

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 2월 7일 (07.02.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/019015 A2

- (51) 국제특허분류:
G03G 9/087 (2006.01) *G03G 9/135* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005908
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 25일 (25.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0077841 2011년 8월 4일 (04.08.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성 정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천동 190 번지, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: **김진영 (KIM, Jin Young)** [KR/KR]; 305-810 대전광역시 유성구 전민동 286-5 104 호, Daejeon (KR). **김성열 (KIM, Sung Yul)** [KR/KR]; 305-728 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 105-1102, Daejeon (KR). **김보영 (KIM, Bo Young)** [KR/KR]; 135-010 서울시 강남구 논현동 272-12, Seoul (KR). **김동원 (KIM, Dong Won)** [KR/KR]; 305-792 대전광역시 유성구 용산동 대덕테크노밸리 12 단지아파트 1208-303, Daejeon (KR). **박무언 (PARK, Moo Eon)** [KR/KR]; 137-071 서울시 서초구 서초 1 동 1444-8, 401 호, Seoul (KR). **김성순 (KIM, Sung Soon)** [KR/KR]; 423-739 경기도 광명시 철산 3 동 한신아파트 108-2001, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **리앤목특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS)**; 135-971 서울시 강남구 언주로 30 길 13, 12F (도곡동, 대림아크로텔), 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, BN, 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A TONER

(54) 발명의 명칭 : 토너의 제조방법

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a toner. In the method for preparing the toner according to the present invention, a specific polyester resin may be used to provide a toner having superior roundness and prevent hot offset from occurring. In addition, a toner having superior gloss and image density may be obtained.

(57) 요약서: 토너의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 토너의 제조 방법에서는 특정 폴리에스테르 수지를 사용함으로써 원형도가 뛰어나고, 핫 오프셋이 발생하지 않고, 광택도 및 화상 농도가 우수한 토너를 얻을 수 있다.



WO 2013/019015 A2

명세서

발명의 명칭: 토너의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 토너의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 원형도, 저온 정착성 및 광택도가 우수한 토너의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 토너는 결착 수지로 작용하는 열가소성 수지에 착색제, 이형제, 대전제어제 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] 상기 화학적인 방법들 중 중합에 의한 토너 제조 방법은 라디칼 중합을 수반하기 때문에, 결착 수지로 비닐계 수지만이 사용될 수 있다. 그러나 이 경우 중합이 완전히 종결되기 어려워 미반응 단량체, 계면활성제 등이 토너 입자내에 잔존하게 되어 토너 입자의 전하 특성이 저하되는 등의 문제가 있다.
- [4] 폴리에스테르 수지는 스티렌-아크릴계 공중합체 수지와 같은 비닐계 수지보다 향상된 안료 분산성, 우수한 투명성, 낮은 정착 온도, 좁은 범위의 유리전이온도 등의 장점을 가지기 때문에 고속 프린터용 또는 컬러 프린터용 토너의 결착 수지로 적합하다.
- [5] 폴리에스테르 수지를 결착 수지로 이용한 토너의 제조 방법으로는 폴리에스테르 수지 분산액, 착색제 분산액 및 왁스 분산액의 혼합액에 폴리알루미늄 클로라이드(polyaluminum chloride; PAC)를 응집제로 사용하여 토너 입자를 응집시킨 다음 응집 고정/합일(freezing/coalescence) 과정을 거쳐 토너 입자를 제조하는 방법이 있다. 폴리알루미늄 클로라이드를 응집제로 사용하는 경우 응집 고정 과정에서 반응액의 pH 변화를 통한 폴리알루미늄 클로라이드의 비활성화가 어렵고, 세척 및 건조과정에서 응집제의 세척이 잘 이루어지지 않아 토너의 대전에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.
- [6] 일본특개평11-311877호에는 유화응집법으로 토너 제조 시 2가 이상의 금속이온의 염을 응집제로 사용하고 있다. 이 경우 토너 입자 중에 잔존하는 무기염의 함량이 1중량%를 넘으면 토너가 정착되는 때의 용융 점도가 현저하게 상승하기 때문에 정착 특성에 바람직하지 않으며, 세척 시에 무기염의 제거가 어려워 세척 중에 2차 응집이 발생할 수도 있다.
- [7] 한편, 폴리에스테르 수지를 결착 수지로 사용하는 경우 사용되는 폴리에스테르 수지의 물성을 조절함으로써 얻어지는 토너의 물성 또한 개선시킬 수 있음이 알려져 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 따라서 본 발명은 폴리에스테르 수지를 결착 수지로 사용하는 토너의 제조 방법에 있어, 광택도, 보존성이 뛰어나고 저온정착성이 우수하며, 화상 품질이 우수한 토너의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,
 [10] 폴리에스테르 수지 분산액, 착색제 분산액 및 왁스 분산액의 혼합액을 제조하는 단계;
 [11] 상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 토너 입자를 응집시키는 단계; 및
 [12] 상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법에 있어서,
 [13] 상기 폴리에스테르 수지 분산액은 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물을 포함하고, 상기 혼합물의 Mp(Max Peak Position)가 1,000 내지 20,000이고, 수평균분자량이 8,000 내지 13,000 이며, 중량평균분자량이 7,000 내지 63,000인 것을 특징으로 하는 제조 방법이 제공된다.
 [14] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 첨가되는 분산안정제로 1가 금속의 무기 염기가 사용되고, 상기 응집 단계에서 첨가되는 응집제로 1가 금속의 무기염이 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [15] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 광택도 및 보존성이 우수하고, 저온정착성이 뛰어나며, 화상 품질이 우수한 토너를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [16] 이하에서는 본 발명의 바람직한 구현예에 관하여 상세히 설명한다.
 [17] 본 발명의 일 측면에 따른 토너의 제조 방법은 폴리에스테르 수지 분산액, 착색제 분산액 및 왁스 분산액의 혼합액을 제조하는 단계;
 [18] 상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 토너 입자를 응집시키는 단계; 및
 [19] 상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지 분산액은 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물을 포함하고, 상기 혼합물의 Mp(Max Peak Position)가 1,000 내지 20,000이고, 수평균분자량이 8,000 내지 13,000이며, 중량평균분자량이 7,000 내지 63,000인 것을 특징으로 한다.
 [20] 상기 토너의 제조 방법은 합일된 토너 입자를 세척 및 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
 [21] 상기 토너의 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.

- [22] (A) 분산액 제조 공정
- [23] 분산액 제조 공정은 크게 3가지로 구분할 수 있다. 즉, 폴리에스테르 수지 분산액 제조, 착색제 분산액 제조, 및 왁스 분산액 제조를 포함한다.
- [24] 폴리에스테르 수지 분산액 제조는 계면활성제와 분산안정제가 들어 있는 극성 용매에 상기 극성 용매와 불혼화성인 유기 용매를 넣어 용매 에멀전을 제조한 후, 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물을 고체 상태로 투입하여 폴리에스테르 분산액을 만든다. 본 발명에서는 폴리에스테르 수지를 분산안정제가 들어있는 극성 용매에 넣어서 분산하므로 안정한 분산액 제조가 가능하다. 이 때 폴리에스테르 수지 말단은 분산안정제에 의해 이온화되어 안정한 분산 상태를 이루게 된다.
- [25] 상기 극성 용매로는 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세토니트릴, 아세톤, 에틸아세테이트 등이 있으며, 물이 가장 바람직하다.
- [26] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 첨가되는 분산안정제로 1가 금속의 무기 염기가 사용될 수 있다. 분산안정제로 사용되는 1가 금속의 무기 염기로는 NaOH, LiOH, KOH 등이 있다.
- [27] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 포함되는 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물은 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 피크분자량인 Mp(Max Peak Position)가 1,000 내지 20,000이고, 수평균분자량이 8,000 내지 13,000이며 중량평균분자량이 7,000 내지 63,000이다. 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물을 사용하여 결착 수지의 Mp 및 수평균분자량이 상기 범위에 있게 됨으로써 얻어지는 토너의 광택도, 보존성이 우수하고 저온정착성이 뛰어나며 화상품질이 뛰어나게 된다.
- [28] 본 발명에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에서의 피크분자량(Mp)이란 GPC 측정으로 얻어진 용출 곡선의 피크치로부터 구한 분자량이다. GPC 측정 조건은 이하와 같다.
- [29] 장치 : 도요소다공업(주) 제품, HLC8020
- [30] 컬럼 : 도요소다공업(주) 제품, TSKgelGMHXL(컬럼 사이즈 : 7.8mm(ID)×30.0cm(L))을 3열 직렬로 연결한 것
- [31] 오븐 온도 : 40°C
- [32] 용리액 : THF
- [33] 얻어진 용출 곡선의 피크치에 해당하는 유지 시간으로부터, 표준 폴리스티렌을 이용하여 검량선을 작성하여, 피크 분자량(Mp)을 구했다.
- [34] 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 이용하였다.
- [35] 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 폴리에스테르 수지를 용해시키는 용매, 에컨대, 클로로포름 등을 사용하는 것도 가능하다.

[36] 본 발명에 사용하는 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물은 산가가 10 내지 14mgKOH/g일 수 있다. 산가가 상기 범위를 만족함으로써 광택도, 보존성 및 저온정착성이 뛰어난 토너를 제조할 수 있다.

[37] 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.

[38] 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 등 및/또는 이들 카르복실산의 알킬 에스테르가 있으며, 이때 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸기 등을 들 수 있다. 상기 방향족 다가산 및/또는 이의 알킬 에스테르는 단독으로 또는 두 가지 이상이 배합된 형태로 사용될 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지는 술폰산기 비함유 폴리에스테르 수지일 수 있다.

[39] 또한 본 발명에 사용하는 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물의 유리전이온도는 40~80°C 인 것이 바람직하고, 더 바람직한 것은 50~75°C이다. 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 더 심각해질 수 있다.

[40] 상기 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물을 얻기 위해 사용되는

폴리에스테르 수지의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 얻어진 혼합물의 M_p 및 수평균분자량이 상기 범위를 만족할 수 있으면 된다.

- [41] 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.
- [42] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 사용되는 계면활성제는 폴리에스테르 수지 혼합물 100중량부에 대하여 1 내지 4중량부, 유기 용매는 15 내지 200중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하고, 분산안정제는 폴리에스테르 수지 혼합물의 산가 대비 2 내지 3당량의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [43] 상기 착색제 분산액은 착색제를 계면활성제 등의 분산제를 이용하여 물에 분산하거나, 유기 용매를 이용하여 분산하여도 좋다. 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.
- [44] 유기 용매를 이용하여 착색제를 분산할 경우에는 안료와 폴리에스테르 수지를 혼련해 놓은 마스터 배치를 사용하여 분산액을 제조한다. 구체적으로는, 볼 밀에 마스터 배치와 유기 용매를 넣고 약 24시간 밀링한 후에, 이 혼합액을 계면활성제와 분산안정제가 들어 있는 물에 첨가하면 마스터 배치 안료 분산액을 얻을 수 있다. 또한 폴리에스테르 수지 분산액을 제조하는 방법과 동일한 방법을 사용하여 분산하여도 좋다. 이 때 사용되는 분산안정제는 폴리에스테르 수지 분산액 제조시 사용되는 NaOH와 같은 분산안정제를 사용할 수 있다.
- [45] 마스터 배치 안료 분산액을 사용하면 안료 분산액을 사용할 때보다 토너 제조 후의 색 발현성이 우수하다.
- [46] 착색제로는 상업적으로 흔히 사용되는 안료인 블랙 안료, 시안 안료, 마젠타 안료, 옐로우 안료 및 이들의 혼합물 중에서 적절히 선택되어 사용될 수 있다.
- [47] 상기 착색제의 함량은 토너를 착색하여 현상에 의해 가시화상을 형성하기에 충분한 정도이면 되는데, 예컨대 폴리에스테르 수지 혼합물 100중량부를 기준으로 하여 3 내지 15중량부인 것이 바람직하다. 상기 함량이 3중량부 미만이면 착색효과가 불충분할 수 있고, 15중량부를 초과하면 토너의 전기저항이 낮아지기 때문에 충분한 마찰 대전량을 얻을 수 없어 오염을 발생시킬 수 있다.
- [48] 왁스 분산액은 천연 또는 합성 왁스를 물에 분산하거나, 유기 용매에 분산하여 제조할 수 있다.
- [49] 왁스는 공지의 왁스를 이용할 수 있다. 예를 들면, 카르나우바 왁스, 라이스

왁스 등의 천연 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스, 몬탄 왁스 등의 석유계 왁스, 알코올계 왁스 및 에스테르계 왁스 등을 들 수 있다.

왁스는 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

- [50] 왁스를 물에 분산하는 경우, 계면활성제나 분산안정제를 사용하고, 고압 또는 고속의 호모게나이저 등과 같은 분산기를 이용하여 분산하여 분산액을 얻는다. 왁스를 유기 용매에 분산하는 경우, 폴리에스테르 수지 분산액 제조의 경우와 동일한 방법으로 분산할 수 있다. 즉, 계면활성제와 분산안정제가 들어있는 물에 유기 용매를 투입하여 용매 에멀전을 제조하고, 왁스를 고체 상태로 투입하여 분산액을 제조한다. 왁스 함유량은 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 0.5~20중량부가 바람직하고, 1~10중량부가 더욱 바람직하다.

[51] (B) 응집 공정

- [52] 상기 분산액 제조 공정에서 제조한 각 분산액을 혼합한 다음 교반하면서 응집제와 산을 첨가하여 토너 입자를 응집하게 된다. 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.

- [53] 상기 응집제로 사용되는 1가 금속의 무기염으로는 NaCl 또는 KCl일 수 있다.

- [54] 상기 응집제의 사용량은 응집 단계 반응액의 총 고형분 함량 기준으로 0.3 내지 5중량%, 바람직하게는 0.5 내지 3중량%이다. 응집제의 사용량이 0.3중량%보다 적으면 응집이 일어나지 않을 수 있고, 5중량%보다 많으면 응집 입자가 너무 커질 수 있다.

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

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

- [57] 본 발명에서는 응집제로 1가 금속의 무기염을 사용함으로써 폴리에스테르 수지 분산액 제조시 분산안정제로 사용된 1가 금속의 무기 염기에서 유래하는 1가 금속이온이 응집제 보조 역할을 할 수 있어 적은 양의 응집제를 사용하여서도 뛰어난 응집 효과를 얻을 수 있다.

[58] (C) 응집 고정 및 합일 공정

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

- [60] 이 때 pH를 상승시키기 위해서, NaOH, KOH 또는 LiOH와 같은 무기염기를 첨가한다.

- [61] 그런 다음 토너 입자를 포함하는 혼합액을 가열하여 응집된 토너 입자의 입경 및 형상을 균일화한다. 폴리에스테르 수지 혼합물의 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.

- [62] 폴리에스테르 수지 혼합물의 유리전이온도(Tg) 이상의 온도로 가열하여 입자의 표면성 등을 개선할 수 있는데, 폴리에스테르 수지 혼합물의 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 300,000 인 것이 바람직하다. 이렇게 추가로 투입하는 수지 분산액으로 응집단계에서 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.

- [63] (D) 세척 및 건조 공정

- [64] 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 배치식도 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.

- [65] 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.

- [66] 상기 세척 단계 후 얻어진 토너를 유동층 건조기, 플래시 젯 건조기 등을 이용하여 건조한다.

- [67] 또한 건조하여 얻어진 토너에 원하는 외첨제를 추가하여도 좋다.

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

- [69]

- [70] 제조예 1: 폴리에스테르 수지(1)의 합성

[71] 온도계, 교반기를 가진 오토클레이브에 디메틸 테레프탈레이트 137g, 디메틸 이소프탈레이트 55g, 에틸렌 글리콜 68g, 비스페놀 A의 에틸렌 옥사이드 부가물 175g 및 촉매로서 테트라부톡시 티타네이트 0.1g을 넣고 150~220°C에서 180분간 가열하여 에스테르 교환 반응을 진행하였다. 이어서 240°C까지 승온하고 반응계 압력을 서서히 줄여서 30분 후에 10mmHg로 하고, 70분간 반응을 계속하였다. 질소 가스로 치환하고 대기압으로 되게 한 후, 온도를 200°C까지 내리고 트리멜리트산 2.0g을 가하고 70분간 반응을 행하여 폴리에스테르 수지(1)을 얻었다.

[72]

[73] 제조에 2 내지 5: 폴리에스테르 수지(2) 내지 (5)의 합성

[74] 하기 표 1과 같이 폴리에스테르 수지 제조를 위한 단량체의 조성을 달리하는 것을 제외하고는 상기 제조에 1과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지(2) 내지 (5)를 제조하였다.

[75] 표 1

[Table 1]

원료	수지(1)	수지(2)	수지(3)	수지(4)	수지(5)
디메틸테레프탈레이트	137g	100g	118g	54g	170g
디메틸이소프탈레이트	55g	60g	58g	60g	50g
에틸렌글리콜	68g	130g	113g	146g	55g

[76] 상기 제조한 폴리에스테르 수지의 유리전이온도, 중량평균분자량, 수평균분자량, 산가 및 Mp값은 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

[77]

[78] 유리전이온도(Tg, °C) 측정

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

[80]

[81] 산가 측정

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

[83]

[84] 중량평균분자량, 수평균분자량, Mp 측정

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

[86] GPC법에 의해, 얻어진 용출 곡선의 피크치에 상당하는 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.

[87] 장치 : 도요소다공업(주) 제품, HLC8020

[88] 컬럼 : 도요소다공업(주) 제품, TSKgelGMHXL(컬럼 사이즈 :

7.8mm(ID)×30.0cm(L))을 3열 직렬로 연결한 것

[89] 오븐 온도 : 40°C

[90] 용리액 : THF

[91] 시료 농도 : 4mg/10ml

[92] 여과 조건 : 0.45 μ m 테프론(등록상표) 멤브렌 필터로 시료 용액을 여과

[93] 유속 : 1ml/분

[94] 주입량 : 0.1ml

[95] 검출기 : RI

[96] 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).

[97] 표 2

[Table 2]

	유리전이온 도(Tg)	산가(mgKOH/ g)	중량평균 분자량	수평균분 자량	Mp
제조예 1	73	13	40,080	11,000	42,000
제조예 2	63	13	16,500	3,250	6,200
제조예 3	68	13	30,400	6,050	16,800
제조예 4	62	13	7,300	2,700	3,800
제조예 5	77	13	62,050	7,760	59,650

[98]

[99] 제조예 6 : 폴리에스테르 수지 분산액 A의 제조

[100] 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 1L 반응기에 상기 제조예 1, 제조예 3 내지 5에서 각각 제조한 폴리에스테르 수지(1) 10중량%, 수지(3) 20중량%, 수지(4) 60중량% 및 수지(5) 10중량%의 혼합물에, 혼합물 산가에 등량이 되도록 분산안정제인 1N 수산화나트륨 용액을 30ml 투입하고,

계면활성제(dowfax, 다우코닝사, 폴리에스테르 수지량 대비 1중량%), 및 물 500ml를 넣었다. 여기에 메틸에틸케톤 150g을 투입하고 70°C로 승온하여 용매에멀전을 제조하였다. 여기에 상기 폴리에스테르 수지 혼합물 100g을 고체 상태로 넣어 분산시켰다. 온도 80°C에서 0.3torr로 감압하여 유기 용매를 제거하였다. 최종적으로 고형분 농도 17%의 폴리에스테르 수지 분산액 A를 얻었다. 이 때 폴리에스테르 수지 분산액의 분산 입자의 평균 입경은 0.2 μ m이었다. 평균 입경은 마이크로트랙 입자 크기 분석기(NIKKISO, 일본)로 측정하였다.

[101]

[102] 제조예 7 : 폴리에스테르 수지 분산액 B의 제조

[103] 분산안정제인 1N 수산화나트륨 용액을 40ml 사용하고, 폴리에스테르 수지 혼합물로 하기 표 3에 기재된 비율의 폴리에스테르 수지 혼합물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 6과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 분산액 B를 얻었다. 이 때 폴리에스테르 수지 분산액의 분산 입자의 평균 입경은 0.3 μ m이었다.

[104]

[105] 제조예 8 : 폴리에스테르 수지 분산액 C의 제조

[106] 분산안정제인 1N 수산화나트륨 용액을 50ml 사용하고 폴리에스테르 수지 혼합물로 하기 표 3에 기재된 비율의 폴리에스테르 수지 혼합물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 6과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 분산액 C를 얻었다. 이 때 폴리에스테르 수지 분산액의 분산 입자의 평균 입경은 0.3 μ m이었다.

[107]

[108] 제조예 9 : 폴리에스테르 수지 분산액 D의 제조

[109] 분산안정제인 1N 수산화나트륨 용액을 40ml 사용하고 폴리에스테르 수지 혼합물로 하기 표 3에 기재된 비율의 폴리에스테르 수지 혼합물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 6과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 분산액 D를 얻었다. 이 때 폴리에스테르 수지 분산액의 분산 입자의 평균 입경은 0.5 μ m이었다.

[110]

[111] 제조예 10 : 폴리에스테르 수지 분산액 E의 제조

[112] 분산안정제인 1N 수산화나트륨 용액을 10ml 사용하고 폴리에스테르 수지로 폴리에스테르 수지(1)만을 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 6과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 분산액 E를 얻었다. 이 때 폴리에스테르 수지 분산액의 분산 입자의 평균 입경은 0.4 μ m이었다.

[113]

[114] 제조예 11 : 폴리에스테르 수지 분산액 F의 제조

[115] 분산안정제인 1N 수산화나트륨 용액을 10ml 사용하고 폴리에스테르 수지로

폴리에스테르 수지(3)만을 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 6과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 분산액 F를 얻었다. 이 때 폴리에스테르 수지 분산액의 분산 입자의 평균 입경은 $0.4\mu\text{m}$ 이었다.

[116] 하기 표 3은 상기의 폴리에스테르 수지 분산액 A 내지 F의 성분 수지 함량, 수평균분자량, 중량평균분자량 및 M_p 값을 나타낸다.

[117] 표 3

[Table 3]

	수지(1)	수지(2)	수지(3)	수지(4)	수지(5)	Mn	Mw	Mp
실시예1	10	-	20	60	10	8500	20700	15900
실시예2	-	40	-	60	-	8100	7500	1300
실시예3	-	10	30	50	10	8700	20600	13500
실시예4	30	-	-	60	10	12500	62700	19800
비교예1	100	-	-	-	-	11000	40080	42000
비교예2	-	-	100	-	-	6050	20400	14000

[118]

[119] 제조예 12 : 안료 분산액의 제조

[120] 시안 안료(ECB-303, 대일정화사 제품) 3kg을 20L 반응기에 넣고, 정제수 11.5kg과 히드록시프로필메틸 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트(AnyCoat-P, 삼정정밀화학주식회사 제품) 0.6kg을 상기 반응기에 추가로 투입하여 50rpm의 속도로 교반하였다. 이어서, 상기 반응기 내용물을 불밀 타입 반응기로 옮겨 예비분산을 수행하였다. 예비분산 결과, 부피평균입경($D_{50}(v)$)이 $3.4\mu\text{m}$ (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($D_{50}(v)$)이 150nm(Microtrac Inc의 Microtrac 252를 사용하여 측정)인, 나노 사이즈로 분산된 시안 안료 입자를 얻었다.

[121]

[122] 제조예 13 : 왁스 분산액의 제조

[123] 파라핀 왁스(NIPPON SEIRO, HNP10, 융점 72°C) 50g, 음이온성 계면활성제(dowfax, 다우코닝사) 10g 및 이온 교환수 160g을 자켓 부분에 투입하고, 호모지나이저(Homogenizer, IKA사)를 95°C 로 가열하면서 30분간 분산한 후, 압력 토출 형 호모지나이저(Homogenizer, 일본 정밀기계)에 옮기고 90°C 로 약 20분간 분산 처리를 행하고 부피평균입경($D_{50}(v)$)이 230nm(Microtrac Inc의 Microtrac 252를 사용하여 측정)인, 나노 사이즈로 분산된 왁스 분산액을 얻었다.

[124]

[125] 실시예 1

[126] 상기 폴리에스테르 수지 분산액 A와 안료 분산액 및 왁스 분산액을 고형분 기준으로 각각 89.6중량%, 5.2중량% 및 5.2중량%의 양으로 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 때 총 고형분 농도가 13중량%가 되도록 순수한 물로 조정하였다. 이 혼합액에 10% 염화나트륨 수용액 53g과 0.3M 질산 수용액 10g을 넣고, 블랜드식 교반기를 이용하여 10000rpm으로 교반하고 55°C까지 승온하였다. 3시간 정도 교반하여 응집을 행한 다음 pH를 10으로 맞추고 96°C까지 승온하여 토너 입자를 합일시켰다. 온도를 낮추면서 60°C가 되면 1N 수산화나트륨 용액을 넣어 pH를 9로 맞추었다. 메쉬(눈 크기 20 μ m)를 통해 조분을 걸러내고, 응집물을 물로 3회 세척한 뒤, 0.3M 질산 수용액을 넣어 pH 1.5로 맞추고, 순수한 물로 3회 세척한 뒤 여과하였다. 여과물을 유동층 건조기로 건조하여 시안 토너를 제조하였다.

[127]

[128] 실시예 2 내지 4

[129] 상기 표 3에 나타내는 성분 및 고형분 농도로 폴리에스테르 수지 분산액, 안료 분산액, 및 왁스 분산액을 혼합하여 혼합액을 얻은 뒤, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하여 시안 토너를 제조하였다.

[130]

[131] 비교예 1 및 2

[132] 상기 표 3에 나타내는 성분 및 고형분 농도로 폴리에스테르 수지 분산액, 안료 분산액, 및 왁스 분산액을 혼합하여 혼합액을 얻은 뒤, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하여 시안 토너를 제조하였다.

[133]

[134] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~2에 대해 제조한 토너 입자 10g에 대해 실리카(RX200; Degussa 회사 제품) 0.2g 및 실리카(RX50; Degussa 회사 제품) 0.05g을 혼합해 토너 입자를 얻었다. 각 입자의 평균 입도, 원형도, 화상 평가, 광택도 평가, 보존성 평가를 아래와 같이 진행하고 그 결과를 표 4에 나타냈다.

[135]

[136] (평균 입경)

[137] 토너 입자의 평균 입경은 쿨터 멀티사이저 III(backman coulter社, 미국)를 이용하여 측정하였고, 측정 입자 수는 50000카운트하고 사용한 애플처는 100 μ m이다.

[138]

[139] (원형도)

[140] FPIA-3000(Sysmex사 제품, 일본 소재)을 이용하여 측정하였다. FPIA-3000을 이용한 원형도 측정에 있어서 측정 시료의 제조는 증류수 50~100ml에 계면활성제를 적정량 첨가하고, 여기에 토너 입자 10~20mg을 첨가한 후 초음파 분산기에서 1분간 분산처리함으로써 이루어졌다.

[141] 원형도는 하기 수식에 의해 FPIA-3000에서 자동으로 구해진다.

$$[142] \quad \text{원형도(circularity)} = \frac{2\sqrt{\text{면적}} \times \pi}{\text{페리미터}}$$

[143] 상기 식에서, 면적(area)은 투영된 토너의 면적을 의미하고, 페리미터(perimeter)는 투영된 토너의 면적과 동일한 면적을 가지는 원의 둘레 길이를 의미한다. 이 값은 0~1의 값을 가질 수 있으며, 1에 가까울수록 구형을 의미하게 된다.

[144]

[145] (화상 평가)

[146] 화상 평가는 디지털 풀 컬러 프린터기인 CP 2025(HP) 개조한 장치로 현상하여 실시하였다. 화상 농도는 분광 측색 농도계인 spectroeye (GretagMacbeth 사)를 사용하여 측정하였다.

[147] ok : 화상 농도가 1.3 이상

[148] ng : 화상 농도가 1.3 이하

[149]

[150] (보존성 평가)

[151] 보존성은 50ml 샘플 병에 토너를 5g 칭량하고 온도 50°C, 80%의 습도의 챔버에서 24시간 보존하였다. 보존한 샘플을 꺼내어 실온에서 방치한 후 응집 정도를 육안으로 확인하고, 100 μ m 시브(sieve)로 체를 친 후에 위에 남은 양을 측정하여, 그 양이 10% 이상이면 ng, 10% 이하면 ok로 평가하였다.

[152]

[153] (정착 온도 및 오프셋)

[154] 제조한 토너 입자 9.75g, 실리카(TG 810G; Cabot사제품) 0.2g, 및 실리카(RX50; Degussa사 제품) 0.05g을 혼합하여 제조한 토너 입자를 사용하여 삼성 CLP-510프린터에서 30mm x 40mm 솔리드(Solid)상의 미정착 화상을 모았다. 이어서, 정착 온도를 임의로 변경할 수 있도록 개조된 정착 시험기에서 정착롤러의 온도를 변화시켜가면서 상기 미정착 화상의 정착성을 평가하였다. 콜드 오프셋이나 핫 오프셋이 발생하지 않는 온도 영역을 표기하여 평가 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[155] 표 4

[Table 4]

	평균입 경 (μm)	평균원 형도	화상농도		보존성		정착온도 범위	비오프셋 범위
실시예 1	6.5	0.982	1.4	ok	6%	ok	120~220°C	120~200°C
실시예 2	6.4	0.975	1.3	ok	7%	ok	130~220°C	130~210°C
실시예 3	6.5	0.975	1.3	ok	8%	ok	150~220°C	150~220°C
실시예 4	6.9	0.971	1.3	ok	9%	ok	130~220°C	130~210°C
비교예 1	6.2	0.976	1.3	ok	6%	ok	180~220°C	180~200°C
비교예 2	6.5	0.982	1.0	ng	10%	ng	170~220°C	170~190°C

- [156] 표 4에 나타나듯이 비교예 1은 저분자량의 폴리에스테르 수지 입자가 없기 때문에 저온 정착성이 부족하다. 한편, 비교예 2는 저분자량과 고분자량의 폴리에스테르 수지 입자가 적기 때문에 저온 및 고온에서 모두 오프셋이 나오기 쉽다.
- [157] 상기 표에서 알 수 있듯이, 본 발명의 제조 방법으로 제조한 토너 입자는 입도 분포가 좁고 핫오프셋이 발생하지 않고, 광택도, 보존성이 뛰어나며 화상 품질이 우수함을 알 수 있다. 또한 정착온도범위가 넓음을 알 수 있다.
- [158] 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.
- [159]

청구범위

- [청구항 1] 폴리에스테르 수지 분산액, 착색제 분산액 및 왁스 분산액의 혼합액을 제조하는 단계;
상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 토너 입자를 응집시키는 단계;
및
상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지 분산액은 2종 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물을 포함하고, 상기 혼합물의 Mp(Max Peak Position)가 1,000 내지 20,000이고 수평균분자량이 8,000 내지 13,000이며, 중량평균분자량이 7,000 내지 63,000인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 2종 이상의 폴리에스테르 수지는 술폰산기 비함유 폴리에스테르 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지 분산액에 첨가되는 분산안정제로 1가 금속의 무기 염기가 사용되고, 상기 응집 단계에서 첨가되는 응집제로 1가 금속의 무기염이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 분산안정제는 NaOH, LiOH, KOH 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 응집제는 NaCl, KCl 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 응집제는 응집 단계의 반응액 중 총 고형분 중량 기준으로 0.3 내지 5중량%인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 합일 단계 후 토너 입자를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지 분산액은 분산안정제, 계면활성제, 극성 용매 및 상기 극성 용매와 불혼화성인 유기 용매의 혼합물을 교반하여 용매 에멀전을 제조하는 단계; 및
상기 용매 에멀전에 폴리에스테르 수지를 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조

- 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 극성 용매는 물인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 유기 용매는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 1,1-디클로로에탄,
1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄 및 클로로포름으로 이루어지는
군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 토너의 제조
방법.