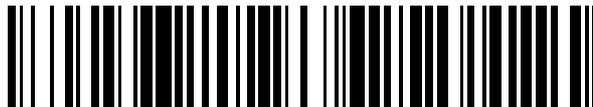


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 754**

51 Int. Cl.:

C08G 63/12 (2006.01)

C08G 63/193 (2006.01)

G03G 9/087 (2006.01)

C08G 63/127 (2006.01)

C08G 63/195 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2012 PCT/JP2012/076837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13058279**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2012 E 12841829 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2770007**

54 Título: **Resina de poliéster no cristalina, y resina de aglutinante y dispersión de resina de aglutinante para tóner**

30 Prioridad:

21.10.2011 JP 2011232025

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

06.03.2018

73 Titular/es:

**NICCA CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
23-1 Bunkyo 4-chome
Fukui-shi, Fukui 910-8670, JP**

72 Inventor/es:

**OGAWA KOJI;
HOSODA MASAOKI;
MORIYAMA YASUMICHI y
NISHINO MASAKAZU**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 657 754 T3

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

DESCRIPCIÓN

Resina de poliéster no cristalina, y resina de aglutinante y dispersión de resina de aglutinante para tóner

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una resina de poliéster amorfa, y a una resina de aglutinante y una dispersión de resina de aglutinante para tóner.

10 **Técnica antecedente**

En los últimos años, con el desarrollo de aparatos eléctricos OA y el uso cada vez más extendido de ordenadores, se está haciendo más común para en los hogares habituales, oficinas personales y unidades de oficina la impresión comercial de alta resolución tal como impresión fotográfica a color de alta resolución, póster, panfletos y similares, que convencionalmente se había realizado en trabajos de impresión especializados, y está aumentando la demanda de técnicas de impresión de alta velocidad y alta calidad.

Dichas técnicas de impresión que se emplean incluyen técnicas de impresión basadas en el desarrollo de imágenes de carga electrostática, tales como métodos electrofotográficos, métodos de registro electrostático y métodos de impresión electrostáticos. En términos generales, se forman imágenes fijas a través de una pluralidad de etapas en las que se usa una sustancia fotoconductor para formar una imagen de carga electrostática sobre un cuerpo fotosensible a través de varios medios, posteriormente se desarrolla la imagen de carga electrostática con tóner, y se transfiere la imagen de tóner a un medio de impresión tal como papel y se calienta y se prensa con un rodillo para fijar la imagen. El tóner restante sobre el cuerpo fotosensible se limpia si fuese necesario por medio de varios métodos y la pluralidad de etapas anteriormente mencionadas se repiten para lograr la impresión.

Recientemente, en el campo de la electrofotografía, existe una demanda creciente de dispositivos no solo de mayor velocidad y elevada fiabilidad sino también de una elevada calidad de imagen y tono de color para las copias que sean equivalentes a las de la materia impresa, y existe necesidad de un tóner que tenga una elevada temperatura de generación de off-set en caliente (excelente resistencia al offset en caliente) y excelentes propiedades de brillo de imagen (brillo), con el fin de satisfacer dicha demanda. Con la mayor importancia del ahorro energético en los últimos años, se ha convertido en un prioridad la reducción del consumo energético en la etapa de fijación, lo que requiere el consumo de energía eléctrica más elevado durante el proceso de electrofotografía. Por lo tanto, se desean tóner con bajas temperaturas de fijación, es decir, tóner con excelentes propiedades, de fijación a baja temperatura.

En el pasado, se han usado las resinas de poliéster como aglutinantes para mejorar las propiedades de fijación a baja temperatura de los tóner (véase los documentos de patente 1 y 2). Asimismo, se han propuesto las resinas de aglutinante que comprenden poliésteres cristalinos y poliésteres amorfos con el objetivo de obtener una excelente propiedad de fijación a baja temperatura (véase documento de patente 3). Asimismo, con el fin de garantizar la naturaleza traslúcida OHP, las propiedades de fijación y la resistencia offset, se ha divulgado un método de fijación de imágenes que emplea tóner de color que comprende, como componente de aglutinante, una resina que tiene un peso Mn molecular medio expresado en número de 1.000 a 4.000 y una relación de peso Mw molecular medio expresado en peso y peso Mn molecular medio expresado en número, Mw/Mn, de 45 o más, medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (en lo sucesivo, GPC) (véase documento de patente 4).

Por otro lado, a medida que el diámetro de partícula del tóner sigue disminuyendo al aumentar la calidad de imagen elevada, el bloqueo durante el almacenamiento del tóner se convierte en un problema. Cuando el tóner tiene una baja temperatura de fijación, surge una desventaja mayor en términos de resistencia al bloqueo. Se ha llevado a cabo intensa investigación del tóner en cuanto al desarrollo de imágenes electrostáticas que exhiben excelentes propiedades de almacenamiento en caliente. Por ejemplo, para la producción de tóner químico apropiado para diámetros pequeños de partícula de tóner, se ha divulgado un método para producir tóner sometiendo una resina de poliéster amorfa y una resina de poliéster cristalina disuelta en un disolvente orgánica a un emulsionado con inversión de fase en un medio acuoso, y agregación y coalescencia de la dispersión de partícula de resina obtenida (véase documento de patente 5).

Los documentos de patente 6 y 7 divulgan un poliéster no lineal obtenido en primer lugar haciendo reaccionar un poli(alcohol hidrico) y un componente poli-carboxílico que tiene valencia 3 y posteriormente haciendo reaccionar el prepolímero con ácido trimellítico.

60 **Listado de citas**

Bibliografía de patentes

- 65 [Documento de patente 1] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación SHO 62-78568
[Documento de patente 2] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación SHO 62-178278

[Documento de patente 3] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación 2003-337443
 [Documento de patente 4] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación HEI 4-240660
 [Documento de patente 5] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación 2008-33057
 [Documento de patente 6] Patente Japonesa JP2007127776 A
 [Documento de patente 7] Patente Japonesa JP2007011307 A

Sumario de la invención

Problema técnico

Sin embargo, incluso las resinas de aglutinante convencional anteriormente mencionadas todavía no resultan satisfactorias para lograr un aumento de velocidad adicional y ahorro de energía de los dispositivos, y mayor calidad de imágenes. Por ejemplo, el punto de transición vítrea o temperatura de fusión de la resina de poliéster debe rebajarse con el fin de mejorar la propiedad de fijación a baja temperatura, y esto requiere una resina de poliéster de peso molecular medio reducido. Por otro lado, la obtención de una resistencia offset en caliente satisfactoria requiere el mantenimiento de una viscosidad en masa fundida apropiada incluso a temperaturas elevadas y, por tanto, resulta necesario aumentar el peso molecular medio de la resina de poliéster. Por lo tanto, las propiedades deseadas son contradictorias, incluso para este ejemplo individual de peso molecular medio de la resina de poliéster. Por lo tanto, ha resultado difícil lograr tanto elevada resistencia offset en caliente como aptitud de almacenamiento del tóner, y propiedad de fijación a baja temperatura.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una resina de poliéster amorfa que se pueda usar para producir un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas que tenga excelente propiedad de fijación a baja temperatura, y resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento (resistencia al bloqueo), y, que tenga una excelente propiedad de brillo de imagen (brillo), así como una resina aglutinante para tóner y una dispersión de resina aglutinante que usen la misma.

Solución al problema

Como resultado de la investigación diligente con el objetivo de solucionar los problemas anteriormente mencionados, los presentes inventores han completado la presente invención tras el descubrimiento de que una resina de poliéster específica puede satisfacer todas las propiedades anteriormente mencionadas.

Específicamente, la invención proporciona una resina de poliéster amorfa obtenida por medio de reacción entre una resina de poliéster (A), obtenida por medio de reacción entre un componente de poli(alcohol hídrico) y un primer componente de poli(ácido carboxílico), cualquiera de los cuales, o ambos, incluyendo un componente de valencia 3 o superior, y presentando un peso molecular medio expresado en peso de 6.000 a 40.000 y un valor de hidroxilo de 15 a 70 mg de KOH/g y un segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a), en condiciones que cumplen las siguientes ecuaciones (1), (2) y (3), y la resina de poliéster amorfa que cumple la siguiente ecuación (4).

$$(AV_B - AV_A) / AV_a = 0,5 - 0,7$$

$$MW_B / MW_A = 1,1 - 2,0$$

$$OHV_B / AV_B = 1,0 - 6,0$$

$$Mw_B / Mn_B = 3,0 - 15,0$$

[En las ecuaciones, AV_B , OHV_B , Mw_B y Mn_B representan respectivamente un valor de ácido, un valor de hidroxilo, un peso molecular medio expresado en peso y un peso molecular medio expresado en número de la resina de poliéster amorfa, y AV_A y MW_A respectivamente representan valor de ácido y peso molecular medio expresado en peso de la resina de poliéster (A), en la que AV_a representa un valor de ácido teórico del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico).]

A lo largo de toda la presente memoria descriptiva, la expresión "componente de poli(ácido carboxílico)" incluye poli(ácidos carboxílico), anhídridos de los ácidos, y ésteres de alquilo inferiores (preferentemente C1-3) de los ácidos, y el componente puede contener uno o más tipos diferentes de los mismos.

Con la resina de poliéster amorfa de la invención, es posible producir el desarrollo de una imagen electrostática que tiene tanto una excelente propiedad de fijación a baja temperatura como resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento (resistencia al bloqueo), y que presenta una excelente propiedad de brillo de imagen (brillo).

La resina de poliéster amorfa de la invención preferentemente tiene un peso molecular medio expresado en peso de

8.000 a 50.000.

En la resina de poliéster amorfa de la invención, la resina de poliéster (A) es una que preferentemente se obtiene haciendo reaccionar el componente de poli(alcohol hídrico) anteriormente mencionado y el primer componente de poli(ácido carboxílico) en condiciones que satisfacen cualquiera o ambas de las ecuaciones (5) y (6).

(5) El componente de poli(alcohol hídrico) contiene un poli(alcohol hídrico) 3 o superior a un valor de un 0,3 a un 15 % en moles, basado en la cantidad total del componente de poli(alcohol hídrico).

(6) El primer componente de poli(ácido carboxílico) contiene un componente de poli(ácido carboxílico) 3 o superior a un valor de un 0,3 a un 20 % en moles, basado en la cantidad total del primer componente de poli(ácido carboxílico).

La resina de poliéster amorfa obtenida en estas condiciones puede tener un peso molecular apropiado entre los puntos de reticulación, y cuando se usa como resina de aglutinante para tóner, puede exhibir niveles elevados tanto de propiedades contradictorias de fijación a baja temperatura como de resistencia offset en caliente.

En la reacción entre la resina de poliéster (A) y el segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a), la relación en masa de la resina de poliéster (A) y el segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a) es preferentemente de 99,5/0,5 a 90/10. Con una resina de poliéster amorfa obtenida en tales condiciones, tiene una excelente propiedad de fijación a baja temperatura y propiedad de brillo de imagen (brillo) cuando se usa como resina de aglutinante para tóner, y puede producirse de forma más fiable un tóner que tenga un resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento satisfactorias.

La resina de poliéster amorfa de la invención preferentemente tiene un valor de ácido de 4 a 25 mg de KOH/g y un valor de hidroxilo de 10 a 60 mgKOH/g. Si el valor de ácido de la resina de poliéster amorfa está dentro de este intervalo, será más sencillo controlar el diámetro de partícula cuando la resina se emulsiona y se re-agrega para producir un tóner químico. Asimismo, si el valor de hidroxilo de la resina de poliéster amorfa está dentro del intervalo anteriormente mencionado, es posible mejorar no solo la aptitud de dispersión de la resina de poliéster amorfa por sí misma, sino también la aptitud de dispersión de los otros componentes tales como la resina cristalina, pigmento y cera en la dispersión de resina de aglutinante para el tóner durante la granulación de las partículas de tóner, lo cual, por consiguiente, tiende a dar como resultado una aptitud de almacenamiento más satisfactoria (resistencia al bloqueo) del tóner. Asimismo, el cumplimiento de ambas condiciones permite la obtención de un tóner con propiedades más excelentes en cuanto a fijación a baja temperatura y propiedades electrostáticas.

Preferentemente, la resina de poliéster amorfa de la invención tiene un punto de transición vítrea de 55 °C a 75 °C, y una temperatura en viscosidad en masa fundida de 10.000 Pa de 95 °C a 125 °C. Si el punto de transición vítrea se encuentra dentro del intervalo especificado anteriormente, resulta fácil de obtener un tóner que tenga una excelente aptitud de almacenamiento, propiedades de fijación a baja temperatura y brillo. Asimismo, si la temperatura a la cual la viscosidad en masa fundida es 10.000 Pa se encuentra dentro del intervalo especificado anteriormente, resultará más fácil obtener un tóner con propiedades satisfactorias de fijación a baja temperatura y resistencia offset en caliente.

En la resina de poliéster amorfa de la invención, el componente de poli(alcohol hídrico) preferentemente comprende un aducto de óxido de alquileo y bisfenol A y/o un aducto de óxido de alquileo y bisfenol S. Con una resina de poliéster amorfa obtenida en tales condiciones, es posible obtener un tóner con resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento incluso más mejoradas, cuando se usa como resina de aglutinante para tóner.

En la resina de poliéster amorfa de la invención, el primer componente de poli(ácido carboxílico) preferentemente contiene el producto de reacción de un componente de poli(ácido carboxílico) aromático y un glicol C2-4. Dichas condiciones minimizan la sublimación del componente de poli(ácido carboxílico) aromático durante la producción de la resina de poliéster aromática, y da como resultado un sistema de reacción uniforme, lo cual permite un control más sencillo de la estructura de orden superior de la resina y, de este modo, una producción estable. Asimismo, la resina de poliéster amorfa que tiene dicha constitución anterior puede exhibir niveles elevados e uniformes tanto de aspectos de rendimiento contradictorios de fijación a baja temperatura como de resistencia offset en caliente, cuando se usa como resina de aglutinante para tóner.

La invención además proporciona una resina de aglutinante para tóner que contiene la resina de poliéster amorfa de acuerdo con la invención.

La invención además proporciona una dispersión de resina de aglutinante para tóner en la que la resina de poliéster amorfa de la invención se dispersa o emulsiona en un medio acuoso.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la invención, es posible proporcionar una resina de poliéster amorfa que se pueda usar para producir un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas que tenga por un lado una excelente propiedad de

fijación a baja temperatura y por otro, resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento (resistencia al bloqueo), y, que tenga una excelente propiedad de brillo de imagen (brillo), así como una resina de aglutinante para tóner y una dispersión de resina de aglutinante que usa la misma.

5 **Descripción de las realizaciones**

De acuerdo con la invención, una resina de poliéster "amorfa" es una resina de poliéster que no exhibe un pico endotérmico de fusión de cristal distinto, y tiene una entropía en masa fundida de 5 mJ/mg o menos, tal y como se determina por medio del área de pico endotérmico de fusión de su curva de DSC (calorimetría de barrido diferencial).

10 Por el contrario, una resina de poliéster "cristalina" es una resina de poliéster que exhibe un pico endotérmico en masa fundida de cristal distinto y tiene una entropía en masa fundida mayor de 5 mJ/mg. El valor de la entropía en masa fundida se determina usando indio como sustancia convencional.

15 Una resina de poliéster cristalina con un punto de fusión distinto tiene un módulo elástico de almacenamiento en medición de viscoelasticidad dinámica que disminuye drásticamente a temperaturas por debajo del punto de fusión y, por tanto, su uso solo como resina de aglutinante en un tóner para desarrollo de imágenes electrostáticas, con frecuencia, tiene como resultado la penetración en el medio de impresión, provocando defectos de fijación y sangrado de la imagen.

20 Por otro lado, una resina de poliéster amorfa tiene una región gomosa en la cual no exhibe un punto de fusión distinto, en un intervalo de temperatura por encima del punto de transición vítrea y, por tanto, tiende a mantener de forma sencilla su módulo elástico de almacenamiento hasta inmediatamente antes del flujo inicial de la resina. La resina de poliéster de la invención es una resina de poliéster amorfa.

25 La expresión "propiedad de fijación a baja temperatura", para los fines de la invención, hace referencia a la resistencia a problemas que principalmente se atribuyen al tóner (por ejemplo, pobre fusión del tóner, puntos azules y blancos en la impresión debidos a puntos de fusión, color no uniforme, y defectos de fijación) cuando se fija por medio de calentamiento a baja temperatura, es decir, a una temperatura por debajo de aproximadamente 130 °C. Una temperatura mínima inferior a la cual se fija el tóner (también denominada "temperatura de fijación mínima") se
30 corresponde con una propiedad satisfactoria de fijación a baja temperatura.

La expresión "resistencia offset en caliente", para los fines de la invención, hace referencia a la resistencia a problemas provocados principalmente por el tóner durante la impresión en un estado de alta temperatura (por ejemplo, puntos finos de impresión y falta de uniformidad, sangrado, formación de puntos de tóner, y fusión del tóner sobre los rodillos, lo cual tiene como resultado defectos de fijación cuando el propio tóner se rompe entre el medio de impresión, el tóner y el rodillo). La impresión en un estado de alta temperatura es impresión con acumulación de calor dentro de la impresora, como resultado de la impresión continua o la impresión a velocidad elevada, lo que provoca que los miembros tales como el rodillo de transferencia, el rodillo de calentamiento, el rodillo de fijación y similares se encuentren en un estado de temperatura elevada. La resistencia offset en caliente resulta más
40 satisfactoria con un temperatura de fijación máxima elevada del tóner.

El término "estabilidad (resistencia al bloqueo)", para los fines de la invención, hace referencia a la estabilidad de almacenamiento del tóner. Cuando se coloca un cartucho de tóner en un entorno agreste, tal como durante el transporte o almacenamiento durante el verano, las partículas de tóner tienden a la coalescencia o agregación, y
45 cuando este fenómeno es significativo, el tóner falla en cuanto a la capacidad de fluir incluso con vibración, lo que, con frecuencia, hace que el tóner no se pueda usar. La aptitud de almacenamiento (resistencia al bloqueo) es la resistencia a este tipo de problema.

A continuación, se explica una resina de poliéster amorfa de acuerdo con la invención.

50 La resina de poliéster amorfa de acuerdo con la presente realización (en lo sucesivo también denominada "resina de poliéster amorfa (B)") se obtiene por medio de reacción entre una resina de poliéster (A), obtenida por medio de reacción entre un componente de poli(alcohol hídrico) y un primer componente de poli(ácido carboxílico), cualquiera de los cuales, o ambos, incluyendo un componente de valencia 3 o superior, y presentando un peso molecular medio expresado en peso de 6.000 a 40.000 y un valor de hidroxilo de 15 a 70 mg de KOH/g y un segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a), en condiciones que cumplen las siguientes ecuaciones (1), (2) y (3), y la resina de poliéster amorfa que cumple la siguiente ecuación (4).

60
$$(AV_B - AV_A) / AV_a = 0,5 - 0,7$$

$$Mw_B / Mw_A = 1,1 - 2,0$$

$$OHV_B / AV_B = 1,0 - 6,0$$

M_{wB}/M_{nB} = 3,0-15,0

5 En las ecuaciones, AV_B, OHV_B, M_{wB} y M_{nB} representan respectivamente un valor de ácido, un valor de hidroxilo, un peso molecular medio expresado en peso y un peso molecular medio expresado en número de la resina de poliéster amorfa, y AV_A y MW_A respectivamente representan valor de ácido y peso molecular medio expresado en peso de la resina de poliéster (A), en la que AV_a representa un valor teórico de ácido del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico).

10 El componente de poli(alcohol hídrico) a usar para la producción de resina de poliéster (A) preferentemente contiene un poli(alcohol hídrico) que es un aducto de óxido de alquileo de bisfenol A, desde el punto de vista de facilitar el ajuste del punto de transición vítrea y dando como resultado una aptitud de almacenamiento y resistencia offset en caliente satisfactorias.

15 En este caso, el componente de poli(alcohol hídrico) preferentemente contiene un aducto de óxido de alquileo de bisfenol A a un 50 % en moles o más y más preferentemente 60 % en moles o más, con respecto a un 100 % en moles del componente total de poli(alcohol hídrico) (la cantidad total de unidades estructurales procedentes del alcohol que forma la resina de poliéster (A)). El componente de poli(alcohol hídrico) también consiste en un 100 % en moles de un aducto de óxido de alquileo de bisfenol A.

20 El óxido de alquileo del aducto de óxido de alquileo de bisfenol A es preferentemente un óxido de alquileo C2-4. El número de moles de adición de óxido de alquileo es preferentemente de 2 a 5 moles y más preferentemente de 2 a 4,5 moles, con respecto a 1 mol de bisfenol A. La forma de adición del óxido de alquileo puede ser una adición individual de un tipo de óxido de alquileo, o puede ser la adición de una combinación de dos o más óxidos de alquileo diferentes. Si el número de moles de adición es menor de 2 moles, los grupos hidroxílicos fenólicos tienden a permanecer, inhibiendo potencialmente la reacción entre el componente de poli(alcohol hídrico) y el primer componente de poli(ácido carboxílico), mientras que si supera 5 moles, el punto de transición vítrea se puede rebajar, tendiendo a una menor aptitud de almacenamiento y resistencia offset en caliente.

30 Para esta realización, desde el punto de vista de ajustar el punto de transición vítrea de la resina de poliéster amorfa, se prefiere de forma particular el uso de una combinación de un aducto de óxido de etileno y un aducto de óxido de propileno de bisfenol A, en cuyo caso la relación de uso es preferentemente (aducto de óxido de etileno):(aducto de óxido de propileno) (relación molar) de 10:90 a 50:50 y más preferentemente de 20:80 a 40:60.

35 Asimismo, el componente de poli(alcohol hídrico) preferentemente contiene un aducto de óxido de alquileo de bisfenol S, desde el punto de vista de facilitar el ajuste del punto de transición vítrea y dando como resultado una aptitud de almacenamiento y resistencia offset en caliente satisfactorias. Además, con el fin de mejorar la resistencia offset en caliente y la aptitud de almacenamiento (resistencia al bloqueo), el componente de poli(alcohol hídrico) más preferentemente contiene un aducto de óxido de alquileo de bisfenol A y un aducto de óxido de alquileo de bisfenol S.

40 Cuando el componente de poli(alcohol hídrico) contiene un aducto de óxido de alquileo de bisfenol S, el componente de poli(alcohol hídrico) contiene un aducto de óxido de alquileo de bisfenol S a preferentemente un valor de un 2 a un 40 % en moles, y preferentemente de un 5 a un 30 % en moles, con respecto a un 100 % en moles del componente total de poli(alcohol hídrico) (la cantidad total de unidades estructurales procedentes del alcohol que forma la resina de poliéster (A)). Los intervalos preferidos para el número de carbonos y el número de moles de adición de óxido de alquileo para el aducto de óxido de alquileo de bisfenol S son los mismos que para el aducto de óxido de alquileo de bisfenol A.

50 Los ejemplos de componentes de poli(alcohol hídrico) diferentes de los mencionados anteriormente para su uso en combinación incluyen alcoholes dihidricos alifáticos tales como etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, nonanodiol, decanodiol y neopentil glicol; bisfenol A hidrogenado, bisfenol S hidrogenado y sus aductos de óxido de alquileo; alcoholes dihidricos alicíclicos tales como ciclohexanodimetanol; y alcoholes polihídricos 3 o superiores tales como glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol.

55 Cuando el componente de poli(alcohol hídrico) contiene un poli(alcohol hídrico) 3 o superior, el componente de poli(alcohol hídrico) contiene un poli(alcohol hídrico) 3 o superior en una cantidad de preferentemente un 0,3 a un 15 % en moles y más preferentemente de un 3 a un 10 % en moles, basado en la cantidad total del componente de poli(alcohol hídrico). El poli(alcohol hídrico) 3 o superior es preferentemente trimetilolpropano, desde el punto de vista de facilitar el ajuste de la distribución de peso molecular y el punto de transición vítrea de la resina de poliéster amorfa (B).

65 El primer componente de poli(ácido carboxílico) a usar para la producción de la resina de poliéster (A) puede contener uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en poli(ácidos carboxílicos), sus anhídridos de ácidos, y sus ésteres de alquilo inferior de ácido (preferentemente C1-3). El primer componente de

poli(ácido carboxílico) es preferentemente un componente de poli(ácido carboxílico) aromático. En el presente documento, un componente de poli(ácido carboxílico) aromático es un componente que incluye uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en poli(ácidos carboxílicos) aromáticos, sus anhídridos de ácidos, y sus ésteres de alquilo inferior de ácido (preferentemente C1-3). Los poli(ácidos carboxílicos) aromáticos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido naftalendicarboxílico; y poli(ácidos carboxílicos) aromáticos 3 o superiores tales como ácido trimellítico y ácido piromellítico.

El primer componente de poli(ácido carboxílico) también puede contener el producto de reacción de un componente de poli(ácido carboxílico) aromático y un glicol C2-4. El componente de poli(ácido carboxílico) aromático de la presente memoria tiene la misma definición que con anterioridad. Los ejemplos de poli(ácidos carboxílicos) aromáticos incluyen los mismos compuestos que se han mencionado con anterioridad.

Cuando el primer componente de poli(ácido carboxílico) contiene el producto de reacción anteriormente mencionado, el componente de poli(ácido carboxílico) aromático a suministrar a la reacción es preferentemente un componente de ácido dicarboxílico aromático. Un componente de ácido dicarboxílico aromático es un componente que incluye un o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus anhídridos de ácidos, y sus ésteres de alquilo inferior de ácido (preferentemente C1-3). Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos incluyen los mismos compuestos mencionados con anterioridad.

A propósito, los glicoles C2-4 incluyen alquilen glicoles tales como etilen glicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol y butanodiol, y glicoles tales como dietilen glicol. Es más preferible usar alquilen C2-3 glicoles para reactividad satisfactoria, es decir, eficacia de reacción de transesterificación, durante la producción de la resina de poliéster (A).

El producto de reacción entre el componente de ácido dicarboxílico aromático y el alquilen C2-3 glicol puede venir representado por medio de la siguiente fórmula general [I].



(En la fórmula [I], R^1 representa un residuo de alquilen C2-3 glicol (que es un grupo procedente de la retirada de un grupo hidroxilo de un alquilen C2-3 glicol, tal como un hidroxetilo e hidroxipropilo), hidrogeno o un grupo alquilo inferior (preferentemente C1-3), R^2 representa un residuo de ácido dicarboxílico aromático (es decir, un grupo procedente de la retirada de dos grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico aromático, tal como fenileno y naftileno), R^3 representa un grupo alquilen C2-3, R^4 representa hidrógeno o un grupo de monoéster procedente de un componente de ácido dicarboxílico aromático (es decir, un grupo procedente de la retirada de un grupo hidroxilo de un ácido dicarboxílico aromático, o un grupo procedente de la retirada de un grupo alcoxi de un éster de alquilo inferior (preferentemente C1-3) de un ácido dicarboxílico aromático) y n es el número de unidades de repetición y representa un número entero de 1 a 12).

Cuando primer componente de poli(ácido carboxílico) es un componente de poli(ácido carboxílico) aromático, el primer componente de poli(ácido carboxílico) contiene el componente de poli(ácido carboxílico) aromático en una cantidad de preferentemente un 60 % o más, más preferentemente un 70 a un 98 % en moles e incluso más preferentemente un 80 a un 95 % en moles, con respecto a un 100 % en moles del total de primer componente de poli(ácido carboxílico). El primer componente de poli(ácido carboxílico) también puede consistir en un 100 % en moles de un componente de poli(ácido carboxílico) aromático. Si la proporción es menor de un 60 % en moles, el punto de transición vítrea de la resina de poliéster amorfa resultante tiende a ser de 55 °C o menos, lo cual tiende a dar como resultado una resistencia al bloqueo y resistencia offset en caliente insuficientes.

Cuando el primer componente de poli(ácido carboxílico) contiene el producto de reacción de un componente de poli(ácido carboxílico) aromático y un glicol C2-4, el contenido del componente de poli(ácido carboxílico) aromático del primer componente de poli(ácido carboxílico) se calcula mediante adición del número de moles del componente de poli(ácido carboxílico) aromático proporcionado a la reacción para obtener el producto de reacción anteriormente mencionado, al contenido de componente de poli(ácido carboxílico) aromático del primer componente de poli(ácido carboxílico).

Como otros componentes de poli(ácido carboxílico) se pueden usar poli(ácidos carboxílicos) alifáticos de cadena lineal o ramificada tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido 2-etilhexilsuccínico, ácido oleilsuccínico, ácido 2-dodecenil-succínico y tetrapropenilsuccínico; poli(ácidos carboxílicos) alicíclicos tales como ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico y ácido 1,2,3,4,5,6-ciclohexanohexacarboxílico; y anhídridos de estos ácidos y ésteres de alquilo inferiores (preferentemente C1-3) de estos ácidos, en cantidades que no interfieran con el efecto de la invención. Sin embargo, el contenido de dichos otros poli(ácidos carboxílicos) es preferentemente de un 40 % en moles o menos y más preferentemente de un 30 % en moles o menos, con respecto al número total de moles del componente de poli(ácido carboxílico) usado para la producción de la resina de poliéster (A). Si la proporción supera un 40 % en moles, el punto de transición vítrea de la

resina de poliéster amorfa tiende a rebajarse.

5 Cuando el primer componente de poli(ácido carboxílico) contiene un componente de poli(ácido carboxílico) 3 o superior, el primer componente de poli(ácido carboxílico) preferentemente contiene el componente de poli(ácido carboxílico) 3 o superior en un contenido de preferentemente un 0,3 a un 20 % en moles y más preferentemente de un 3 a un 10 % en moles, basado en la cantidad total del primer componente de poli(ácido carboxílico).

10 Desde el punto de vista de resistencia offset en caliente, el componente de poli(ácido carboxílico) 3 o superior es preferentemente un componente de poli(ácido carboxílico) aromático 3 o superior. Como componentes de poli(ácido carboxílico) aromático 3 o superior se prefieren ácido trimellítico, anhídrido trimellítico y ésteres de trimellitato de alquilo.

15 Como se ha explicado anteriormente, el componente de poli(ácido carboxílico) 3 o superior y/o el poli(alcohol hídrico) 3 o superior se usan para la producción de la resina de poliéster (A), pero si los contenidos de los componentes de valencia 3 o superior son menores que los intervalos especificados anteriormente, el aumento del peso molecular será reducido durante la reacción entre la resina de poliéster (A) y el segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a) descrito a continuación, y existirá tendencia a dificultar el control del valor de Mw_B/Mw_A . Por el contrario, si los contenidos se encuentran por encima de los intervalos especificados anteriormente, el aumento del peso molecular será elevado durante la reacción entre la resina de poliéster (A) y el segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a) descrito a continuación, y será difícil controlar el valor de Mw_B/Mw_A , o la viscosidad puede aumentar durante la reacción, impidiendo de este modo la producción. Asimismo, los contenidos dentro de los intervalos especificados permitirán que la resina de poliéster amorfa resultante (B) tenga un peso molecular apropiado entre los puntos de reticulación, y existirá tendencia a permitir la obtención de ambos rendimientos contradictorios de la propiedad de fijación a baja temperatura y resistencia offset en caliente.

25 Para la producción de una resina de poliéster (A) de la presente realización, la relación equivalente ($[OH]:[COOH]$) de los grupos hidroxilo $[OH]$ del componente de poli(alcohol hídrico) y los grupos carboxilo $[COOH]$ del primer componente de poli(ácido carboxílico) es preferentemente de 100:50 a 100:90 y más preferentemente de 100:60 a 100:80. En el presente documento, "grupos carboxilo" hace referencia no solo a $-COOH$ sino también a partes que tienen una estructura de anhídrido de ácido y partes que tienen una estructura de éster de alquilo inferior. La relación de mezcla del componente de poli(alcohol hídrico) y el primer componente de poli(ácido carboxílico) se ajusta para que la relación equivalente de los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo cumpla el intervalo especificado anteriormente.

35 Se puede usar un disolvente para la producción de una resina de poliéster (A) para la presente realización, desde el punto de vista de ajustar la velocidad de reacción durante la reacción entre el componente de poli(alcohol hídrico) y el primer componente de poli(ácido carboxílico). Sin embargo, cuando se lleva a cabo la reacción usando glicol tal como etilen glicol como disolvente, preferentemente no todo se destila sino que de 0,1 a un 20 % en masa, y preferentemente de un 3 a un 15 % en masa, de la cantidad usada se incorpora en la cadena principal de resina de poliéster (A), desde el punto de vista de facilitar el ajuste del valor de hidroxilo y el valor de ácido.

45 Cuando se usa un glicol tal como etilen glicol como disolvente, o cuando se tiene que usar un producto de reacción de un componente de poli(ácido carboxílico) aromático y un glicol C2-4, la relación equivalente $[OH]:[COOH]$ es preferentemente de 100:50 a 100:115 y más preferentemente de 100:60 a 100:100. En el presente documento, $[OH]$ es el valor calculado sin considerar el componente de glicol usado como disolvente, y $[COOH]$ es el valor calculado considerando el producto de reacción entre el componente de poli(ácido carboxílico) aromático y el glicol C2-4.

50 La resina de poliéster (A) se obtiene mezclando el componente de poli(alcohol hídrico) y el primer componente de poli(ácido carboxílico) en una proporción prescrita en presencia de un catalizador, y calentando la mezcla para la reacción de condensación. Normalmente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, en condiciones de temperatura de 130 °C a 280 °C y preferentemente de 150 °C a 270 °C, a presión ordinaria, a presión reducida o bajo presurización, durante preferentemente 5 a 15 horas.

55 El catalizador usado para la producción de la resina de poliéster (A) puede ser un catalizador que sea conocido en la técnica anterior, tal como un catalizador de transesterificación, por ejemplo, trióxido de antimonio, un catalizador de polimerización orgánico basado en estaño tal como óxido de dibutilestaño, un catalizador basado en germanio, un catalizador inorgánico basado en titanio, un catalizador orgánico basado en titanio, un catalizador orgánico basado en cobalto, acetato de cinc, acetato de manganeso y similares, especialmente, con catalizadores basados en germanio, prefiriéndose catalizadores inorgánicos basados en titanio y catalizadores orgánicos basados en titanio.

60 Los catalizadores orgánicos basados en titanio incluyen alcóxido de titanio, oxalato de potasio y titanio, tereftalato de titanio, los catalizadores mencionados en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. de Publicación 2006-243715 (dihidroxi-bis(trietanolamina) de titanio), monohidroxitris(trietanolaminato) de titanio y sus productos de condensación intramolecular, y los catalizadores mencionados en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada N°. Publicación 2007-11307 (tributoxitereftalato de titanio, triisopropoxitereftalato de titanio y diisopropoxitereftalato de titanio).

De acuerdo con la invención, se puede añadir un antioxidante antes o después de la producción de la resina de poliéster (A), con el fin de evitar la coloración o la descomposición térmica. Dichos antioxidantes no están particularmente restringidos, y los ejemplos incluyen antioxidantes basados en fenol con impedimento estérico, antioxidantes basados en fosfito y antioxidantes que contienen azufre.

5 La resina de poliéster (A) obtenida haciendo reaccionar el componente de poli(alcohol hídrico) y el primer componente de poli(ácido carboxílico) tiene un valor de hidroxilo (OHV_A) de 15 a 70 mg KOH/g y preferentemente tiene un valor de hidroxilo de 15 a 50 mg KOH/g, desde el punto de vista de controlar la reacción con el segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a). Si el valor de hidroxilo de la resina de poliéster (A) es menor de 15 mg
10 KOH/g o mayor de 70 mg KOH/g, existirá tendencia a dificultar el control del peso molecular medio expresado en peso de la resina de poliéster amorfa (B) en el intervalo preferido.

15 Preferentemente, la resina de poliéster (A) tiene un valor de ácido (AV_A) de 5 mg de KOH/g o menos, y más preferentemente tiene un valor de ácido de 4 mg de KOH/g o menos, desde el punto de vista de controlar la reacción con el segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a). Si el valor de ácido es menor de 5 mg de KOH/g, la resina de poliéster (A) reaccionará fácilmente consigo misma, y tenderá a dificultar el control del peso molecular y el valor de ácido tras la reacción con el segundo componente (a) de ácido carboxílico.

20 El peso (Mw_A) molecular medio expresado en peso de la resina de poliéster (A) es e 6.000 a 40.000, preferentemente de 8.000 a 40.000, más preferentemente de 9.000 a 38.000, e incluso más preferentemente de 10.000 a 35.000. Si Mw_A es menor de 6.000, $(\text{AV}_B - \text{AV}_A)/\text{AV}_a$ (el grado de modificación) se reduce y la resistencia offset en caliente de la resina de poliéster amorfa (B) tiende a ser menor, y si es mayor de 40.000, la propiedad de fijación a baja temperatura y la propiedad de brillo de la imagen (brillo) tienden a reducirse.

25 Asimismo, el contenido de los componentes de la resina de poliéster (A) con un peso molecular medio expresado en peso de 500 o menos es preferentemente de un 10,0 % en masa o menos, más preferentemente de un 8,0 % en masa o menos e incluso más preferentemente un 6,0 % en masa o menos. Esto facilita el control de la reacción entre la resina de poliéster (A) y el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) y tiende a facilitar la limitación del contenido de los componentes con peso molecular medio expresado en peso de 500 o menos en la resina de
30 poliéster (B) amorfa resultante.

La resina de poliéster (B) de la presente realización se obtiene por medio de reacción entre la resina de poliéster (A) y el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico).

35 El segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) puede contener uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en poli(ácidos carboxílicos), ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos, anhídridos de dichos ácidos, y ésteres alquílicos C1-3 de dichos ácidos.

40 Los ejemplos del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) incluyen los mismos que para el primer componente de poli(ácido carboxílico) para la producción de la resina de poliéster (A). Para una control más sencillo del punto de transición vítrea de la resina de poliéster amorfa obtenida (B), preferentemente el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) contiene un componente de poli(ácido carboxílico) aromático, es decir, uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en poli(ácidos carboxílicos) aromáticos, anhídridos de dichos ácidos y ésteres alquílicos C1-3 de dichos ácidos, y más preferentemente contiene un anhídrido de un poli(ácido
45 carboxílico) aromático.

La relación de mezcla (A) de la resina de poliéster (A) y el segundo componente de poli(ácido carboxílico) (a), usada para la producción de la resina de poliéster amorfa (B) es, en términos de relación en masa, preferentemente de 99,5:0,5 a 90:10 (relación en masa de reacción $[(A)/(a)] = 99,5/0,5$ a 90/10) y más preferentemente de 99:1 a 95:5 (relación en masa de reacción $[(A)/(a)] = 99/1$ a 95/5). Si la relación en masa de reacción $[(A)/(a)]$ es mayor de 99,5/0,5, la relación de OHV_B/AV_B de la resina de poliéster amorfa (B) aumenta, tendiendo a rebajar la resistencia offset en caliente del tóner. Si la relación en masa de reacción $[(A)/(a)]$ es menor de 90/10, la cantidad del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) será mayor y la naturaleza higroscópica del tóner aumentará, rebajando de este modo las propiedades electrostáticas y también provocando la permanencia de más segundo componente (a)
50 de poli(ácido carboxílico), de manera que el punto de transición vítrea tiende a reducirse y la aptitud de almacenamiento tiende a disminuir.

La reacción para la producción de la resina de poliéster amorfa (B) se lleva a cabo en condiciones de temperatura de preferentemente 130 °C a 250 °C y más preferentemente de 170 °C a 230 °C, a presión ordinaria, a presión reducida
60 o bajo presión, y preferentemente durante 30 a 150 minutos. Desde el punto de vista de control de la reacción, preferentemente la reacción se lleva a cabo a presión ordinaria, y si fuese necesario, se puede llevar a cabo en presencia de un ácido monocarboxílico tal como ácido benzóico, ácido salicílico, ácido paraoxibenzóico, ácido toluencarboxílico, ácido acético, ácido propiónico, ácido esteárico y similares, un anhídrido de ácido de los mismos (por ejemplo, anhídrido benzoico) o un éster alquílico inferior (preferentemente C1-3) de los mismos (por ejemplo, benzoato de etilo), y en presencia del catalizador usado para la producción de la resina de poliéster (A). Como alternativa, el producto de reacción para la producción de la resina de poliéster (A) se puede calentar hasta la
65

temperatura de reacción prescrita y se pueden enfriar, y posteriormente se puede añadir el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) y se puede hacer reaccionar.

5 Para esta realización, la resina de poliéster (A) y el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) se hacen reaccionar en condiciones que cumplen las siguientes ecuaciones (1), (2) y (3), para obtener la resina de poliéster amorfa (B) que cumple la siguiente ecuación (4).

$$(AV_B - AV_A) / AV_a = 0,5-0,7$$

10 $Mw_B / Mw_A = 1,1-2,0$

$$OHV_B / AV_B = 1,0-6,0$$

15 $Mw_B / Mn_B = 3,0-15,0$

En las ecuaciones, AV_B , OHV_B , Mw_B y Mn_B representan respectivamente un valor de ácido, un valor de hidroxilo, un peso molecular medio expresado en peso y un peso molecular medio expresado en número de la resina de poliéster amorfa (B), y un AV_A y Mw_A respectivamente representan un valor de ácido y un peso molecular medio expresado en peso de la resina de poliéster (A), en la que AV_a representa un valor teórico de ácido del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico).

El valor AV_a teórico de ácido se calcula usando las siguientes ecuaciones.

$$AV_a = AV_a' \times W_a / (W_A + W_a)$$

25
$$AV_a' = W_a / Mw_a \times \text{valencia} \times 56,1 \times 1000 / W_a$$

En el presente documento, AV_a' representa el valor de ácido del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico), W_a representa el peso del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) proporcionado a la reacción, y W_A representa el peso de la resina de poliéster (A) proporcionada a la reacción.

35 Se puede considerar la relación $(AV_B - AV_A) / AV_a$ de la ecuación (1) como la tasa del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) que no ha reaccionado, y la ecuación (1) indica que de un 50 % a un 70 % de los grupos carboxilo entre los grupos carboxilo del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) no han reaccionado. En el presente documento, "grupos carboxilo" se refiere no solo a -COOH sino también a las partes que tienen una estructura de anhídrido y partes que tienen una estructura de éster de alquilo inferior. Si la tasa de segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) que no ha reaccionado es menor de un 50 %, el transcurso de la reacción de reticulación tiende a aumentar de forma excesiva la viscoelasticidad de la resina y a rebajar la propiedad de fijación a baja temperatura y el brillo. Si la tasa del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) que no ha reaccionado es mayor de un 70 %, el número pequeño de secciones reticuladas rebaja la resistencia offset en caliente y la aptitud de almacenamiento, y la mayor cantidad de componente (a) de poli(ácido carboxílico) que no ha reaccionado provoca el sangrado del tóner sobre las superficies de partícula, lo cual tiende a dar como resultado una menor resistencia al bloqueo. Si la tasa del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) que no ha reaccionado es de un 50 % a un 70 %, en lugar de la formación de una estructura reticulada superior se formarán una estructura con reticulación ligera parcial, o una estructura ramificada. Por tanto, es posible obtener una parte insoluble en tetrahidrofurano de un 0,5 % en masa o menos en la resina (B) de poliéster amorfa, y un polímero que tiene grupos carboxilo sobre la cadena principal del poliéster, o se puede obtener un polímero con muchos grupos carboxilo, por molécula polimérica, lo que tiende a dar como resultado una aptitud satisfactoria de formación de emulsión. Preferentemente, el valor de $(AV_B - AV_A) / AV_a$ es de 0,55 a 0,67.

50 Se puede considerar que la relación Mw_B / Mw_A de la ecuación (2) es el grado de extensión molecular entre antes y después de la reacción, y representa hasta qué punto el peso molecular medio expresado en peso aumenta a través de la reacción de la resina de poliéster (A) con el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico). Si Mw_B / Mw_A es menor de 1,1, la resistencia offset en caliente y la aptitud de almacenamiento tienden a reducirse, y si es mayor de 2,0, la propiedad de fijación a baja temperatura y la propiedad de brillo de la imagen (brillo) tiende a reducirse. Preferentemente, el valor de Mw_B / Mw_A es de 1,2 a 1,6.

60 La relación OHV_B / AV_B en la ecuación (3) es la relación del valor de hidroxilo y el valor de ácido de la resina (B) de poliéster amorfa obtenida, y un método específico para cumplir la condición de la ecuación (3) puede ser el ajuste apropiado de la proporción de mezcla y la tasa del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) que no ha reaccionado, basado en el peso molecular medio expresado en peso (Mw_A) y el valor de ácido (AV_A) de la resina de poliéster (A). Si el valor de OHV_B / AV_B es menor de 1,0, la propiedad de flujo de tóner es pobre y la aptitud de

almacenamiento (resistencia al bloqueo) reducida, mientras que si es mayor de 6,0, la aptitud de dispersión del pigmento es pobre tras la producción del tóner, y las propiedades de color (reproducibilidad del color y la cromaticidad) o la propiedad de brillo de la imagen (brillo) tienden a reducirse.

- 5 Si las ecuaciones (1), (2) y (3) se cumplen en la reacción entre la resina de poliéster (A) y el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico), es posible obtener una resina (B) de poliéster amorfa que puede dar lugar a un tóner que tiene excelentes propiedades de fijación a baja temperatura, propiedades de brillo de la imagen (brillo), resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento. Asimismo, cuando se produce un tóner químico por medio de un método de emulsionado-agregación o similar, es más fácil formar partículas finas por medio del cumplimiento de las ecuaciones (1) y (2).

- 15 Además, por medio de la resina (B) de poliéster amorfa que cumple las ecuaciones (3) y (4), se puede obtener un tóner con excelentes propiedades de fijación a baja temperatura, resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento. Si el valor de Mw_B/Mn_B es menor de 3,0, la reducción de la viscosidad del tóner con fijación a temperatura elevada se vuelve notable y se reduce la resistencia offset en caliente, y si es mayor de 15,0, la distribución de peso molecular será demasiado amplia y resultará difícil obtener una superficie de imagen fijada suave, lo que tiende a rebajar la propiedad de brillo de la imagen (brillo).

- 20 Como se ha mencionado anteriormente, controlando la reacción entre la resina de poliéster (A) y el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) de forma que se cumplan las ecuaciones (1) a (4), para producir el poliéster amorfo (B), es posible obtener un tóner para el desarrollo de una imagen electrostática que tenga tanto excelentes propiedades de fijación a baja temperatura, como resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento (resistencia al bloqueo) y que tenga excelente propiedad de brillo de imagen (brillo).

- 25 El peso molecular medio expresado en peso Mw_B de la resina (B) de poliéster amorfa de la presente realización es preferentemente de 8.000 a 50.000 y más preferentemente de 10.000 a 50.000. Si el peso molecular medio expresado en peso (Mw_B) es menor de 8.000, la resistencia offset en caliente o la aptitud de almacenamiento tienden a ser insuficientes, y si supera 50.000, esto puede conducir a una propiedad menor de fijación a baja temperatura o a un menor brillo.

- 30 Asimismo, el peso molecular entre los puntos de reticulación M_c determinados por la medición de dispersión de temperatura para la viscoelasticidad dinámica de la resina (B) de poliéster amorfa es preferentemente de $1,0 \times 10^5$ a $1,0 \times 10^8$, más preferentemente de $3,0 \times 10^5$ a $8,0 \times 10^7$ e incluso más preferentemente de $5,0 \times 10^5$ a $4,0 \times 10^7$. Si el peso molecular entre los puntos de reticulación es menor de $1,0 \times 10^5$, la rigidez de la resina (B) de poliéster amorfa aumenta y la propiedad de fijación a baja temperatura o la propiedad de brillo de la imagen tiende a reducirse. Si el peso molecular entre los puntos de reticulación es mayor de $1,0 \times 10^8$, la rigidez tiende a disminuir y la propiedad de fijación a baja temperatura y la propiedad de brillo de la imagen serán satisfactorias, pero la resistencia offset en caliente y la intensidad de imagen tienden a reducirse.

- 40 Asimismo, preferentemente la resina (B) de poliéster amorfa tiene un contenido de un 5,0 % en masa o menos para los componentes con un peso molecular medio expresado en peso de hasta 500. Un contenido grande de los componentes con un peso molecular medio expresado en peso de hasta 500 (poli(oligómeros de éster)) tiene como resultado más sangrado de esos componentes en la superficie de partícula de tóner, lo que tiende a evitar la mejora suficiente de la resistencia al bloqueo. Dichos componentes se pueden reducir mediante el control de las condiciones de producción para la resina de poliéster (A), tal como aumento de la temperatura de reacción, reducción de la presión o alargamiento del tiempo de reacción.

- 50 También se pueden usar dos o más tipos de la resina (B) de poliéster amorfa con diferentes pesos moleculares medios expresados en peso en forma de mezcla. Cuando se mezclan dos o más tipos diferentes, la combinación preferida es una resina (B-1) de poliéster amorfa con un peso molecular medio expresado en peso de 8.000 a 25.000 y una resina (B-2) de poliéster amorfa con un peso molecular medio expresado en peso de 25.000 a 50.000. La relación de mezcla de la resina (B-1) de poliéster amorfa y la resina (B-2) de poliéster amorfa es, en términos de relación en masa, preferentemente de 95:5 a 5:95, más preferentemente de 90:10 a 40:60 e incluso más preferentemente de 80:20 a 50:50. Si la relación de mezcla está dentro del intervalo de 95:5 a 5:95, es posible obtener un tóner que sea incluso más superior en términos de propiedad de fijación a baja temperatura y propiedad de brillo de imagen (brillo), así como que tenga una resistencia offset en caliente y aptitud de almacenamiento satisfactorias.

- 60 El valor de ácido de la resina (B) de poliéster amorfa es preferentemente de 4 a 25 mg de KOH/g, más preferentemente de 5 a 15 mg de KOH/g e incluso más preferentemente de 5 a 13 mg de KOH/g. Si el valor de ácido es menor de 4 mg de KOH/g, se reduce la repulsión iónica entre las partículas debido a la carga eléctrica de la superficie del tóner, y pueden surgir problemas más fácilmente tales como coalescencia o agregación del tóner, cuando se expone a condiciones de alta temperatura durante períodos prolongados, tales como durante el almacenamiento, mientras que la aptitud de almacenamiento también tiende a verse reducida. Si el valor de ácido es mayor que 25 mg de KOH/g, por otra parte, la naturaleza higroscópica debida a los grupos iónicos funcionales aumenta y la resistencia al bloque se puede reducir de forma potencial, aunque la estabilidad ambiental del tóner (es

decir, la estabilidad de las propiedades electrostáticas con variación de temperatura o humedad) se reduzca, lo cual conduce potencialmente a una menor calidad de imagen provocada por una pobre formación de imágenes. Si el valor de ácido está dentro del intervalo de 4 a 25 mg de KOH/g, tiende a ser más fácil controlar el diámetro de partícula, en el caso de tóner químico preparado por medio de emulsión y reagregación de la resina.

5 El valor de hidroxilo de la resina (B) de poliéster amorfa es preferentemente de 10 a 60 mg de KOH/g y más preferentemente de 10 a 40 mg de KOH/g. Si el valor de hidroxilo es menor de 10 mg de KOH/g, la propiedad electrostática del tóner tiende a verse reducida, y específicamente la propiedad creciente de acumulación de carga electrostática del tóner tiende a ser pobre, aunque sea mayor de 60 mg de KOH/g, la naturaleza higroscópica del tóner aumenta hasta un extremo, lo que tiende a reducir la propiedad electrostática del tóner, y específicamente tiende a afectar negativamente a la retención electrostática del tóner.

15 El punto de transición vítrea de la resina (B) de poliéster amorfa es preferentemente de 55 °C a 75 °C. Si el punto de transición vítrea está por debajo de 55 °C, la aptitud de almacenamiento es insuficiente, y si está por encima de 75 °C la propiedad de fijación a baja temperatura y la propiedad de brillo de la imagen (brillo) tiende a reducirse.

20 La resina (B) de poliéster amorfa preferentemente tiene una temperatura de 95 °C a 125 °C, cuando la viscosidad en masa fundida es de 10.000 Pa·s. Dentro de este intervalo de temperatura, la propiedad de fijación a baja temperatura y la resistencia offset en caliente serán más satisfactorias. Más específicamente, cuando esta temperatura es menor de 95 °C, la viscosidad de la resina de aglutinante es demasiado baja durante la fijación, tiene lugar el sangrado de la imagen de manera más fácil debido a la excesiva penetración en el medio de impresión, y la resistencia offset tiende a reducirse. Por otro lado, cuando la temperatura es más elevada de 125 °C, la viscosidad de la resina de aglutinante se vuelve demasiado elevada durante la fijación a baja temperatura, aparecen defectos de fijación de forma más fácil, y la propiedad de fijación a baja temperatura tiende a reducirse.

25 La resina (B) de poliéster amorfa preferentemente tiene una $\tan\delta$ de pérdida dieléctrica de entre 0,0015 y 0,0060 a una frecuencia de aplicación de 1 kHz, en condiciones de 25 °C de temperatura, 65 % de HR. Si el valor de $\tan\delta$ de pérdida dieléctrica está dentro de este intervalo, las propiedades electrostáticas resultarán apropiada cuando se usa la resina como resina de aglutinante para tóner, y existirá tendencia a menos problemas tales como falta de formación de la imagen debido a deficiencia de carga, fusión de la resina debido a un exceso de carga, y formación de puntos del rodillo fotosensible.

30 La resina (B) de poliéster amorfa producida de esta manera se puede usar directamente, o se puede combinar una resina amorfa tal como poliestireno conocido convencionalmente, polímero basado en estireno/butadieno, polímero basado en estireno/acrílico, poliéster y similar, o una resina de poliéster cristalina, para su uso como resina de aglutinante para tóner. Las resinas amorfas anteriormente mencionadas pueden estar modificadas con uretano, urea o epoxi. De acuerdo con la invención, es posible proporcionar una resina de aglutinante para tóner, que comprenda una resina (B) de poliéster amorfa de acuerdo con la presente realización. La resina de aglutinante para tóner se pueden usar de forma apropiada para el desarrollo de imagen de carga electrostática.

35 Las resinas de poliéster cristalinas que se pueden usar en combinación con la resina (B) de poliéster amorfa incluyen resinas producidas por medio de la reacción entre al menos un tipo de ácido dicarboxílico seleccionado entre ácidos dicarboxílicos alifáticos C4-12 (preferentemente C8-12) y al menos un tipo de diol seleccionado entre dioles alifáticos C2-12 (preferentemente C8-12). Dichas resinas de poliéster cristalinas más preferentemente tienen puntos de fusión de 65 °C a 75 °C, tal y como se mide por medio de DSC.

40 No existen restricciones particulares sobre los componentes diferentes de la resina de aglutinante de tóner que comprenden la resina de aglutinante para tóner de la invención, que se pueden seleccionar de forma apropiada de acuerdo con la finalidad, y los ejemplos incluyen componentes convencionalmente conocidos que incluyen agentes colorantes tales como pigmentos, partículas inorgánicas finas, partículas orgánicas finas, controladores de carga y agentes de liberación.

45 Asimismo, se puede obtener una dispersión de resina de aglutinante para tóner por medio de dispersión o emulsión de la resina de poliéster amorfa de la presente realización en un medio acuoso. El medio acuoso puede ser agua, o un disolvente mixto que comprenda agua y un disolvente que sea miscible con agua (por ejemplo, un alcohol inferior C1-4 o glicol, o una cetona tal como etil metil cetona y acetona). Los ejemplos del método de dispersión o emulsión incluyen métodos que emplean un dispersador de tipo medio (molino de perlas) o un dispersador de alta presión (homogeneizador o dispositivo de ultimización) y métodos de emulsión de fase inversa en los que se añade agua a una disolución de la resina (B) de poliéster amorfa disuelta en un disolvente orgánico, para la reversión de fase desde una fase oleosa hasta una fase acuosa.

50 Cuando se tiene que usar la resina de poliéster amorfa de la invención como resina de aglutinante para la producción de tóner, se puede emplear un tóner químico obtenido por medio del método conocido en la técnica anterior tal como un método de pulverización-amasado, un método de secado por pulverización y un método de agregación-emulsión, y los componentes usados para la producción del tóner pueden ser componentes conocidos en la técnica anterior. Se prefiere un método de agregación-emulsión para reducir el diámetro de

partícula fina del tóner y controlar la distribución de diámetro de partícula. La resina (B) de poliéster amorfa de la invención resulta apropiada para una dispersión de resina de aglutinante para tóner, como se ha explicado anteriormente, y puede usarse de forma satisfactoria en un método de agregación-emulsionado.

5 Ejemplos

A continuación, se describe la invención con mayor detalle por medio de los ejemplos, con la comprensión de que la invención no se encuentra limitada a los mismos.

10 (Método de Evaluación)

Las evaluaciones de los ejemplos se llevaron a cabo por medio de los siguientes métodos.

(1) Valor de hidroxilo

15 El valor de hidroxilo de la resina de poliéster se midió por medio del Método B de ftalación de JIS K 1557-1 (2007).

(2) Valor de ácido

20 El valor de ácido de la resina de poliéster se midió de acuerdo con al método de valoración de neutralización de JIS K 0070(1992) 3.1, usando una disolución acuosa de hidróxido de sodio de 0,1 mol/l como agente de valoración de medición y usando un disolvente mixto de tetrahidrofurano:agua = 10:1 (relación en volumen) como disolvente de medición, y disolviendo 3 g de muestra en 60 ml de disolvente mixto.

25 (3) Peso molecular medio

El peso molecular medio expresado en peso, el peso molecular medio expresado en número y la distribución de peso molecular de la resina de poliéster se midieron por medio de los siguientes métodos. Específicamente, se añadieron 5 ml de tetrahidrofurano y se mezclaron con 2 mg de resina de poliéster, y se obtuvieron el peso Mw molecular medio expresado en peso, el peso Mn medio expresado en número y la distribución Mw/Mn de peso molecular de la parte solubilizada en tetrahidrofurano por medio de GPC, basado en la conversión de poliestireno. Se dibujó la curva de calibración usando una muestra de referencia de poliestireno (GL Sciences Inc.). Asimismo, se calculó el porcentaje (%) de los componentes de la resina de poliéster con peso molecular medio expresado en peso Mw de hasta 500 por medio de la relación de área ($Mw_{500}/Mw_{total} \times 100$) del área Mw_{500} encerrada por el pico de detección para la resina de poliéster de peso molecular medio expresado en peso de hasta 500 y la línea base, con respecto al área Mw_{total} encerrada por el pico de detección para la resina de poliéster total y la línea base.

<Aparato de medición>

40 HLC-8220GPC (Tosoh Corp.)

<Detector>

Detector RI <Condiciones de medición>

45 Fase Móvil: Tetrahidrofurano
 Columna: Dos columnas Tsk-gel Super HZ2000 y una columna Tsk-gel Super HZ4000, conectadas en serie.
 Temperatura del inyector de muestra y columna: 40°C
 Temperatura del detector RI: 35°C
 50 Cantidad de inyección de muestra: 5 µl
 Caudal: 0,25 ml/min
 Tiempo de medición: 40 minutos

55 (4) Punto de transición vítrea

Se midió el punto de transición vítrea de la resina de poliéster de acuerdo con JIS K7121 (1987) 9,3 (3). Se usó una calorímetro de barrido diferencial DSC-6220 (producto de SII NanoTechnology Inc.) como aparato de medición, y se llevó a cabo la medición en las siguientes condiciones. En un gráfico de los datos de medición que representa el flujo térmico en las ordenadas y la temperatura de medición en abscisas, se define el punto de transición vítrea como la temperatura en la intersección entre una línea recta que se extiende la línea base del extremo de baja temperatura hacia el extremo de alta temperatura, y la línea tangente en el punto en el que la pendiente de la curva es máxima en la parte en la que la transición vítrea varía por etapas.

<Condiciones de medición>

65 Tasa de elevación de temperatura y disminución de temperatura: 10 °C/min programa de elevación de temperatura:

Aumento de temperatura desde temperatura ambiente hasta 150 °C, seguido de mantenimiento a 150 °C durante 1 minuto. Esto fue seguido de una disminución de temperatura hasta 0 °C, manteniendo a 0 °C durante 1 minuto y posterior aumento de temperatura hasta 150 °C.

- 5 Atmósfera: Corriente de nitrógeno (50 ml/min)
 Célula: Aluminio sellado
 Peso de la muestra: 5 mg

(5) Temperatura para la viscosidad en masa fundida de 10.000 Pa·s

- 10 Usando un dispositivo de ensayo de flujo elevado CFT-500 (producto de Shimadzu Corp.), Se colocó 1,0 g de resina de poliéster amorfa en un cilindro equipado con una boquilla (longitud: 1,0 mm, diámetro: ϕ 0,5 mm) y se mantuvo a 90 °C durante 5 minutos, después de lo cual se aplicó una carga de 25 kg con un émbolo al tiempo que se elevaba la temperatura a 3°C/min y midiendo la viscosidad en masa fundida, y se registró la temperatura a la cual la viscosidad en masa fundida fue de 10.000 Pa·s.

(6) Distribución de diámetro de partícula

- 20 Se midieron el diámetro (D50v) de partícula medio en volumen y el índice (GSDv) de distribución diámetro de partícula en volumen de las partículas de resina y la dispersión de resina de poliéster amorfa, de la siguiente manera usando un analizador de distribución de diámetro de partícula de difracción de láser (LA-920, producto de Horiba, Ltd.). Se introdujo la muestra en estado dispersado en una célula a una concentración apropiada, y después de esperar 2 minutos cuando la concentración de la célula se estabilizó, se midió el diámetro medio de partícula. Se acumuló el diámetro de partícula medio en volumen para cada canal obtenido en orden desde los valores más pequeños de diámetro de partícula medio en volumen, y se registró el diámetro de partícula con un volumen acumulado de un 50 % como el diámetro (D50v) de partícula medio en volumen. Asimismo, representando el diámetro de partícula con un volumen acumulado de un 16 % como D16v y el diámetro de partícula con un volumen acumulado de un 84 % como D84v, se registró el valor de D84v/D16v como el índice (GSDv) de distribución de diámetro de partícula en volumen.

(7) Peso molecular entre puntos de reticulación (Mc)

- 35 Se usó un aparato reómetro ARES de medición de viscoelasticidad (producto de TA Instruments, Japón) para medir el módulo G' elástico de almacenamiento de la resina de poliéster a una temperatura T, en las siguientes condiciones de medición. Se midió el módulo G' elástico de almacenamiento fijando la muestra entre placas paralelas, aplicando una tensión de giro de oscilación recíproca a una frecuencia de oscilación de 6,28 rad/s desde un lado, y detectando la tensión en el otro lado frente a esta tensión. Se aumentó la temperatura de forma gradual desde temperatura ambiente en este estado, y se midió la dependencia de la temperatura que mostró la viscoelasticidad.

<Condiciones de medición>

- 45 Frecuencia de Oscilación: 6,28 rad/s
 Temperatura de Medición: de 0°C a 200°C.
 Placas paralelas: ϕ 15 mm
 CAP de Medición: 1,0 mm
 Tensión: Autovariante desde 0,1 %
 Tasa de elevación de temperatura: 3°C/min

- 50 Posteriormente se calculó el peso molecular entre los puntos de reticulación Mc en base a la siguiente ecuación.

$$Mc = dRT/G'$$

- 55 (En este caso, d representa la densidad de resina (g/cm^3), R representa la constantes de los gases, T representa la temperatura central para la región plana de caucho, y G' representa el módulo (Pa) elástico de almacenamiento en la temperatura central T de la región plana de caucho).

- Producción de la resina de poliéster (A) -

60 [Ejemplo de Producción 1]

- 65 A un reactor que se había secado a conciencia de antemano, se añadieron 35 partes en moles de un aducto de bisfenol A de óxido de etileno de 2,2 moles, 65 partes en moles de un aducto de bisfenol A de oxido de propileno de 2,3 moles, 84 partes en moles de etilen glicol, 42 partes en moles de ácido tereftálico, 42 partes en moles de tereftalato de dimetilo, 8 partes en moles de anhídrido tetrapropenilsuccínico y 4 partes en moles de anhídrido

trimellítico, y se calentó la mezcla a 180 °C al tiempo que se agitaba con aireación de nitrógeno. Como catalizador usado, se añadieron 0,05 partes en moles de n-tetrabutoxititanio, y se elevó la temperatura hasta 250 °C. A continuación, se redujo la presión hasta que la presión en el interior del reactor finalmente alcanzó 2 kPa o menos, y se llevó a cabo la reacción de policondensación a 250 °C hasta el peso molecular medio expresado en peso prescrito, para obtener la resina de poliéster (A-1).

[Ejemplos de Producción 2 a 9 y Ejemplos 1 a 3 de Producción Comparativos]

Se obtuvieron las resinas de poliéster (A-2) a (A-9) y (C-1) a (C-3) de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, exceptuando el cambio de los materiales de partida y la composición (relación molar) como se muestra en la Tabla 1. En la Tabla 1, EO y PO son óxido de etileno y óxido de propileno, respectivamente.

Se generó el producto de reacción DMT EG listado en la Tabla 1 de la siguiente manera. A un reactor pre-seco, se añadieron 100 partes en moles de tereftalato de dimetilo, 220 partes en moles de etilen glicol, y como catalizador, 0,004 partes en moles de acetato de cinc, y se elevó la temperatura bajo aireación de nitrógeno al tiempo que se agitaba para lograr una disolución uniforme. A continuación, se elevó lentamente la temperatura de la disolución hasta 170 °C para obtener el producto de reacción DMT EG. Se midió la concentración del residuo de ácido tereftálico en 1 g del producto de reacción DMT EG (mol/g) con un Espectrofotómetro Automático Modelo U-3410 (producto de Hitachi, Ltd.) y se calculó que el peso molecular medio del producto de reacción DMT EG fue de 250. Asimismo, se midió que el contenido de residuo de ácido tereftálico en 1 g de producto de reacción DMT EG por medio de UV (absorbancia) era de 0,004 moles. A propósito, los valores numéricos listados en la fila producto de reacción DMT EG de la Tabla 1 representan los contenidos (partes en moles) de residuo de ácido tereftálico en el producto de reacción DMT EG añadido. En el Ejemplo de Producción 5, se añadió el producto de reacción DMT EG de forma que el contenido del residuo de ácido tereftálico (partes en moles) fuese el valor mostrado en la Tabla 1.

Las propiedades físicas de la resina de poliéster (A) obtenida en cada ejemplo de producción se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ej. Prod. 1	Ej. Prod. 2	Ej. Prod. 3	Ej. Prod. 4	Ej. Prod. 5	Ej. Prod. 6	Ej. Prod. 7	Ej. Prod. 8	Ej. Prod. 9	Comp. Ej. Prod. 1	Comp. Ej. Prod. 2	Comp. Ej. Prod. 3
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	C-1	C-2	C-3
Aducto molar de Bisfenol A PO2,3	65	65	65	65	65	65	65	60	65	65	65	65
Aducto molar de Bisfenol AEO2,2	35	35	35	35	35	35	10	33	35	35	35	35
Aducto molar de Bisfenol S E2,0 molar	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-
Etilen glicol (EG)	84	80	72	15	-	60	60	90	68	84	66	-
Trimetilpropano	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
Ácido tereftálico	42	40	36	75	-	30	30	45	32	42	33	67
Tereftalato de dimetilo (DMT)	42	40	36	-	-	42	42	45	32	42	33	-
producto de reacción DMT EG	-	-	-	-	84	-	-	-	-	-	-	-
Anhidrido tetrapropenilsuccinico	8	4	15	5	8	5	5	8	8	4	15	8
Anhidrido ftálico	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	15
Anhidrido succinico	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-
Anhidrido trimelítico	4	3	8	4	4	4	4	-	17	3	13	10
n-Tetrabutotitanio	0,05	0,05	0,05	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-
Óxido de dibutilestaño	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Peso molecular medio expresado en peso MwA	17400	6900	35800	16100	17900	17700	17000	16800	17100	5800	45400	21000
Valor de hidroxilo OHVA (mg de KOH/g)	31	45	23	32	28	29	30	30	30	55	14	14
Valor de ácido AVA (mg de KOH/g)	1,6	2,9	2,9	3,8	1,2	3,0	2,8	2,9	3,1	2,8	0,7	18
Punto de transición vítrea (° C)	61	53	57	60	61	58	60	55	60	51	64	61

(Producción de resina (B) de poliéster amorfa)

[Ejemplo 1]

- 5 Tras añadir 98,6 partes en masa de resina de poliéster (A-1) a un reactor pre-seco a conciencia, se calentó hasta 200 °C y se añadieron de forma adicional 1,4 partes en masa de anhídrido trimellítico para reacción a presión ordinaria hasta el valor de ácido prescrito, para obtener una resina (B-1) de poliéster amorfa. El peso molecular entre los puntos de reticulación de la resina (B-1) de poliéster amorfa fue de $1,2 \times 10^7$.
- 10 [Ejemplos 2 a 9 y Ejemplos Comparativos 1 a 6]. Se obtuvieron las resinas de poliéster amorfas (B-2) a (B-9) y (D-1) a (D-6) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando el cambio de los materiales de partida, composición (relación en masa) y condiciones de polimerización como se muestra en la Tabla 2 y en la Tabla 3.
- 15 Las Tablas 2 y 3 muestran las propiedades físicas de las resinas de poliéster amorfas obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	
Resina de poliéster	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	
	98,6	-	-	-	-	-	-	-	97,4	
	-	98,6	-	-	-	-	-	-	-	
	-	-	97,9	-	-	-	-	-	-	
	-	-	-	98,6	-	-	-	-	-	
	-	-	-	-	98,6	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	98,6	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	98,6	-	-	
Resina de poliéster amorfia	1,4	1,4	2,1	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	-	
	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	
	17400	6900	35800	16100	17900	17700	17000	16800	17400	
	Peso molecular medio expresado en peso Mw_A	8400	48000	19800	23100	22600	21900	20900	20200	
	Peso molecular medio expresado en peso Mw_B	3100	2700	4500	2600	3200	3000	2900	2900	
	Peso molecular medio expresado en número Mn_B	28	34	15	29	27	25	26	28	
	Valor de hidroxilo OHV_B	9	10	15	11	8	10	10	10	
	Valor de ácido AV_B	63	56	60	62	63	61	62	57	
(AV _B - AV _A) / AV _a (grado de modificación)	Punto de transición vítrea	2,9	3,3	2,8	2,7	2,8	2,8	2,7	3,7	
	Porcentaje de componentes de $Mw < 500$ (%)	106	97	106	105	107	105	107	103	
	Temperatura a la viscosidad en masa fundida de 10.000 Pa·s	0,60	0,58	0,67	0,59	0,57	0,59	0,60	0,57	
	MW_B / MW_A (grado de extensión molecular)	1,32	1,22	1,34	1,23	1,29	1,28	1,29	1,24	
	OHV_B / AV_B	3,11	3,40	1,00	2,64	3,38	2,50	2,60	2,80	
	Mw_B / Mn_B	7,42	3,11	10,67	7,62	7,22	7,53	7,55	7,21	
	Peso molecular entre puntos de reticulación	$1,2 \times 10^7$	$7,2 \times 10^7$	$5,2 \times 10^5$	$2,8 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	$2,1 \times 10^7$	$4,8 \times 10^7$

[Tabla 3]

		Comp. Ej. 1	Comp. Ej. 2	Comp. Ej. 3	Comp. Ej. 4	Comp. Ej. 5	Comp. Ej. 6
		D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6
Resina de poliéster	A-1	98,0	99,6	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	98,6	-
	C-1	-	-	98,1	-	-	-
	C-2	-	-	-	97,3	-	-
	C-3	-	-	-	-	-	97,7
Anhídrido trimellítico		2,0	0,4	1,9	2,7	1,4	1,4
Resina de poliéster	Peso molecular medio expresado en peso Mw_A	17400	17400	5800	45400	17100	21000
Resina de poliéster amorfa	Peso molecular medio expresado en peso Mw_B	47800	19300	7800	61200	36200	45000
	Peso molecular medio expresado en número Mn_B	3300	3000	2500	3500	2400	3200
	Valor de hidroxilo OHV_B	12	29	35	9	26	4
	Valor de ácido AV_B	10	3	10	15	9	26
	Punto de transición vítrea	67	61	57	76	65	71
	Porcentaje de componentes de $Mw \leq 500$ (%)	2,5	3,0	4,2	2,3	2,5	2,3
	Temperatura a la viscosidad en masa fundida de 10.000 Pa·s	129	104	94	127	124	126
$(AV_B - AV_A) / AV_A$ (grado de modificación)		0,46	0,50	0,43	0,61	0,52	0,62
Mw_B / Mw_A (grado de extensión molecular)		2,75	1,11	1,34	1,35	2,12	2,14
OHV_B / AV_B		1,20	9,06	3,50	0,60	2,89	0,16
Mw_B / Mn_B		14,48	6,43	3,12	17,49	15,08	14,06
Peso molecular entre puntos de reticulación		$2,2 \times 10^5$	$4,6 \times 10^7$	$8,2 \times 10^7$	$8,4 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$	$4,4 \times 10^4$

(Producción de tóner)

5 - Producción de resina de poliéster cristalina -

A un reactor pre-seco a conciencia se añadieron 110 partes en moles de 1,9-nonadiol y 100 partes de ácido 1,10-dodecanodicarboxílico, y se calentó la mezcla a 150 °C al tiempo que se agitaba bajo aireación de nitrógeno. Como catalizador, se añadieron 0,05 partes en moles de n-tetrabutoxititanio y se elevó la temperatura hasta 210 °C. A continuación, se redujo la presión hasta que la presión del interior del reactor finalmente alcanzó 2 kPa o menos, y se llevó a cabo la reacción de policondensación a 210 °C durante 2,5 horas para obtener una resina de poliéster cristalina. El peso molecular medio expresado en peso de acuerdo con GPC fue de 10.300 y el valor de ácido fue de 8,6 mg de KOH/g. Se midió el punto de fusión usando un calorímetro de barrido diferencial DSC-6220 (producto de SII Nano Technology Inc.) y fue de 68 °C.

15 - Preparación de dispersión de resina de poliéster amorfa -

Tras añadir 56 partes en masa de resina de poliéster amorfa (B-1), se añadieron 35 partes en masa de etil metil cetona y 9 partes en masa de alcohol 2-propílico en un matraz de tres bocas, se agitó la mezcla con un motor tres en uno para disolver la resina, y posteriormente se añadieron 26 partes en masa de una disolución acuosa de amoníaco de 5 % en masa. Asimismo, se añadieron lentamente 94 partes en masa de agua sometida a intercambio iónico para emulsionado de fase inversa, y posteriormente se retiró el disolvente. A continuación, se añadió agua sometida a intercambio iónico para ajustar la concentración de sólidos hasta un 30 % en masa, para obtener una dispersión (LB-1) de resina de poliéster amorfa. El diámetro (D50v) de partícula medio en volumen de las partículas de resina en la dispersión fue de 152 nm, y el índice (GSDv) de distribución de parámetro de partícula en volumen fue de 1,17.

Asimismo, las dispersiones de resina de poliéster amorfa (LB-2) a (LB-9), (LC-3) y (LD-1) a (LD-6) se obtuvieron de la misma forma que la dispersión (LB-1) de resina de poliéster amorfa, exceptuando el uso de las resinas (B-2) a (B-9), (C-3) y (D-1) a (D-6) de poliéster amorfas, respectivamente, en lugar de la resina (B-1) de poliéster amorfa.

5 - Preparación de la dispersión de resina de poliéster cristalina -

Tras añadir 56 partes en masa de la resina de poliéster cristalina obtenida, se añadieron 35 partes en masa de etil metil cetona y 9 partes en masa de alcohol 2-propílico en un matraz de tres bocas, se agitó la mezcla con un motor tres en uno para disolver la resina, y posteriormente se añadieron 26 partes en masa de una disolución acuosa de amoníaco de 5 % en masa. Asimismo, se añadieron lentamente 94 partes en masa de agua sometida a intercambio iónico para emulsiónado de fase inversa, y posteriormente se retiró el disolvente. A continuación, se añadió agua sometida a intercambio iónico para ajustar la concentración de sólidos hasta un 30 % en masa, para obtener una dispersión de resina de poliéster cristalina. El diámetro (D50v) de partícula medio en volumen de las partículas de resina en la dispersión fue de 213 nm, y el índice (GSDv) de distribución de parámetro de partícula en volumen fue de 1,21.

- Preparación de la dispersión de agente de coloreado -

Cuatro agentes diferentes de coloreado (negro de carbono, C.I. Pigmento Azul 15:3, C.I. Pigmento Amarillo 12, C.I. Pigmento Rojo 48:1) se mezclaron respectivamente con un tensioactivo aniónico (NEOGEN RK, producto de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), agua sometida a intercambio iónico y perlas de vidrio de 1 mm de diámetro, y tras agitar durante 10 horas al tiempo que se mantenía la temperatura ordinaria, se separaron las perlas de vidrio con una malla de nailon para obtener cuatro dispersiones diferentes de agente de coloreado.

25 - Preparación de dispersión de agente de liberación -

Tras mezclar un agente de liberación (cera de parafina (HNP-9, producto de Nippon Serio Co., Ltd.)), un tensioactivo aniónico (NEOGEN RK, producto de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) y agua sometida a intercambio iónico y fundir la mezcla en caliente a 110 °C, se usó un homogeneizador (nombre comercial: Homogenizer, de Gaulin) para el tratamiento de la dispersión del agente de liberación (presión: 30 MPa) para obtener una dispersión de agente de liberación.

[Ejemplos 10 a 19 y Ejemplos Comparativos 7 a 13]

35 - Producción de tóner -

En un recipiente de acero inoxidable redondo se añadieron y mezclaron 450 partes en masa de dispersión de resina de poliéster amorfa (LB-1), 50 partes en masa de dispersión de resina de poliéster cristalina, 20 partes en masa de dispersión de agente de coloreado y 70 partes en masa de dispersión de agente de liberación. A continuación, se añadieron 1,5 partes en masa de una disolución acuosa al 10 % en masa de poli(cloruro de aluminio) como agente de floculación, y se calentó la mezcla hasta 45 °C y se agitó, y se mantuvo una temperatura de 45 °C durante 30 minutos. A continuación, se elevó lentamente la temperatura de los contenidos obtenidos hasta 55 °C. Se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio para ajustar el pH a 8, se elevó la temperatura hasta 90 °C y posteriormente se agregaron las partículas y se sometieron a coalescencia en un masa durante un período de aproximadamente 1 hora y se enfrió. Tras enfriar, se filtraron los contenidos y se aclararon a conciencia con agua sometida a intercambio iónico y se secaron para obtener tóner (TB-1). Se prepararon los tóner para cada una de las cuatro dispersiones de agente de coloreado, para obtener un total de cuatro tóner coloreados diferentes (TB-1).

Asimismo, se obtuvieron los tóner (TB-2) a (TB-10), (TD-1) a (TD-6) y (TC-3) de la misma manera que el tóner (TB-1), exceptuando que se añadieron las dispersiones (LB-2) a (LB-9), (LD-1) a (LD-6) y (LC-3) de resina de poliéster amorfa tal y como se lista en la Tabla 4 y la Tabla 5, en lugar de la dispersión (LB-1) de resina de poliéster amorfa.

(Evaluación del rendimiento del tóner)

55 Se llevó a cabo la evaluación del rendimiento del tóner con una copiadora de color IPSIO C-4500IT (producto de Ricoh Co., Ltd.), modificada para el ajuste de temperatura. Se envasó cada tóner preparado en un cartucho de tóner, y se imprimió una imagen de tono medio con una densidad de 0,8 a 0,85 sobre papel normal A4 de 90 g/m² y se evaluó el rendimiento del tóner. Se midió la temperatura con un termómetro de película fina situado entre el rodillo de fijación y el papel.

60 Para la siguiente evaluación, se sometieron a ensayo por separado cuatro tóner coloreados diferentes y se asignaron puntos a los cuatro tóner de color basándose en la siguiente escala de niveles a hasta d.

65 Nivel a: 5 puntos
Nivel b: 3 puntos
Nivel c: 1 punto

Nivel d: 0 puntos

5 A continuación, se calculó el valor total de puntos asignados en la evaluación de los cuatro tóner coloreados para cada propiedad evaluada, y se llevó a cabo la re-evaluación sobre la escala siguiente, registrándose los resultados como la evaluación total del tóner. Las Tablas 4 y 5 resumen los resultados de evaluación.

- 10 A: Total de 16-20 puntos
 B: Total de 11-15 puntos
 C: Total de 6-10 puntos
 D: Total de 0-5 puntos

<Propiedad de fijación a baja temperatura>

15 Se midió la temperatura de fijación mínima sobre papel durante la impresión a una velocidad de impresión de 50 láminas/min, y se juzgó sobre la escala siguiente. Para la propiedad de fijación, se definió la temperatura de fijación mínima como la temperatura mínima a la cual la reducción de densidad fue de un 15 % o menos como media de 5 puntos, antes y después de llevar a cabo cinco pases de frotado recíprocos sobre la imagen impresa con papel para limpieza de lentes bajo una carga de 4,9 kPa.

- 20 Nivel a: Fijable a 130 °C o menos (temperatura de fijación mínima de 130 °C o menos).
 Nivel b: Fijable a 140 °C (temperatura de fijación mínima de más de 130 °C y menos de 150 °C).
 Nivel c: Fijable a 150 °C (temperatura mínima de fijación de 150 °C o más y menos de 160 °C).
 Nivel d: La fijación no es posible sin una temperatura de 160 °C o más (temperatura de fijación mínima de 160 °C o más).

25 <Resistencia offset en caliente>

30 Se confirmó visualmente la condición de formación de puntos de la imagen del rodillo de fijación y la impresión tras imprimir a una velocidad de 50 láminas/min, y se juzgó en la siguiente escala.

- 35 Nivel a: Sin formación de puntos incluso a 230 °C o más.
 Nivel b: Ligera formación de puntos a 230 °C, pero sin formación de puntos a 220 °C.
 Nivel c: Ligera formación de puntos a 220 °C, pero sin formación de puntos a 210 °C.
 Nivel d: Formación de puntos incluso a 210 °C.

<Propiedad de brillo de imagen>

40 Se usó la copiadora de color especificada anteriormente, con un ajuste de manera que se desarrolló $1,0 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^2$ de tóner sobre la materia impresa, y se midió el brillo de la muestra de imagen sólida cuando la temperatura de superficie de la cinta de fijación fue de 150 °C, usando un medidor de brillo (producto de Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) en condiciones con un ángulo de incidencia de 75°, y se juzgó de acuerdo con la siguiente escala.

- 45 Nivel a: Brillo mayor de 15 y 20 o menos.
 Nivel b: Brillo mayor de 10 y 15 o menos.
 Nivel c: Brillo mayor de 7 y 10 o menos.
 Nivel d: Brillo de 7 o menos.

<Resistencia al bloqueo>

50 Tras colocar 5 g de tóner en una botella de muestra de vidrio de 50 ml, se permitió el reposo durante 24 horas en un secador a una temperatura de 50 °C y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente durante 24 horas, como un ciclo, que se repitió dos veces. Se examinó visualmente el estado de agregación del tóner tras 2 ciclos y se juzgó de acuerdo con la siguiente escala.

- 55 Nivel a: El tóner fluyó fácilmente cuando se invirtió la botella de muestra.
 Nivel b: El tóner fluyó cuando la botella de muestra se invirtió y se agitó 2-3 veces (si solidificación).
 Nivel c: El tóner fluyó cuando la botella de muestra se invirtió y se agitó 5-6 veces (cierto solidificación).
 Nivel d: El tóner no fluyó cuando la botella de muestra se invirtió y se agitó.

60 Los resultados de evaluación para los ejemplos y ejemplos comparativos se resumen en las Tablas 4 y 5. La resina de poliéster amorfa (D-2) tuvo un valor de ácido y no pudo generar una dispersión satisfactoria, y por tanto no fue posible evaluar de forma precisa el tóner (TD-2).

[Tabla 4]

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
	TB-1	TB-2	TB-3	TB-4	TB-5	TB-6	TB-7	TB-8	TB-9	TB-10
	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LB-1										
LB-2	-	450	-	-	-	-	-	-	-	315
LB-3	-	-	450	-	-	-	-	-	-	135
LB-4	-	-	-	450	-	-	-	-	-	-
LB-5	-	-	-	-	450	-	-	-	-	-
LB-6	-	-	-	-	-	450	-	-	-	-
LB-7	-	-	-	-	-	-	450	-	-	-
LB-8	-	-	-	-	-	-	-	450	-	-
LB-9	-	-	-	-	-	-	-	-	450	-
Dispersión de resina de poliéster cristalina	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Dispersión de agente de coloreado	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Dispersión de agente de liberación	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Propiedad de fijación a baja temperatura	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
Resistencia offset en caliente	A	B	A	A	A	A	A	B	B	A
Brillo de la imagen	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
Resistencia al bloqueo	A	B	B	A	A	A	A	B	B	A

[Tabla 5]

		Comp. Ej. 7	Comp. Ej. 8	Comp. Ej. 9	Comp. Ej. 10	Comp. Ej. 11	Comp. Ej. 12	Comp. Ej. 13
		TD-1	TD-2	TD-3	TD-4	TD-5	TD-6	TC-3
Dispersión de resina de poliéster amorfa	LD-1	450	-	-	-	-	-	-
	LD-2	-	450	-	-	-	-	-
	LD-3	-	-	450	-	-	-	-
	LD-4	-	-	-	450	-	-	-
	LD-5	-	-	-	-	450	-	-
	LD-6	-	-	-	-	-	450	-
	LC-3	-	-	-	-	-	-	450
Dispersión de resina de poliéster cristalina		50	50	50	50	50	50	50
Dispersión de agente de coloreado		20	20	20	20	20	20	20
Dispersión de agente de liberación		70	70	70	70	70	70	70
Propiedad de fijación a baja temperatura		D	No evaluable	A	D	D	D	C
Resistencia offset en caliente		A	No evaluable	C	A	A	A	B
Brillo de la imagen		D	No evaluable	B	D	c	D	C
Resistencia al bloqueo		A	No evaluable	C	A	A	A	B

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliéster amorfa, que no exhibe un pico endotérmico de fusión de cristal distinto y tiene una entropía en masa fundida de 5 mJ/mg o menos, como se determina a partir del área de pico endotérmico de fusión de su curva DSC, obtenida por medio de reacción entre:

una resina de poliéster (A), obtenida por medio de reacción entre un componente de poli(alcohol hídrico) y un primer componente de poli(ácido carboxílico), incluyendo cualquiera de ellos o ambos un componente de valencia 3 o mayor, y que tiene un peso molecular expresado en peso de 6.000 a 40.000 y un valor de hidroxilo de 15 a 70 mg de KOH/g, y un segundo (a) componente de poli(ácido carboxílico), en condiciones que cumplen las siguientes ecuaciones (1), (2) y (3),

y la resina de poliéster amorfa que cumple la ecuación siguiente (4).

$$(1) (AV_B - AV_A) / AV_a = 0,5-0,7$$

$$(2) Mw_B / Mw_A = 1,1-2,0$$

$$(3) OHV_B / AV_B = 1,0-6,0$$

$$(4) Mw_B / Mn_B = 3,0-15,0$$

en la que las ecuaciones, AV_B , OHV_B , Mw_B y Mn_B representan respectivamente un valor de ácido, un valor de hidroxilo, un peso molecular medio expresado en peso y un peso molecular medio expresado en número de la resina de poliéster amorfa, y AV_A y Mw_A respectivamente representan valor de ácido y peso molecular medio expresado en peso de la resina de poliéster (A), en la que AV_a representa un valor teórico de ácido del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico);

AV_a se calcula usando la siguiente ecuación:

$$AV_a = AV_a' \times W_a / (W_A + W_a)$$

$$AV_a' = W_a Mw_a \times \text{valencia} \times 56,1 \times 1000 / W_a$$

en la que AV_a' representa el valor de ácido del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico), W_a representa el peso del segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) proporcionado a la reacción, y W_A representa el peso de la resina de poliéster (A) proporcionada a la reacción y Mw_a representa el peso molecular del segundo componente de poli(ácido carboxílico); en la que el valor de hidroxilo se mide por medio del Método B de ftalación de JIS K 1557-1 (2007), el valor de ácido se mide de acuerdo con el método de valoración de neutralización de JIS K 0070 (1992) 3,1, el peso molecular medio expresado en peso y el peso molecular medio expresado en número se miden añadiendo 5 ml de tetrahidrofurano a 2 mg de resina de poliéster y el peso molecular medio expresado en peso y el peso molecular medio expresado en número se obtienen por medio de GPC, basado en la conversión de poliestireno usando una curva de calibración extraída usando una muestra de referencia de poliestireno; y en la que la expresión componente de poli(ácido carboxílico) incluye poli(ácidos carboxílicos), anhídridos de los ácidos y éster alquílico superior de los ácidos.

2. Una resina de poliéster amorfa de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un peso molecular medio expresado en peso de 8.000 a 50.000.

3. Una resina de poliéster amorfa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la resina de poliéster (A) se obtiene haciendo reaccionar el componente de poli(alcohol hídrico) y el primer componente de poli(ácido carboxílico) en condiciones que cumplen una o ambas de las siguientes (5) o (6).

(5) El componente de poli(alcohol hídrico) contiene un poli(alcohol hídrico) 3 o superior a un valor de un 0,3 a un 15 % en moles, basado en la cantidad total del componente de poli(alcohol hídrico).

(6) El primer componente de poli(ácido carboxílico) contiene un componente de poli(ácido carboxílico) 3 o superior a un valor de un 0,3 a un 20 % en moles, basado en la cantidad total del primer componente de poli(ácido carboxílico).

4. Una resina de poliéster amorfa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación en masa de la resina de poliéster (A) y el segundo componente (a) de poli(ácido carboxílico) es de 99,5/0,5 a 90/10.

5. Una resina de poliéster amorfa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene un valor de ácido de 4 a 25 mg de KOH/g y un valor de hidroxilo de 10 a 60 mg de KOH/g.

6. Una resina de poliéster amorfa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, presentando un punto de transición vítrea de 55 °C a 75 °C y una temperatura a una viscosidad en masa fundida de 10.000 Pa de 95 °C a

125 °C.

5 7. Una resina de poliéster amorfa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente de poli(alcohol hídrico) contiene un aducto de óxido de alquileno de bisfenol A, y/o un aducto de óxido de alquileno de bisfenol S.

10 8. Una resina de poliéster amorfa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el primer componente de poli(ácido carboxílico) contiene el producto de reacción de un componente de poli(ácido carboxílico) aromático y un glicol C2-4.

9. Una resina de aglutinante para tóner, que contiene la resina de poliéster amorfa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

15 10. Una dispersión de resina de aglutinante para tóner, en la que la resina de poliéster amorfa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 se dispersa o emulsiona en un medio acuoso.