

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 6월 28일 (28.06.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/087030 A2

- (51) 국제특허분류: *G03G 9/08* (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009945
 - (22) 국제출원일: 2011년 12월 21일 (21.12.2011)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2010-0134753 2010년 12월 24일 (24.12.2010) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성 정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 울산시 남구 여천동 190 번지, 680-090 Ulsan (KR).
 - (72) 발명자; **김영재 (KIM, Young Jae)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 514-1408, 305-752 Daejeon (KR).
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **박재범 (PARK, Jae Bum)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 513-1411, 305-752 Daejeon (KR). **권영재 (KWON, Young Jae)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 104 동 701 호, 305-728 Daejeon (KR). **최대웅 (CHOI, Dae Woong)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 319-606, 305-751 Daejeon (KR). **김동우 (KIM, Dong Woo)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 514-1408, 305-752 Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: **리엔목특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS)**; 서울시 서초구 서초동 1575-1, 137-875 Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2012/087030 A2

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING TONER

(54) 발명의 명칭 : 토너의 제조 방법

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a toner. By using a wax dispersion liquid containing silica, the toner which does not have an unpleasant odor can be achieved without influencing other physical properties of the toner.

(57) 요약서: 토너의 제조 방법이 제공된다. 실리카를 포함한 왁스 분산액을 사용함으로써 토너의 다른 물성에 영향을 끼치지 않고서 불쾌한 냄새가 없는 토너를 얻을 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 토너의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 토너의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 사용 시에 불쾌한 냄새가 없는 토너의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 토너는 결착 수지로 작용하는 열가소성 수지에 착색제 및 왁스 등을 첨가함으로써 제조된다. 또한, 토너에 유동성을 부여하거나 대전제어 또는 클리닝성 등의 물성을 향상시키기 위하여, 실리카나 산화티탄 등의 무기 금속 미분말이 외첨제로서 토너에 첨가될 수 있다. 이러한 토너의 제조방법으로는 분쇄법 등의 물리적인 방법과 현탁중합법 및 유화응집법 등의 화학적인 방법이 있다.
- [3] 한편, 토너는 토너의 구성 성분 자체, 토너 제조 공정 상에서 발생하는 불순물, 또는 토너 제조 후의 보관 환경에 의해서 토너 성분의 일부가 분해되어 생기는 물질과 같은 미량의 방향 물질로 인하여 토너 사용 시 및 토너 용기(카트리지)를 개봉한 때에 자극적인 냄새가 나서 불쾌감을 주는 등의 문제점이 있다. 특히 토너를 용지 등의 인쇄매체 위에 정착시 열 정착법 등의 공정에서는 토너로 형성된 인쇄 화상을 가열하기 때문에, 토너 속에 포함된 미량의 방향성 물질을 대기중에 방출하게 되므로 사용자에게 불쾌감을 가져온다. 이를 개선하기 위해 장치 본체에 오존, 냄새 등을 흡착하기 위한 필터 등을 설치하고 있는 경우도 있지만, 이는 생산 비용적으로 불리하고, 정기적인 교환 등의 번거로움도 있다.
- [4] 또한, 토너 제조 후 탈취 처리를 하는 시도도 있었으나, 냄새 개선 효과가 미흡하였다.
- [5] 일본공개특허 제 2002-131980호에는 라텍스 중합시 사이클로 케톤/락톤을 첨가하여 탈취하는 방법이 개시되어 있으나, 이 또한 라텍스 형성에 영향을 미치는 등의 문제점이 있었다.
- [6] 일본공개특허 제2006-220831호에는 유화 응집에 의한 토너 제조 방법에서 응집 또는 합일 시에 철이온 등의 탈취성분을 첨가하여 탈취 효과를 얻는 방법이 개시되어 있으나, 탈취제가 토너 입자에 균일하게 분포되지 않아 탈취 효과가 미흡하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 토너의 다른 물성에 영향이 없는 탈취제를 첨가하여 토너 사용 시 불쾌한 냄새가 없는 토너의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명에서는,
- [9] 계면활성제 및 분산안정제를 함유한 극성 용매에 폴리에스테르 수지 및 유기 용매를 교반하면서 첨가한 다음 가열하여 폴리에스테르 수지 분산액을 제조하는 단계;
- [10] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 착색제 분산액 및 왁스 분산액을 혼합하는 단계;
- [11] 상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 균질화하는 단계;
- [12] 상기 균질화된 혼합물을 응집시키는 단계; 및
- [13] 상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법이 있어서, 상기 왁스 분산액은 분산매에 왁스 및 실리카를 분산시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법을 제공한다.
- [14] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 왁스 분산액은 0.5 내지 2중량%의 실리카를 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 실리카는 평균 입경이 5 내지 50nm일 수 있다.
- [16] 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [17] 본 발명에 따른 토너의 제조 방법은 계면활성제 및 분산안정제를 함유한 극성 용매에 폴리에스테르 수지 및 유기 용매를 교반하면서 첨가한 다음 가열하여 폴리에스테르 수지 분산액을 제조하는 단계;
- [18] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 착색제 분산액 및 왁스 분산액을 혼합하는 단계;
- [19] 상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 균질화하는 단계;
- [20] 상기 균질화된 혼합물을 응집시키는 단계; 및
- [21] 상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법이 있어서, 상기 왁스 분산액은 분산매에 왁스 및 방향성 화합물을 분산시켜 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [22] 종래의 토너의 탈취 방법으로는 라텍스 제조시에 탈취제를 첨가하거나 응집 또는 합일 공정에 탈취제를 첨가하는 방법이 있으나, 라텍스 제조시에 탈취제를 첨가하는 경우에는 첨가되는 탈취제가 핵형성제 역할을 하여 라텍스 제조에 어려움이 있고, 응집 또는 합일 공정에서 탈취제를 첨가하는 경우에는 탈취제가 토너 입자에 고르게 분포하지 못하는 문제점이 있었던 바, 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하여 토너 입자의 대전 특성에 영향을 미치지 않는 실리카를 탈취제로 사용하고, 왁스 분산액 제조시 이를 첨가함으로써 수지 분산액 제조시 핵으로 작용하여 수지의 물성에 영향을 미치지거나 안료분산액의 안정성을 방해하지 않고도 토너의 냄새를 탈취할 수 있다.
- [23] 특히, 중합에 의한 토너 제조 방법에서는 총 휘발성 유기 화합물(TVOC; total volatile organic compounds)의 함량이 문제가 되는데, 오늘날과 같이 친환경 제품이 선호되는 분위기에서는 TVOC 함량을 줄이는 것이 절실히 필요하다. 본

발명의 제조 방법에 따르면 토너의 열정착시 효과적인 탈취제의 작용으로 TVOC 함량을 대폭 줄일 수 있게 된다.

- [24] 본 발명의 일 측면에 따른 토너 제조 방법을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 크게 (A) 분산액 제조 공정, (B) 응집 공정, (C) 응집 고정 및 합일 공정, 및 (D) 세척 및 건조 공정으로 나누어 이하에서 설명하기로 한다.
- [25] (1)분산액 제조 공정
- [26] 분산액 제조 공정은 크게 3가지로 구분할 수 있다. 즉, 폴리에스테르 수지 분산액 제조, 착색제 분산액 제조, 및 왁스 분산액 제조를 포함한다.
- [27] 계면활성제 및 분산안정제를 함유한 극성 용매에 폴리에스테르 수지 및 유기 용매를 교반하면서 첨가하여 혼합물을 얻은 다음 상기 혼합물을 가열하여 잔류 유기 용매 함량이 10,000ppm 미만인 폴리에스테르 수지 분산액을 제조한다.
- [28] 상기 폴리에스테르 수지 분산액은 단일 반응기에서 제조함으로써 공정이 단순화되고 소요 시간이 단축될 수 있다. 뿐만 아니라 분산안정제에 의한 분산액의 중화가 균일하게 일어나 분산액 중 입자 크기가 균일해질 수 있다.
- [29] 또한 종래의 폴리에스테르 수지를 유기 용매에 완전히 용해시킨 다음 나머지 성분들과 혼합하여 폴리에스테르 수지 분산액을 제하는 것과는 달리 폴리에스테르 수지를 상기 순서대로 순차적으로 첨가함으로써 분산액 제조시 유기 용매를 용이하게 제거할 수 있다.
- [30] 상기 계면활성제 및 분산안정제를 함유한 극성 용매는 극성 용매에 계면활성제 및 분산안정제를 순차적으로 투입하거나 동시에 투입하여 제조할 수 있다.
- [31] 상기 극성 용매에 계면활성제, 분산안정제, 폴리에스테르 수지 및 유기 용매를 상기 순서대로 순차적으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [32] 상기 폴리에스테르 수지 분산액 제조시 가열은 유기 용매의 비점 이상의 온도에서 행해질 수 있다. 상기 가열은 3시간 내지 15시간동안 행해질 수 있다.
- [33] 상기 폴리에스테르 수지 분산액중 입자의 크기는 50 내지 300nm일 수 있다.
- [34] 상기 극성 용매로는 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세토니트릴, 아세톤, 에틸아세테이트 등이 있으며, 물이 가장 바람직하다. 상기 극성 용매의 함량은 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 150 내지 500중량부의 양으로 포함될 수 있다.
- [35] 본 발명에 사용하는 폴리에스테르 수지의 중량평균분자량은 5,000 내지 50,000인 것이 바람직하며, 5,000 미만일 경우 토너의 보존성과 정착성에 좋지 않은 영향을 줄 수 있고 50,000을 초과하는 경우 정착성에 좋지 않은 영향을 줄 수 있다.
- [36] 또한 상기 폴리에스테르 수지의 PDI는 2 내지 10인 것이 바람직하고, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 피크분자량(Max peak position; Mp)은 1,000 내지 10,000인 것이 바람직하다. 본 발명에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에서의 피크분자량(Mp)이란 GPC 측정으로 얻어진 용출 곡선의 피크치로부터 구한 분자량이다. GPC 측정 조건은 이하와 같다.

- [37] 장치 : 도요소다공업(주) 제품, HLC8020x
- [38] 컬럼 : 도요소다공업(주) 제품, TSKgelGMHXL(컬럼 사이즈 : 7.8mm(ID)×30.0cm(L))을 3열 직렬로 연결한 것
- [39] 오븐 온도 : 40°C
- [40] 용리액 : THF
- [41] 얻어진 용출 곡선의 피크치에 상당하는 유지 시간으로부터, 표준 폴리스티렌을 이용하여 검량선을 작성하여, 피크 분자량(Mp)을 구했다.
- [42] 검량선 작성용의 표준 폴리스티렌 시료로서는, 도요소다공업(주) 제품 TSK standard, A-500(분자량 5.0×10^2), A-2500(분자량 2.74×10^3), F-2(분자량 1.96×10^4), F-20(분자량 1.9×10^5), F-40(분자량 3.55×10^5), F-80(분자량 7.06×10^5), F-128(분자량 1.09×10^6), F-288(분자량 2.89×10^6), F-700(분자량 6.77×10^6), F-2000(분자량 2.0×10^7)을 이용했다.
- [43] 또, 용출 곡선의 피크치란, 용출 곡선이 극대를 나타내는 점이며, 극대치가 2점 이상 있는 경우는, 용출 곡선이 최대치를 부여하는 점이다. 용리액에 대해서는, 특별히 제한되지 않고, THF 이외에도 폴리에스터 수지를 용해시키는 용매, 에컨대, 클로로폼 등을 사용하는 것도 가능하다.
- [44] 또한 상기 폴리에스테르 수지의 유리전이온도는 40~80°C 인 것이 바람직하고, 더 바람직한 것은 50~75°C이다. 상기 유리전이온도가 40°C보다 낮은 경우에는 폴리에스테르 수지 입자를 이용하여 형성한 토너는 보존 안정성에 문제가 생길 수 있다. 한편, 유리전이온도가 80°C를 넘으면 오프셋이 발생하기 쉽고, 특히 칼라 인쇄시는 그 문제가 심각해질 수 있다.
- [45] 상기 폴리에스테르 수지는 술폰산기를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [46] 상기 폴리에스테르 수지는 산 성분과 알코올 성분을 중축합하여 제조될 수 있고, 산 성분에 주로 다가 카르복실산을 이용하고, 알코올 성분에 주로 다가 알코올류를 이용하여 폴리에스테르 수지를 제조한다.
- [47] 다가 알코올 성분으로는, 구체적으로,
 폴리옥시에틸렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(2,2)-폴리옥시에틸렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시에틸렌-(2,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(6)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(2,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(2,4)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(3,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시에틸렌-(6)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 에틸렌 글리콜,
 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 글리세롤, 및 폴리옥시프로필렌 등이 있다. 다가 카르복실산 성분으로는, 구체적으로, 폴리에스테르 수지 제조에 통상적으로 사용되는

방향족 다가산 및/또는 이의 알킬 에스테르를 포함한다. 이와 같은 방향족 다가산으로는 테레프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 1,2,4-사이클로헥산트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,2,7,8-옥탄테트라카르복실산 또는 이들의 알킬 에스테르가 있으며, 이때 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸기 등을 들 수 있다. 상기 방향족 다가산 및 이의 알킬 에스테르는 단독으로 또는 두 가지 이상이 배합된 형태로 사용될 수 있다.

[48] 상기 폴리에스테르 수지의 산가는 5 내지 50인 것이 바람직하고, 10 내지 20인 것이 더 바람직하다.

[49] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 사용되는 유기 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 및 클로로포름으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 유기 용매는 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 150 내지 500중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

[50] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 사용되는 계면활성제는 음이온성 계면활성제인 것이 바람직하고, 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 1 내지 4중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[51] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 사용되는 분산안정제로는 1가의 양이온기 함유 염기를 사용할 수 있으며, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 수산화리튬, 탄산칼륨, 암모니아, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 피리딘, 수산화암모늄, 디페닐아민과 그 유도체, 및 폴리(에틸렌아민)과 그 유도체를 1종 이상 사용할 수 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 들 수 있다.

[52] 사용하는 분산안정제의 양은 폴리에스테르 수지의 산가와 관련이 있으며, 산가가 높을 수록 분산안정제의 함량을 높여주어 좁은 입도 분포를 갖는 분산액의 제조가 가능하다. 상기 분산안정제는 폴리에스테르 수지의 산가 대비 2 내지 3당량의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

[53] 상기 착색제 분산액은 착색제를 계면활성제 등의 분산제를 이용하여 물에 분산하여 제조할 수 있다. 물에 분산할 경우에 분산제로는 음이온계 계면활성제 및 비이온성 계면활성제가 바람직하고, 음이온계 계면활성제가 더욱 바람직하다. 분산제를 이용함으로써 안료를 물에 분산시키는 것이 용이해지고, 토너 중 안료의 분산 입경을 작게 할 수 있어 보다 우수한 특성을 가진 토너를 제조할 수 있다. 불필요한 분산제는 후속하는 세척 공정에 의하여 제거할 수 있다.

[54] 착색제로는 상업적으로 흔히 사용되는 안료인 블랙 안료, 시안 안료, 마젠타 안료, 옐로우 안료 및 이들의 혼합물 중에서 적절히 선택되어 사용될 수 있다.

[55] 상기 착색제의 함량은 토너를 착색하여 현상에 의해 가시화상을 형성하기에

충분한 정도이면 되는데, 예컨대 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로 하여 3 내지 15중량부인 것이 바람직하다. 상기 함량이 3중량부 미만이면 착색 효과가 불충분할 수 있고, 15중량부를 초과하면 토너의 전기저항이 낮아지기 때문에 충분한 마찰 대전량을 얻을 수 없어 오염을 발생시킬 수 있다.

- [56] 왁스 분산액은 분산매에 왁스 및 실리카를 첨가하여 분산시킴으로써 제조할 수 있다.
- [57] 상기 분산매는 물 및 수용성 유기용매 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 물로는 정제수가 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 수용성 유기 용매의 비유전율은 바람직하게는 5 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상이다. 상기 비유전율이 5 미만이면 왁스 분산액의 비유전율도 작아지기 때문에 왁스 입자간의 정전 반발력이 약해지고, 분산 안정성이 저하될 수 있다. 상기 비유전율 범위를 충족하는 수용성 유기 용매로는 에테르(ether)류, 알코올(alcohol)류, 에테르 알코올(ether alcohol)류, 에스테르(ester)류, 케톤(ketone)류, 산류, 아민류, 산아민류 등의 유기용매가 있다. 보다 구체적으로, 상기 수용성 유기용매는 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르(diethylene glycol monobutyl ether), 트리에틸렌글리콜 모노부틸 에테르(triethylene glycol monobutyl ether), 프로필렌글리콜 모노부틸 에테르(propylene glycol monobutyl ether), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 프로필렌글리콜(propylene glycol), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide), 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌 등을 포함할 수 있다.
- [58] 상기 왁스 분산액에 포함되는 왁스로는 파라핀계 왁스 및 폴리에스테르 왁스 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 파라핀계 왁스는 20 내지 36 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 포화 탄화수소를 주체로 하고 있어, 중량평균분자량이 30~500 정도이고 융점이 40~80°C 정도이다. 이러한 파라핀계 왁스를 토너에 첨가할 경우 매우 뛰어난 이형성을 나타내지만, 침입도가 크기 때문에 정착롤러의 표면 등을 오염시키는 문제를 일으킬 수 있다. 여기서, 침입도란 물질의 점조도, 균기 등을 나타내는 척도이다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 합성 왁스의 일종인 폴리에스테르 왁스를 토너에 첨가하기도 한다.
- [59] 파라핀계 왁스와 폴리에스테르 왁스의 혼합 왁스, 예컨대 HNP-9 및 HNP-11 왁스를 사용할 수 있다.
- [60] 상기 왁스의 사용량은 바람직하게는 왁스 분산액의 10~40중량% 범위이며, 더욱 바람직하게는 25~35중량% 범위이다. 상기 사용량이 상기 범위내에 들면 분산안정성이 뛰어나며 이형제로서의 역할을 충분히 할 수 있다.
- [61] 상기 왁스 분산액은 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 이러한 계면활성제로는 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 양성계면활성제 중에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [62] 비이온성 계면활성제로는 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르,

폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노릴페닐 에테르, 에톡실레이트, 포스페이트 노릴페놀계, 트리톤, 디알킬페녹시폴리(에틸렌옥시)에탄올 등이 있고, 음이온성 계면활성제로는 소듐 도데실 설페이트, 소듐 도데실벤젠 술포네이트, 소듐 도데실나프탈렌 설페이트, 디알킬 벤젠알킬 설페이트, 술폰산염 등이 있고, 양이온성 계면활성제로는 알킬 벤젠디메틸 암모늄 클로라이드, 알킬 트리메틸 암모늄 클로라이드, 디스테아릴 암모늄 클로라이드 등이 있고, 양성계면활성제로는 아미노산형 양성계면활성제, 베타인(betaine)계 양성계면활성제, 레시틴, 타우린 등이 있다. 전술한 계면활성제는 단독으로 또는 2종 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

- [63] 상기 왁스 분산액은 0.5 내지 2중량%의 실리카를 포함할 수 있다.
- [64] 상기 실리카가 상기 범위내에 드는 경우 대전량이나 대전 속도 등의 토너 물성에 영향을 미치지 않으면서도 탈취 효과를 볼 수 있다.
- [65] 상기 실리카는 탈취 작용을 할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로 평균 입경이 5 내지 50nm인 것을 사용할 수 있다.
- [66] 실리카는 시중에서 구입할 수 있는 것들을 사용할 수 있으며, 예를 들면 Aerosil사의 RY300을 들 수 있다.
- [67] 상기 분산은 상기 왁스의 융점 이상으로 반응물을 가열한 상태에서 이루어질 수 있다.
- [68] 이 때 분산을 위한 분산기로는, 고속 회전밀, 분급기 내장형 고속 회전밀, 볼 밀, 매체 교반식 밀, 압밀 전단밀, 콜로이드밀, 롤 밀 등이 있다. 또한 이 경우, 분쇄 매체로는 밀의 재질에 따라 스테인리스강, 스틸 등의 강구 비즈나, 또는 알루미늄, 엔스터타이트, 산화 지르코늄, 지르콘, 실리카, 탄화규소, 질화규소 등의 세라믹스 비즈 등이 사용될 수 있다. 또한, Ultimaizer system(Amstec., Model HJP-25030)을 사용하여 나노 사이즈 입자의 왁스 분산액을 얻을 수도 있다.
- [69]
- [70] (B) 응집 공정
- [71] 상기 분산액 제조 공정에서 제조한 각 분산액을 혼합한 다음 교반하면서 응집제와 산을 첨가하여 균질화 한 다음 토너 입자를 응집하게 된다.
- [72] 응집 공정은 상온에서 행해지는 것이 바람직하지만, 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg) 부근까지 가열해도 상관없으며, 교반기를 이용하고 기계적인 전단력에 의해서 각 분산액의 혼합액을 교반하는 것이 입경 및 형상이 균일한 입자 상태로 응집물을 형성할 수 있다.
- [73] 상기 응집제로는 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 전해질 또는 안료와 반대 극성의 이온을 함유한 유기물 등을 이용할 수 있다. 또한 순수한 물에 의해서 세척하기 쉽고, 물에 대한 용해도가 높은 염화나트륨(NaCl)이 보다 바람직하다. 응집제의 사용량은 총 고형분에 대해서 0.3~6중량%, 바람직한 것은 1.0~5중량%이다. 응집제의 사용량이 0.3중량%보다 적으면 응집이 잘 일어나지

않을 수 있고, 6중량%보다 많아지면 응집 입자가 너무 커질 수 있다.

[74] 응집제량은 응집 시 투입하는 원료의 고형분 대비 0.3~6중량%를 사용하고 있지만, 폴리에스테르 수지 분산액 제조 시 사용한 분산안정제가 응집 과정에서 응집 보조역할을 하므로, 이를 더하고 산을 첨가하여 pH를 조절한다.

[75] 응집 공정에서 산을 첨가하여 pH를 조절할 수 있고, 바람직한 pH는 4.5 내지 6.5일 수 있다.

[76] 상기 응집 단계는 40 내지 60°C의 온도에서 반응액을 1.0 내지 7.0m/sec로 교반하여 행해질 수 있다.

[77]

[78] (C) 응집 고정 및 합일 공정

[79] 응집을 고정하기 위해(freezing) 상기 반응액의 온도는 유지하고 pH를 10으로 상승시킨다.

[80] 이 때 pH를 상승시키기 위해서, NaOH, KOH 또는 LiOH와 같은 무기 염기를 첨가한다.

[81] 그런 다음 토너 입자를 포함하는 혼합액을 가열하여 응집된 토너 입자의 입경 및 형상을 균일화한다. 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg) 이상의 온도로 가열하여 입경이 1~20 μ m이 되도록 조절하는 것이 바람직하고, 이것에 의해서 입경 및 형상이 거의 균일한 토너 입자를 얻을 수 있다.

[82] 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg) 이상의 온도로 가열하여 입자의 표면성 등을 개선할 수 있는데, 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg) 이상의 온도로 가열하기 전에 폴리에스테르 수지 분산액이나 폴리스티렌 부틸아크릴레이트 라텍스를 투입하여 응집 공정에서 생성된 토너 입자를 한 번 감싸는 역할을 하여 내부에 들어 있는 안료나 왁스가 밖으로 나오는 것을 방지하며 토너를 단단하게 만들어 줄 수 있다. 이 때 추가로 넣어주는 폴리에스테르 수지 분산액이나 폴리스티렌 부틸아크릴레이트 라텍스는 이전 단계에서 사용하는 폴리에스테르 수지 분산액과 같은 물성(Tg, 분자량)을 갖는 수지 분산액을 사용하여도 되며, Tg와 분자량이 더 높은 것을 사용하여도 된다. Tg와 분자량이 더 높은 것을 사용할 때 Tg는 60~85°C이며, 분자량은 10,000에서 300,000인 것이 바람직하다. 이렇게 추가로 투입하는 수지 분산액으로 응집 단계에서 생성된 토너 입자를 감싸는 중에 입자 크기가 커질 수 있는데 이를 방지하기 위해서 계면활성제를 첨가하거나 pH를 조절하고, 폴리에스테르 수지의 유리전이온도 이상의 온도로 승온하여 합일 공정을 진행할 수 있다.

[83]

[84] (D) 세척 및 건조 공정

[85] 상기 합일 공정에서 얻은 토너 입자를 물로 세척하고 건조하는 단계이다. 이 공정에서는 토너를 포함하는 혼합액을 실온까지 냉각하고, 혼합액을 여과하고, 여과액을 제거하고 토너를 물로 세척한다. 세척에는 전도도가 10 μ S/cm 이하인 순수한 물을 이용하는 것이 바람직하고, 토너를 세척한 여과액이 전도도가

50 μ S/cm 이하가 될 때까지 토너를 세척하는 것이 바람직하다. 순수한 물을 이용한 토너의 세척은 뱃치식도 좋고 연속적으로 진행해도 좋다. 순수한 물을 이용한 토너의 세척은 토너의 대전성에 영향을 줄 수 있는 불순물 및 응집에 관여하지 않는 불필요한 응집제 등 토너 성분 이외의 불필요한 성분을 제거하기 위해 행해진다.

[86] 1가 금속의 무기염을 응집제로 사용하는 경우 세척 공정에서 pH 변화에 따른 무기염의 재활성화로 토너 입자가 재응집될 소지가 없고, 1가 금속의 무기염은 다가 금속의 무기염과 비교하여 물에 대한 용해도가 월등히 크기 때문에 세척시 제거가 용이하여 토너 내부에 남아있는 무기염의 양도 현저히 낮아져서 토너 입자의 용융 점도가 높아지지 않고 정착 특성에도 바람직하다.

[87] 상기 세척 단계 후 얻어진 토너를 유동층 건조기, 플래시 젯 건조기 등을 이용하여 건조한다. 또한 건조하여 얻어진 토너에 원하는 외첨제를 추가하여도 좋다.

발명의 효과

[88] 본 발명의 방법으로 제조된 토너는 사용시 불쾌한 냄새가 없다.

발명의 실시를 위한 형태

[89] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[90]

[91] 제조예 1: 폴리에스테르 수지의 합성

[92] 교반기, 질소 가스 도입구, 온도계 및 냉각기가 설치된 3L 반응기를 열매체인 오일조내에 설치하였다. 이렇게 설치된 반응기 내에 테레프탈산 45g, 이소프탈산 39g, 1,2-프로필렌글리콜 75g, 트리멜리트산 3g을 투입하고, 촉매로서 디부틸주석옥사이드를 단량체 전체 무게에 대해 500ppm 투입하였다. 반응기를 150rpm으로 교반하면서 온도를 150°C까지 승온하였다. 6시간동안 반응을 진행하고 220°C까지 승온하고, 부반응물의 제거를 위해 반응기를 0.1torr로 감압하고, 동일 압력 조건에서 15시간동안 반응을 진행하여 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[93]

[94] 유리전이온도(Tg, °C) 측정

[95] 시차주사열량계(Netzsch사 제품)를 사용하여, 시료를 10°C/분의 가열 속도로 20°C에서 200°C까지 승온시킨 후, 20°C/분의 냉각 속도로 10°C까지 급냉시킨 다음, 다시 10°C/분의 가열 속도로 승온시켜 측정하였다.

[96]

[97] 산가 측정

[98] 산가(mgKOH/g)는 수지를 디클로로메탄에 용해시킨 후 냉각시켜, 0.1N KOH 메틸알콜 용액으로 적정하여 측정하였다.

[99]

[100] 중량평균분자량 및 Mp 측정

[101] 폴리스티렌(Polystyrene) 기준시료를 사용한 검량선을 이용하여 GPC(gel permeation chromatography)에 의해 결착 수지의 중량평균분자량을 측정하였다.

[102] GPC법에 의해, 얻어진 용출 곡선의 피크치에 해당하는 유지 시간으로부터, 피크 분자량(Mp)을 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구했다. 또, 용출 곡선의 피크치란, 용출 곡선이 극대치를 나타내는 점이며, 극대치가 2점 이상 있는 경우는, 용출 곡선의 최대치를 부여하는 점이다. 또한, 피크 분자량의 위치에 있어서의 GPC 곡선의 신호강도 I(Mp), 분자량 10만의 위치에 있어서의 GPC 곡선의 신호 강도 I(M100000)란, 각각, 피크 분자량의 위치에 있어서의 신호 강도와 베이스라인의 신호 강도의 차이, 분자량 10만의 위치에 있어서의 신호 강도와 베이스라인의 신호 강도의 차이이며, 전위(mV)로 나타낸 것이다.

[103] 장치 : 도요소다공업(주) 제품, HLC8020

[104] 컬럼 : 도요소다공업(주) 제품, TSKgelGMHXL(컬럼 사이즈 : 7.8mm(ID)×30.0cm(L))을 3열 직렬로 연결한 것

[105] 오븐 온도 : 40°C

[106] 용리액 : THF

[107] 시료 농도 : 4mg/10ml

[108] 여과 조건 : 0.45 μ m 테프론(등록상표) 멤브레 필터로 시료 용액을 여과

[109] 유속 : 1ml/분

[110] 주입량 : 0.1ml

[111] 검출기 : RI

[112] 검량선 작성용 표준 폴리스티렌 시료 : 도요소다공업(주) 제품 TSK standard, A-500(분자량 5.0×10^2), A-2500(분자량 2.74×10^3), F-2(분자량 1.96×10^4), F-20(분자량 1.9×10^5), F-40(분자량 3.55×10^5), F-80(분자량 7.06×10^5), F-128(분자량 1.09×10^6), F-288(분자량 2.89×10^6), F-700(분자량 6.77×10^6), F-2000(분자량 2.0×10^7).[113] 얻은 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg)는 66°C이고, 산가는 11mgKOH/g, 중량평균분자량은 18,000, Mp는 5100, T_{1/2}는 125°C 이었다.

[114]

[115] 제조예 2 : 폴리에스테르 수지 분산액의 제조

[116] 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 3L 반응기에 분산안정제인 4중량% 수산화나트륨 용액을 46g(폴리에스테르 수지 산가 대비 2.5당량) 투입하고, 계면활성제(dowfax, 다우코닝사, 폴리에스테르 수지량 대비 1중량%) 6.67g, 및 물 958g을 넣었다. 여기에 폴리에스테르 수지 300g을 고체 상태로 투입하고, 메틸에틸케톤 500g을 투입한 다음 70°C에서 1시간 환류한 후, 80°C에서 4시간 이상 질소 퍼지하면서 유기 용매를 제거하였다. 최종적으로 폴리에스테르 수지 분산액을 얻었다.

[117]

[118] 제조예 3 : 안료 분산액의 제조

[119] 시안 안료(ECB-303, 대일정화사 제품) 3kg을 20L 반응기에 넣고, 정제수 11.5kg과 히드록시프로필메틸 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트(AnyCoat-P, 삼성정밀화학주식회사 제품) 0.6kg을 상기 반응기에 추가로 투입하여 50rpm의 속도로 교반하였다. 이어서, 상기 반응기 내용물을 볼밀 타입 반응기로 옮겨 예비분산을 수행하였다. 예비분산 결과, 부피평균입경(D50(v))이 3.4 μ m(Beckman Coulter사의 쿨터 멀티사이저를 사용하여 측정)인, 분산된 시안 안료 입자를 얻었다. 그 후, 반응기 내용물을 Ultimaizer system(Amstec Ltd., Model HJP25030)을 사용하여 1,500bar의 압력에서 고분산을 수행하였다. 고분산 결과, 부피평균입경(D50(v))이 150nm(Microtrac Inc의 Microtrac 252를 사용하여 측정)인, 나노 사이즈로 분산된 시안 안료 입자를 얻었다.

[120]

[121] 제조예 4 : 왁스 분산액(1)의 제조

[122] 교반기, 온도계 및 콘덴서가 설치된 5L 반응기에 음이온계 계면활성제 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트 (45 % Dowfax 2A1) 65g, 증류수 1.935kg, 왁스(일본 NOF社, WE-5) 1,000g 및 평균 입경이 7nm인 실리카 0.5중량%(왁스 분산액 기준)을 투입하였다. 상기 혼합액을 호모게나이저(Homogenizer, IKA사)를 사용하여 30분간 분산하였다. 결과로서 왁스 분산액을 얻었다. 분산완료 후 멀티사이저 2000(Malvern사 제품)을 사용하여 분산된 입자의 입도를 측정한 결과 D50(v)가 320nm이었다.

[123]

[124] 제조예 5: 왁스 분산액(2)의 제조

[125] 실리카를 2.0중량%의 양으로 첨가하는 것을 제외하고는 상기 제조예 4와 동일한 방법으로 왁스 분산액(2)를 제조하였다.

[126]

[127] 제조예 6: 왁스 분산액(3)의 제조

[128] 실리카를 2.5중량%의 양으로 첨가하는 것을 제외하고는 상기 제조예 4와 동일한 방법으로 왁스 분산액(2)를 제조하였다.

[129]

[130] 실시예 1

[131] 상기 제조예 2에서 제조한 폴리에스테르 수지 분산액 89.6중량%, 상기 제조예 3에서 제조한 안료 분산액 5.20중량% 및 상기 제조예 4에서 제조한 왁스 분산액 5.20중량%를 혼합하여 혼합액을 얻었다. 상기 함량은 고품분 함량 기준이다. 이때 총 고품분 농도가 13중량%가 되도록 순수한 물로 조정하였다. 상기 반응기의 온도를 25°C로 승온하고 120rpm으로 교반하여 혼합하였다. 응집제로 4.5wt% NaCl 수용액 5.18 중량%(총 고품분 함량 기준 NaCl 고품분 중량)를 투입하고 140rpm으로 교반하면서 호모게나이저(T-50, IKA사)로 균질화공정을

진행하였다. 이후 반응기의 온도를 50°C까지 승온하며 D50(v)이 6.45~6.50 μ m가 될 때까지 응집을 계속한 후 1N 수산화나트륨 수용액 3.63중량%(총 고형분 함량 기준 수산화나트륨 고형분 중량)를 반응기에 넣어 입자의 성장을 중단시키고 80rpm으로 교반 속도를 낮춘 다음 반응기의 온도를 80°C로 승온시켜 토너 입자가 합일되도록 하였다. 원형도가 0.970이 될 때까지 합일을 계속하였다. 반응기의 온도를 40°C로 낮추고, 여과장치(장치명: filter press)를 사용하여 토너를 분리시킨 다음 분리된 토너를 1N 질산 수용액으로 세척하고 증류수로 재세척하여 계면활성제 등을 모두 제거하였다. 이후 세척이 완료된 토너 입자를 유동층 건조기에서 40°C의 온도에서 5시간동안 건조하여 건조된 토너 입자를 얻었다.

[132]

[133] 실시예 2

[134] 왁스 분산액(1) 대신에 왁스 분산액(2)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.

[135]

[136] 실시예 3

[137] 왁스 분산액(1) 대신에 왁스 분산액(3)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.

[138]

[139] 비교예 1

[140] 왁스 분산액 제조시 실리카를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.

[141]

[142] 비교예 2

[143] 왁스 분산액의 제조시가 아니라 폴리에스테르 수지 분산액 제조 시 실리카를 0.5중량%의 양으로 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.

[144]

[145] 비교예 3

[146] 왁스 분산액에 실리카를 첨가하는 대신 응집 공정의 균질화 단계에서 실리카가 아닌 NaClO를 1.00중량%를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.

[147]

[148] 대전량 및 초기대전속도 측정

[149] 대전량은 블로우오프 분체 대전량 측정장치로서 Vertex Charge Analyzer 150 (Vertex Image Products, 펜실베니아 유콘 소재)를 사용하여 측정하였다.

[150] 블로우오프법에서는, 양단에 망을 친 원통용기 속에 분체와 캐리어의 혼합체를 넣고 일단에서부터 고압가스를 불어넣어 분체와 캐리어를 분리하여, 망의

눈으로부터 분체만 블로우오프(불어날리기)한다. 이때, 분체가 용기 외부로 가지고 간 대전량과 등량이며 반대의 극성을 갖는 대전량이 캐리어에 남는다. 또한, 이 전하에 의한 전속(電束) 전부가 패러데이 케이지에 의해 컨덴서에 모여 그 분량만큼 컨덴서가 충전된다. 컨덴서 양단의 전위를 측정함으로써 분체의 전하량(Q)를 하기 식에 의해 구한다.

[151] $Q=CV$

[152] 여기서, C는 컨덴서 용량이고, V는 컨덴서 양단의 전압이며, Q는 분체의 전하량이다.

[153] 대전 속도는 캐리어와 토너 입자를 혼합하면서 두 물질 사이에 발생하는 전하량을 혼합에 소요된 시간으로 나누어줌으로써 측정된다. 초기 대전속도는 전하량이 토너 위에 형성되는 속도를 의미하는데, 본원 발명에서의 초기 대전속도는 캐리어와 토너의 혼합 시간이 1분을 경과한 후 측정된 전하량으로 계산하였다.

[154]

[155] TVOC

[156] 고체상인 토너의 TVOC를 측정하기 위해서 고체상인 시료의 휘발성 성분을 포집할 수 있는 TDS(Thermo Desorption System)이 장착된 GC-MS(Inlet: Gerstel TDS-2, GC: HP GC5890, Detector: HP MSD5972)를 사용하였다. 이때 시료의 전처리를 위해 10mg의 토너를 유리솜으로 막은 유리관의 가운데 위치하도록 준비하여, TDS에 장착하여 주었다. 이 때 TDS는 40°C에서 200°C의 온도로 60°C/분의 속도로 진행하였으며, GC-MS의 측정조건은 Headspace GC-MS와 동일한 조건을 적용하였다.

[157]

[158] 냄새 테스트

[159] 무작위로 테스트 참가자를 20명 선정하여 밀폐된 공간에서 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조한 토너로 인쇄하였다.

[160] 먼저, 삼성 CLP-510 프린터 카트리지에 상기 제조한 토너를 각각 충전하고, 인쇄 글자 비율 5%의 화상으로 A4 용지 1000매를 인쇄한 후, 인쇄 장소 및 인쇄 종이에 대한 주관적인 냄새에 대한 통계를 얻었다.

[161] 페널 테스트 결과는 다음과 같이 점수화 하였다.

[162] 1: 아주 불쾌함

[163] 2: 불쾌함

[164] 3: 불쾌하지도 향기롭지도 않음

[165] 표 1

[Table 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
실리카 함량(중량%)	0.5	2.0	2.5	0	1.0(수지분 산액중)	NaClO(균질 화단계)
TVOC	251.5	235.7	249.8	682.4	수지분산액 제조불가	307.5
패널테스트 결과	3	2	3	1		3
대전량(- $\mu\text{C/g}$)	30.2	31.1	30.2	28.5		15.0
초기대전속도(- $\mu\text{C/min}$)	15.4	15.2	14.6	14.8		6.2

[166] 상기 표로부터 본 발명에 따른 제조 방법은 토너의 대전량 및 초기대전속도에 큰 변화를 주지않으면서 불쾌한 냄새를 없앨 수 있음을 알 수 있다.

[167] 이상에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[168]

청구범위

- [청구항 1] 계면활성제 및 분산안정제를 함유한 극성 용매에 폴리에스테르 수지 및 유기 용매를 교반하면서 첨가한 다음 가열하여 폴리에스테르 수지 분산액을 제조하는 단계;
상기 폴리에스테르 수지 분산액에 착색제 분산액 및 왁스 분산액을 혼합하는 단계;
상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 균질화하는 단계;
상기 균질화된 혼합물을 응집시키는 단계; 및
상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법에 있어서,
상기 왁스 분산액은 분산매에 왁스 및 실리카를 분산시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 실리카는 평균 입경이 5 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 실리카는 왁스 분산액 중 0.5 내지 2.0중량%의 양으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 유기 용매는 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 이소프로필아세테이트, 메틸에틸케톤, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄 및 클로로포름으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지는 산가가 5 내지 50mgKOH/g이고, 중량평균분자량이 5,000 내지 50,000이고, 유리전이온도가 40 내지 80°C인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지는 술폰산기를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 극성 용매는 물인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 유기 용매는 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 15 내지 200중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 계면활성제는 상기 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 1 내지 4중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 분산안정제는 상기 폴리에스테르 수지 산가 대비 2 내지 3당량의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 극성 용매는 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 150 내지 500중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 합일 단계 후 토너 입자를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.