-	-
Acido fumárico (partes por mol)	22.2	23.0	37.4	40.1	59.5	39.0	54.4	69.4	-	-	-
Etilen glicol (partes por mol)	-	-	6.1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,10-decanodiol (partes por mol)	80.3	80.3	60.2	62.2	-	59.0	-	-	-	-	-
Neopentil glicol (partes por mol)	-	-	-	-	-	-	-	35.5	-	-	-
1,4-Ciclohexanedimetanol (partes por mol)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polioxiétilen-(2.0)-2,2-bis(4-hidroxiifenil)propano (partes por mol)	-	-	-	-	30.2	-	40.2	-	-	-	-
Polioxiopropilen-(2.2)-2,2-bis(4-hidroxiifenil)propano (partes por mol)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	103.2
Uniline 700 (% en peso)	-	2.9	4.8	-	-	1	-	-	-	-	-
Cera A (% en peso)	-	-	-	-	-	-	1.9	-	-	-	-
Valor SP (cal/cm ³) ^{1/2}	11.4	11.2	11.3	11.5	12	11.5	11.7	11.6	10.7	-	-
Tg (°C)	51.0	49.8	47.9	47.6	60.2	48	61.8	51.6	52.4	-	-
Temperatura de ablandamiento (°C)	104	104	107	103	107	103	112	118	99	-	-
Propiedades físicas											

(continuación)

	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*	Ejemplo de síntesis*
	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2i	2l		
	17.6	13.6	7.7	14.5	36.1	17.8	21.6	4.2	9.5		
Valor de ácido (mgKOH/g)	34.7	37.3	28.0	20.2	11.8	23.4	10.7	36.2	35.9		
Partes en promedio de masa por peso molecular (Mw)	5700	5540	9210	9690	6240	7090	10090	11030	13400		
Partes en promedio de número por peso molecular (Mn)	2370	2200	3650	3770	2340	2720	4110	3180	4590		
Mw/Mn	2.4	2.5	2.5	2.6	2.7	2.6	2.7	3.5	2.9		
Partes en pico por peso molecular (Mp)	5000	5000	8500	7340	5800	5570	9360	9200	7820		
Cera A: base PP (Mh = 1000), modificada con ácido maléico en un extremo											
*Referencia											

ES 2 390 284 T3

Tabla 6

	Resina de poliéster 1			Resina de poliéster 2			Diferencia en valores SP de resina 1 y resina 2	Iniciador de polimerización	
	No.	Partes de pico por peso molecular	Contenido	No.	Partes de pico por peso molecular	Contenido		Tipo	Contenido
			(partes en peso)			(partes en peso)			(partes en peso)
Resina 3a-3	1a	29,000	30	2c	8500	70	0.3	BPO	0.6
Resina 3c-3	1c	20310	30	2b	5000	70	0.4	BPO	0.4
Resina 3c-4	1c	20310	30	2d	7340	70	0.1	BPO	0.4
Resina 3c-5	1c	20310	15	2d	7340	85	0.1	BPO	0.4
Resina 3c-6	1c	20310	5	2d	7340	95	0.1	BPO	0.4
Resina 3c-7	1c	20310	30	2a	5000	70	0.2	I	1.5
Resina 3c-8	1c	20310	20	2a	5000	80	0.2	I	1.5
Resina 3k-2	1k	14040	40	2e	5800	60	0.3	BPO	0.4
Resina 3k-3	1k	14040	40	2a	5000	60	0.9	BPO	0.4
Resina 3c-9	1c	20310	15	2f	5570	85	0.1	II	0.75
Resina 3c-10	1c	20310	15	2g	9360	85	0.1	II	2.0
Resina 3c-11	1c	20310	15	2f	5570	85	0.1	II	1.3
Resina 3l-1	-	-	-	2l	7820	100	-	BPO	0.8

*I: SP-160/di-t-Butil peróxido = mezcla 90/10 (en peso)

*II: SP-160/2,5-Dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano = mezcla 90/10 (en peso)

Tabla 7

	Propiedades de Resina total				Propiedades de fracción soluble en THF						Propiedades de fracción insoluble en THF		
	Tg (°C)	Temperatura de ablandamiento (°C)	Valor ácido (mgKOH/g)	Fracción insoluble en THF (% en peso)	Mw/Mn	Peso molecular de partes en pico en pico (Mp)	Fuerza de la señal de GPC a partes por peso molecular (Mp) (mV)	Fuerza de la señal de GPC en partes por peso molecular (M100.000) (mV)	I(M100.000) /I(Mp)	Valor de ácido (mgKOH/g)	Valor de hidroxilo (mgKOH/g)	Suma de valor de ácido y valor de hidroxilo (mgKOG/g)	
Resina 3a-3	49.4	133	6.1	14.6	6.3	8400	137.8	12.5	0.09	0.4	10.6	11.0	
Resina 3c-3	47.5	124	10.4	18.6	6.3	4950	121.4	12.2	0.1	0.5	11.6	12.1	
Resina 3c-4	53.6	147	10.9	25.1	7.2	7840	163.2	8.4	0.05	0.5	11.5	12.0	
Resina 3c-5	51.9	136	12.7	21.3	13.6	7000	128.8	11.0	0.09	6.2	28.9	35.1	
Resina 3c-6	52.1	126	13.9	14.3	50.5	6700	118.5	10.3	0.09	6	30.7	36.7	
Resina 3c-7	53.3	127	13.1	23.8	6.2	7980	121.4	12.2	0.1	0.5	11.4	11.9	
Resina 3c-8	52.6	119	14.5	13.5	6.4	5050	141.6	12.4	0.09	0.5	11.5	11.9	
Resina 3k-2	57.3	133	31	20.9	6.1	5890	130.6	11.8	0.09	0.7	13.2	13.9	
Resina 3k-3	51.7	131	11.6	18.5	6.3	5050	149.5	11.2	0.07	0.7	13.3	14.0	
Resina 3c-9	54.5	134	15.5	19.4	46	5170	141.7	8.2	0.06	6.4	25.5	31.9	
Resina 3c-10	60.2	140	23.1	19.3	318.9	9050	121.7	9.8	0.08	4.4	20.8	25.2	
Resina 3c-11	54.9	132	15.4	14.1	52.1	5250	135.7	9.4	0.07	6.2	24.7	30.9	
Resina 31-1	53.2	134	8.8	32.7	3.2	7760	169.5	5.6	0.03	6.8	41.1	47.9	

Tabla 8

	No.	Resina de poliéster	Temperatura de fijación mínima (°C)	Fijabilidad a baja temperatura	Temperatura de fijación máxima (°C)	Resistencia de compensación a alta temperatura	Rango de temperatura de fijación (°C)	Rango de fijación	Durabilidad	Estabilidad al almacenamiento
Ejemplo 13	Tóner 16	Resina 3a-3	110	VVG	200	VVG	90	VG	G	VG
Ejemplo 14	Tóner 17	Resina 3c-3	110	VVG	190	VG	90	VG	G	VG
Ejemplo 15	Tóner 18	Resina 3c-4	120	VVG	200	VVG	80	VG	G	VG
Ejemplo 16	Tóner 19	Resina 3c-5	110	VVG	200	VVG	90	VG	VG	VG
Ejemplo 17	Tóner 20	Resina 3c-6	105	VVG	195	VG	90	VG	VG	VG
Ejemplo 18	Tóner 21	Resina 3c-7	115	VVG	175	F	60	G	G	VG
Ejemplo 19	Tóner 22	Resina 3c-8	110	VVG	175	F	65	G	G	VG
Ejemplo 20	Tóner 23	Resina 3k-2	125	VG	190	VG	56	G	G	VG
Ejemplo 21	Tóner 24	Resina 3k-3	120	VVG	180	G	50	G	G	F
Ejemplo 22	Tóner 25	Resina 3c-9	105	VVG	200	VVG	95	VG	VG	VG
Ejemplo 23	Tóner 26	Resina 3c-10	115	VVG	200	VVG	85	VG	VG	VG
Ejemplo 24	Tóner 27	Resina 3c-11	105	VVG	200	VVG	95	VG	VG	VG
Ejemplo comparativo 4	Tóner 28	Resina 31-1	135	G	180	G	45	P	P	VG

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de una resina de poliéster para tóner que comprende mezcla y resina de poliéster de entrecruzamiento por radicales para tóner (1) con un peso molecular pico de al menos 12.000 en cromatografía de permeación por gel y que contiene un doble enlace insaturado, y resina de poliéster para tóner (2) con un peso molecular pico de menos de 12.000 en cromatografía de permeación por gel.