

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 7월 8일 (08.07.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/076664 A2

- (51) 국제특허분류: 미분류
(21) 국제출원번호: PCT/IB2009/008083
(22) 국제출원일: 2009년 9월 4일 (04.09.2009)
(25) 출원언어: 한국어
(26) 공개언어: 한국어
(30) 우선권정보: 10-2008-0087854 2008년 9월 5일 (05.09.2008) KR
(72) 발명자: 겸
(71) 출원인: 임형섭 (LIM, Hyung Sup) [KR/KR]; 경기도 안산시 단원구 원곡 2동 938 경남 아너스빌 아파트 112동 1502호, 425-132 Gyeonggi-do (KR). 임형준 (LIM, Hyung Joon) [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 호계동 1121 샘마을 대우아파트 107동 1004호, 431-080 Gyeonggi-do (KR). 유영철 (YOO, Young Cheol) [KR/KR]; 경기도 안산시 상록구 건건동 대림아파트 104동 2604호, 426-210 Gyeonggi-do (KR). 권오성 (KWON, Osung) [KR/KR]; 경기도 안산시 상록구 사1동 1191-9 402호, 426-822 Gyeibggi-do (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, KR, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

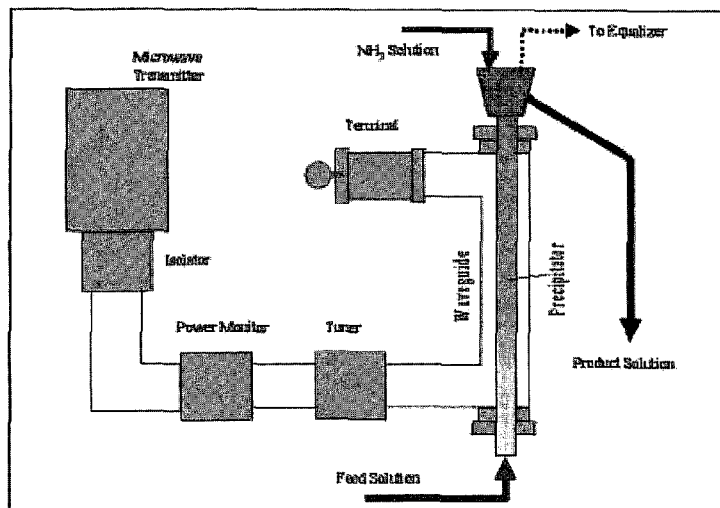
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING TITANIA NANOPARTICLES

(54) 발명의 명칭: 티타니아 나노입자의 제조방법

【도 2】



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing titania nanoparticles. More specifically, the present invention relates to a method for preparing titania nanoparticles and a developer including the titania nanoparticles. The method for preparing the titania nanoparticles: enables preparation of monodisperse particles with uniform particle size and no cohesion between the particles; provides uniform coating; is suitable for mass production of the titania nanoparticles; and can produce a high resolution image by maintaining the charge amount and charge distribution of toner.

(57) 요약서: 본 발명은 타타니아 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 입자의 크기가 균일하며, 입자끼리의 응집이 없는 단분산 입자로의 제조가 가능하며, 균일한 코팅이 가능하며, 대량생산에 적합하며, 토너의 대전량 및 대전량 분포를 유지하여 고화질의 화상을 얻게 할 수 있는 타타니아 나노입자의 제조방법 및 상기 티타니아 나노입자를 포함하는 현상에 관한 것이다.



WO 2010/076664 A2



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】**【발명의 명칭】**

티타니아 나노입자의 제조방법{A making method for Titania nanoparticle}

【발명의 상세한 설명】**【기술분야】**

<1> 본 발명은 티타니아 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 입자의 크기가 균일하며, 입자끼리의 응집이 없는 단분산 입자로의 제조가 가능하며, 균일한 코팅이 가능하며, 대량생산에 적합하며, 토너의 대전량 및 대전량 분포를 유지하여 고화질의 화상을 얻게 할 수 있는 티타니아 나노입자의 제조방법 및 상기 티타니아 나노입자를 포함하는 현상에 관한 것이다.

【배경기술】

<2> 전자 사진법 등에 사용하는 건식 현상제는 말단 수지 중에 착색제를 분산시킨 토너 그 자체를 이용하는 일성분 현상제와, 그 토너에 캐리어(carrier)를 혼합한 2성분 현상제로 구분할 수 있다.

<3>

<4> 이러한 현상제를 이용하여 카피하는 경우, 프로세스 적합성을 가지기 위해서는 현상제가 유동성, 내케이킹성, 정착성, 대전성, 클리닝(cleaning)성 등이 우수해야만 한다. 상기 유동성, 내케이킹성, 정착성, 클리닝성 등을 높이기 위해 토너에 무기 미립자를 첨가하여 사용해 왔다.

<5> 일반적으로 도 1과 같이 Toner 표면에 첨가되는 외첨제(External Additive, 外添劑)로서는 실리카(SiO_2), Alumina(Al_2O_3) 등의 무기물 입자, Vinylidene Fluoride, PTFE(Poly Tetra Fluoro Ethylene) 등의 불소계수지 미립자, 유화중합방식으로 제조된 Acryl 및 Styrene-Acryl 수지미립자 등이 대표적인 것이다. 도 1에서 단위는 중량%이다.

<6> 종래 실리카 등의 무기미립자는 7-50 nm 정도의 입경을 가지고 토너에 분체로서의 유동성을 부여하기 위해 첨가된다. 통상 입경이 작은 외첨제를 첨가한 토너의 경우가 유동성은 양호하지만 실리카의 입경이 너무 작으면 토너에 가해지는 Stress에 의해 실리카가 토너 표면에 매립되어지는 경우가 발생하고 이에 따라 시간이 지남에 따라 유동성이 점점 저하하는 경우가 있어 외첨제 입자의 사이즈는 Print Quality(PQ)에 지대한 영향을 미친다. 또한 이러한 무기물 입자는 토너의 가장 바깥 표면에 존재하기 때문에 토너의 대전성에 크게 영향을 미친다.

<7> 그러나 소수화 처리된 실리카는 부대전성(負帶電性)이 강하고, 소수화 처리된 알루미나는 정대전성(正帶電性)이 강한 특성을 나타내어 토너에 미치는 대전(帶電)영향이 크다. 따라서 토너에 다량의 외첨제를 첨가할 필요가 있는 작은 입경을 갖는 고부가가치 고정세용 토너 및 차세대 Color 토너 등에 사용될 수 있으며, 특히 대량생산에 적합하면서도 나노크기이면서 입자의 크기가 균일하고, 입자끼리의 응집이 없는 단분산 형태의 무기입자의 제조방법에 대한 필요성이 절실히 요청되고

있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

<8> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 입자의 크기가 균일하며, 입자끼리의 응집이 없는 단분산 입자로의 제조가 가능하며, 균일한 코팅이 가능하며, 대량생산에 적합하며, 토너의 대전량 및 대전량 분포를 유지하여 고화질의 화상을 얻게 할 수 있는 티타니아 나노입자의 제조방법, 상기 방법에 의하여 제조된 티타니아 나노입자 및 상기 나노입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<9> 또한 본 발명은 균일한 코팅이 가능하며, 토너의 대전량 및 대전량 분포를 유지하여 고화질의 화상을 얻을 수 있는 현상제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

【과제 해결 수단】

<10> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

<11> (1) 티타니아 염 또는 티타니아 알콕사이드를 용매에 혼합하고 마이크로웨이브(microwave)를 조사하여 티타니아 전구체를 합성하는 단계;

<12> (2) 상기 단계 (1)에서 얻어진 티타니아 전구체를 함유하는 용액에 염기성 촉매를 첨가하여 티타늄 하이드록사이드의 구형 나노입자를 제조하는 단계;

<13> (3) 상기 단계 (2)에서 얻어진 티타늄 하이드록사이드를 건조 및 소성단계를 거쳐 결정상 티타니아 구형입자로 만드는 단계; 및

- <14> (4) 상기 단계 (3)에서 얻어진 나노입자를 소수화 처리를 수행하는 단계;
- <15> 를 포함하는 티타니아 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- <16> 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 단분산 구형의 티타니아 나노입자를 제공한다.
- <17> 또한 본 발명은 상기 구형의 티타니아 나노입자를 포함하는 현상제를 제공한다.

【효과】

- <18> 본 발명의 티타니아 나노입자의 제조방법에 따르면 입자의 크기가 균일하며, 입자끼리의 응집이 없는 단분산 입자로의 제조가 가능하며, 균일한 코팅이 가능하며, 대량생산에 적합하며, 토너의 대전량 및 대전량 분포를 유지하여 고화질의 화상을 얻게 할 수 있으며, 상기 티타니아 나노입자로부터 얻어진 현상용 토너 외첨제를 사용하면 균일한 코팅이 가능하며, 토너의 대전량 및 대전량 분포를 유지하여 고화질의 화상을 얻을 수 있다.

【발명의 실시를 위한 구체적인 내용】

- <19> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<20> 이하 본 명세서에서 설명하는 토너(토너)는 칼라 토너(Color Tonor)와 블랙/화이트(Black Bhite 토너)를 총칭하는 것이다. 또한, 구형이란 완전구형뿐만 아니라, 통상 구형도(구형 때)가 0.6~1의 범위에 있는 구형도 포함한다. 구형도(구형 때)란 실제의 입자와 동일체적을 가지는 공의 표면적/실제의 입자 표면적을 의미한다.

<21> 본 발명의 티타니아 나노입자의 제조방법은 구형 티타니아 입자의 합성공정 기술의 연구로 대량생산에 적합하면서도 균일한 크기의 입자로 제조할 수 있으며, 이러한 단분산 구형 입자의 표면을 소수성(hydrophobic) 물질로 코팅함으로써 종래 실리카나 알루미늄을 토너용 외침제로 사용했을 때 나타나는 부대전성이나 정대전성으로 인한 응집 문제를 해결할 수 있다.

<22> 본 발명의 티타니아 나노입자의 제조방법은 (1) 티타니아 염 또는 티타니아 알콕사이드를 용매에 혼합하고 마이크로웨이브를 조사하여 티타니아 전구체를 합성하는 단계; (2) 상기 단계 (1)에서 얻어진 티타니아 전구체를 함유하는 용액에 염기성 촉매를 첨가하여 티타늄 하이드록사이드의 구형 나노입자를 제조하는 단계; (3) 상기 단계 (2)에서 얻어진 티타늄 하이드록사이드를 건조 및 소성단계를 거쳐 결정상 티타니아 구형입자로 만드는 단계; 및 (4) 상기 단계 (3)에서 얻어진 나노입자를 소수화 처리를 수행하는 단계를 포함한다.

<23> 본 발명의 티타니아 나노입자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명하면 다음과 같다.

<24> <단계 (1)>

<25> 본 단계는 티타늄 염 또는 티타늄 알콕사이드를 용매에 혼합 한 후 마이크로웨이브(Microwave)를 조사하여 구형 티타니아 전구체를 만드는 단계로서, 상기 마이크로웨이브는 300-3000 MHz의 파장이 사용되며, 마이크로웨이브의 조사를 통하여 용액이 순간적으로 가열되어 티타니아 전구체가 형성된다.

<26> 바람직하기로는 상기 (1)단계는 도 2에 도시된 바와 같이 마이크로웨이브가 조사되는 반응관에 용액을 통과시키는 것이 좋으며, 구체적인 예로 2450 MHz를 발진하는 Magnetron과 Isolator를 지니고 있는 최대출력 5 KW급의 마이크로웨이브 조사장치(신일본무선사(JRC) : Microwave 발생장치(NJA))가 구비된 반응관을 용액 유량을 300-1500 cc/min으로 진행하여, 반응 출구 온도는 70-80 °C로 조정하며, 반응관 체류시간은 10-60 sec로 할 수 있다.

<27> 상기 티타니아 염으로는 티타늄 옥시 클로라이드, 티타늄 클로라이드, 티타늄 나이트레이트, 티타늄 설페이트 등을 사용할 수 있으며, 티타늄 알콕사이드로는 C1-C12의 티타늄 알콕사이드가 사용될 수 있으며, 구체적인 예로는 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 또는 티타늄 부톡사이드 등을 사용할 수 있다.

<28> 상기 용매로는 티타늄 염 또는 티타늄 알콕사이드를 용해시킬 수 있는 것이 한정되지 않으며, 구체적인 예로 물, 알코올 또는 알코올 수용액이 사용될 수 있다. 알코올로서는 C1-C5의 알코올이 바람직하며, 구체적인 예로 메틸알코올, 에틸

알코올, 프로필알코올, 이소 프로필알코올, 부틸알코올 등의 용제가 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있으며, 용매로서 가장 바람직하기로는 알코올의 함량이 30-95 부피%인 알코올수용액을 사용하는 것이 좋다.

<29> 또한 상기 티타니아 염 또는 티타니아 알콕사이드의 농도는 용매에 $0.01 \sim 1$ M/liter로 포함되는 것이 좋으며, 또한 응집 방지를 위해 분산제를 사용할 수 있으며, 상기 분산제로는 HPC, PVA, PVP등이 사용될 수 있으며, 이중 HPC가 가장 단 분산된 입자를 얻을 수 있으며, 분산제 사용량은 전체 혼합액 리터당 0.1-2 g을 사용하는 것이 바람직하다.

<30> <단계 (2)>

<31> 본 발명의 단계 (2)에서는, 상기 단계 (1)에서 얻어진 티타니아 전구체를 함유하는 용액에 염기성 촉매를 첨가하여 티타늄 하이드록사이드(Titanium Hydroxide)를 제조한다. 이때, 상기 염기의 첨가를 통해 용액의 pH를 5-10 범위로 조절하는 것이 바람직하다.

<32> 상기 염기성 촉매는 아민기 또는 하이드록시기를 함유하는 화합물 또는 이의 수용액이 적합하며, 이의 구체적인 예로는 암모니아, 수산화나트륨, 알킬아민 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

<33> <단계 (3)>

<34> 본 발명의 단계 (3)에서는, 상기 (2)단계에서 얻어진 티타니아 하이드록사이

드를 건조 한 후 소성하는 단계로서, 바람직하기로는 50-70 °C에서 1시간 내지 3시간 예비건조 후 100-130 °C에서 4시간 내지 12시간 본 건조를 진행하는 것이 바람직하다. 또한 소성 단계는 결정상을 가지도록 진행하는 단계로서 Rutile형을 가지도록 600-800 °C에서 1시간 내지 4시간 소성을 하는 것이 바람직하다.

<35> <단계 (4)>

<36> 이어, 본 발명의 단계 (4)에서는, 상기 단계(3)에서 얻어진 티타니아 나노입자의 표면을 소수화 처리하여 최종 표면이 소수화처리된 티타니아 나노입자를 제조한다.

<37> 상기 소수화 처리는 통상의 실란 커플링제 또는 티타늄 커플링제를 사용하여 소수화 처리를 할 수 있으며, 실란 커플링제의 구체적인 예로는 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilanzane, HMDS), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS), 디메틸디에톡시실란(dimethyldiethoxysilane, DMDES), 트리메틸에톡시실란(trimethylethoxysilane, TMES)등의 소수화제를 사용할 수 있으며, 티타늄 커플링제의 구체적인 예로는 Isopropyl triisostearoyl titanate(KR-TTS), Isopropyl dimethaacryl isostearoyl titanate(KR-7), Isopropyl tri(dodecyl)benzenesulfonyl titanate(KR-9S), Isopropyl tri(dioctyl)pyrophosphato titanate (KR-38S), Di(cumyl)phenyl oxoethylene titanate (KR-134S), Di(dioctyl)pyrophosphate oxoethylene titanate (KR-138S), Neopentyl(diallyl)oxy, tri(dioctyl)pyro-phosphato titanate (LICA-38)등의 소수

화제를 사용하여 수행될 수 있다.

<38> 상기 소수화제는 티타니아 나노입자(고형분 함량 대비) 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

<39> 상기와 같은 본 발명에 의해 제조된 티타니아 나노입자는 거의 동일한 크기를 갖는 단분산 구형의 형태를 가지며, 이러한 단분산 구형 입자의 표면을 소수성(hydrophobic) 물질로 코팅함으로써 토너용 외첨제로 유용하게 사용될 수 있다.

<40> 이렇게 제조된 본 발명의 티타니아 나노입자는 입경을 임의로 조정가능하며, 토너용 외첨제로 사용할 경우 입경이 30 내지 200 nm의 크기인 것이 좋으며, 필요에 따라 중심값을 각각 30 nm, 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm인 구형의 형태를 가질 수 있다.

<41> 또한 본 발명의 티타니아 나노입자는 물에 대한 접촉각이 100 ° 이상을 나타낸다.(물에 대한 접촉각의 경우 측정한계값이 170° 이나 이론적으로 180° 까지 가질 수 있다) 상기 물에 대한 접촉각이 100° 미만인 경우는 소수성이 떨어져 토너 외첨제로 사용시 대기중의 수분 흡착이라든지, 응집문제로 인해, 토너의 인쇄성이 떨어질 수 있다.

<42> 또한 상기 본 발명의 티타니아 나노입자의 비표면적은 20 내지 100 m²/g인 것이 바람직하다. 상기 비표면적이 20 m²/g 미만인 경우는 입자의 응집이 심할 수 있으며, 이는 결국 토너의 외첨제로 코팅시 균일화시키기가 어렵기 때문에 토너의

인쇄특성이 떨어질수 있는 문제점이 있을 수 있으며, 100 m²/g을 초과하는 경우는 결국 일차 입자가 너무 작다는 이야기 이므로, 단입자에 소수성 코팅도 어려울뿐더러, 적은 양으로도 토너의 표면을 완전히 둘러싸게 되어 인쇄시 부분 인쇄가 되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

<43> 상기와 같이 제조된 본 발명의 티타니아 나노입자는 토너 외첨제, 특히 정전하상 현상용 토너 외첨제로 사용될 수 있다. 상기 토너 외첨제는 단일 또는 2 종 이상을 병용하여 사용할 수도 있다.

<44> 상기 티타니아 나노입자가 토너 외첨제로 사용될 경우 그 배합량은, 토너 입자 100 중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부로 사용되는 것이다. 그 배합량이 상기 범위내일 경우 토너 입자에의 부착이 충분히 일어나고, 양호한 유동성을 얻을 수 있을 뿐 아니라, 토너 입자의 대전성 향상에도 좋다.

<45> 상기 티타니아 나노입자는 토너 입자 표면에 단순히 기계적으로 부착될 수도 있고, 표면에 완만하게 고정되어 있어도 좋다. 또한, 토너 입자의 전 표면을 커버하고 있을 수도 있고, 일부를 커버하고 있을 수도 있다.

<46> 상기와 같이 티타니아 나노입자가 토너 외첨제로 사용된 정전하상 현상용 토너는, 단일 성분 현상제로서 사용할 수 있지만, 이를 캐리어로 혼합하여 2 성분 현상제로도 사용할 수 있다. 2 성분 현상제로 사용하는 경우, 토너 외첨제는 미리 토너 입자에 첨가하지 않고, 토너 입자와 캐리어의 혼합시 첨가하고, 토너 입자의

표면 피복을 수행하는 것이 좋다. 이때, 캐리어로는 철분 등 공지의 것을 사용할 수 있으며, 공지의 혼합비율에 따라 혼합할 수 있다.

<47> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<48> [실시예]

<49> 실시예 1. 30 nm급 구형 티타니아 나노입자 제조

<50> 마이크로웨이브 조사장치(신일본무선사(JRC) : Microwave 발생장치(NJA))를 도 1과 같이 구비하여 하기 표 1과 같은 조건으로 합성을 진행하였으며, 그 결과 평균입경 30 nm급의 구형 티타니아 전구체를 얻을 수 있었으며, 이를 여과 및 건조시킨 후 열처리 하여 도 3과 같이 30 nm급의 티타니아 나노입자 분말을 수득하였다. 상기 분말의 비표면적 측정 결과 $58 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 상기 수득한 티타니아 나노입자(고형분 함량 대비) 100 중량부에 16.57 중량부의 디메틸디에톡시실란(DMDES)를 투입하고, 이를 refluxing하여 소수화처리하여 티타니아 나노입자를 얻었다. 표면처리된 티타니아 입자의 물에 대한 접촉각 측정 결과 도 7과 같이 150° 이상인 것을 확인하였다.

<51> 실시예 2. 50 nm급 구형 티타니아 나노입자 제조

<52> 상기 실시예 1에서 사용된 마이크로웨이브 조사장치(제조사, 제품명 기재요망)를 이용하여 표 1과 같은 조건으로 합성을 진행하였으며, 그 결과 평균입경 50 nm급의 구형 티타니아 전구체를 얻을 수 있었으며, 이를 여과 및 건조시킨 후 열처리 하여 도 4와 같이 50 nm급의 티타니아 나노입자 분말을 수득하였다. 상기 분말의 비표면적 측정 결과 $42 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 상기 수득한 티타니아 나노입자(고형분 함량 대비) 100 중량부에 12 중량부의 디메틸디에톡시실란(DMDES)를 투입하고, 이를 refluxing하여 소수화처리하여 티타니아 나노입자를 얻었다. 표면처리된 티타니아 입자의 물에 대한 접촉각 측정 결과 도 8과 같이 150° 이상인 것을 확인하였다.

<53> 실시예 3. 100 nm급 구형 티타니아 나노입자 제조

<54> 상기 실시예 1에서 사용된 마이크로웨이브 조사장치(제조사, 제품명 기재요망)를 이용하여 표 1과 같은 조건으로 합성을 진행하였으며, 그 결과 평균입경 100 nm급의 구형 티타니아 전구체를 얻을 수 있었으며, 이를 여과 및 건조시킨 후 열처리 하여 도 5와 같이 100 nm급의 티타니아 나노입자 분말을 수득하였다. 상기 분말의 비표면적 측정 결과 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 상기 수득한 티타니아 나노입자(고형분 함량 대비) 100 중량부에 7.14 중량부의 디메틸디에톡시실란(DMDES)를 투입하고, 이를 refluxing하여 소수화처리하여 티타니아 나노입자를 얻었다. 표면처리된 티타니아 입자의 물에 대한 접촉각 측정 결과 도 9과 같이 150° 이상인 것을 확인하

였다.

<55> 실시예 4. 200 nm급 구형 티타니아 나노입자 제조

<56> 상기 실시예 1에서 사용된 마이크로웨이브 조사장치(제조사, 제품명 기재요망)를 이용하여 표 1과 같은 조건으로 합성을 진행하였으며, 그 결과 평균입경 200 nm급의 구형 티타니아 전구체를 얻을 수 있었으며, 이를 여과 및 건조시킨 후 열처리 하여 도 5와 같이 200 nm급의 티타니아 나노입자 분말을 수득하였다. 상기 분말의 비표면적 측정 결과 $17 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 상기 수득한 티타니아 나노입자(고형분 함량 대비) 100 중량부에 4.86 중량부의 디메틸디에톡시실란(DMDES)를 투입하고, 이를 refluxing하여 소수화처리하여 티타니아 나노입자를 얻었다. 표면처리된 티타니아 입자의 물에 대한 접촉각 측정 결과 도 10과 같이 150° 이상인 것을 확인하였다.

<57> [표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
Operation				
TiOCl ₂ 농도	0.02M	0.04M	0.06M	0.1M
IPA/H ₂ O (부피비)	5	5	5	5
반응출구온도 (°C)	76	77	78	73
Flow Rate (cc/min)	1020	910	800	750
Res. Time (sec)	12.7	14.1	16.2	17.6
pH (NH ₄ OH 1N 용액)	7.57	8.87	8.43	8.20
Output Sample				
평균입경 (nm)	≒30	≒50	≒100	≒200

<59> 실시예 5 내지 8. 외첨제 혼합 토너(일성분 현상제)의 제조

<60> 유리전이온도가 60 °C이고, 연화점이 100 °C인 폴리에스테르 수지 96 중량부와 색제(상품명: 카민 6BC, 스미카 컬러 제조) 4 중량부를 용융하면서 혼련하고 분쇄한 뒤, 분급하여 평균입경이 7 μm 인 토너를 수득하였다. 이 토너 10 g에 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 티타니아 미세분말을 각각 0.3 g씩 혼합하여 외첨제 혼합 토너(실시예 5-8)를 제조하였다.

<61> 본 발명의 현상제의 성능을 확인하기 위하여 상기 실시예 5 내지 8에서 제조한 현상제를 이용하여 하기의 방법으로 토너 사용량에 대해 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<62> 먼저, 토너 사용량측정은

<63> (a)실험을 진행하기 이전에 CRU(토너 카트리지)의 하중을 측정하는 단계

<64> (b)글자/A4 크기 종이 상에 5,000 프린트를 인쇄하는 단계

<65> (C) 5,000 프린트를 완료한 이후에, CRU의 하중을 측정하는 단계

<66> (d) 5,000 프린트 당 토너 소모량을 얻고 그 다음 1장의 프린트에 사용한 토너 소모량을 얻는 단계를 통하여 측정하였다. 비교예로는 본 발명의 상기 티타니아 나노입자를 사용하지 않은 것을 제외하고는 각각 실시예 5와 동일한 방법으로 제조한 현상제(비교예 1)를 사용하였다.

<67> [표 2]

1성분 현상제 토너 usage (mg/pg@78/80)	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1
	17.7	18.3	16.9	19.6	23.8

<69> 본 발명의 상기 실시예 5-8의 현상제를 사용한 경우 프린트 내내 고화질의 선명한 화상을 나타내었으며, 특히 상기 표 2에 나타난 바와 같이 토너사용량이 현저히 줄어든 것을 확인할 수 있었다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

(1) 티타니아 염 또는 티타니아 알콕사이드를 용매에 혼합하고 마이크로웨이브를 조사하여 티타니아 전구체를 합성하는 단계;

(2) 상기 단계 (1)에서 얻어진 티타니아 전구체를 함유하는 용액에 염기성 촉매를 첨가하여 티타늄 하이드록사이드의 구형 나노입자를 제조하는 단계;

(3) 상기 단계 (2)에서 얻어진 티타늄 하이드록사이드를 건조 및 소성단계를 거쳐 결정상 티타니아 구형입자로 만드는 단계; 및

(4) 상기 단계 (3)에서 얻어진 나노입자를 소수화 처리를 수행하는 단계;

를 포함하는 티타니아 나노입자의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 단계 (1)의 티타니아 염 또는 티타니아 알콕사이드는 티타늄 옥시 클로라이드, 티타늄 클로라이드, 티타늄 나이트레이트, 티타늄 설페이트, 및 C1-C12의 티타늄 알콕사이드로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 티타니아 나노입자의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 단계 (2)의 염기성 촉매는 아민기, 하이드록시기를 함유하는 화합물 또는 이의 수용액인 것을 특징으로 하는 티타니아 나노입자의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 단계 (2)의 염기성 촉매는 촉매의 첨가 후 혼합용액의 pH가 5 내지 10 사이가 되도록 첨가하는 특징으로 하는 티타니아 나노입자의 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 단계 (3)에서 건조는 50-70 °C에서 1시간 내지 3시간 예비건조 후 100-130 °C에서 4시간 내지 12시간 본 건조를 진행하는 것을 특징으로 하는 티타니아 나노입자의 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 단계 (3)에서 소성은 600-800 °C에서 1시간 내지 4시간 소성하는 것을 특징으로 하는 티타니아 나노입자 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 단계 (4)의 소수화 처리는 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS), 디메틸디에톡시실란(dimethyldiethoxysilane, DMDES), 트리메틸에톡시실란(trimethylethoxysilane, TMES), Isopropyl triisostearoyl titanate(KR-TTS), Isopropyl dimethaacryl isostearoyl titanate(KR-7), Isopropyl tri(dodecyl)benzenesulfonyl

titanate(KR-9S), Isopropyl tri(dioctyl)pyrophosphato titanate (KR-38S), Di(cumyl)phenyl oxoethylene titanate (KR-134S), Di(dioctyl)pyrophosphate oxoethylene titanate (KR-138S), Neopentyl(diallyl)oxy, tri(dioctyl)pyrophosphato titanate (LICA-38)등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 소수화제로 수행되는 것을 특징으로 하는 티타니아 나노입자의 제조방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

상기 단계(4)의 소수화제는 결정상 티타니아 나노입자(고형분 함량 대비) 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 티타니아 나노입자의 제조방법.

【청구항 9】

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 단분산 구형 형태의 티타니아 나노입자.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

상기 티타니아 나노입자는 그 평균입경이 30 내지 200 nm이고, 비표면적이 20 내지 100 m²/g인 것을 특징으로 하는 티타니아 나노입자.

【청구항 11】

제9항에 있어서,

상기 티타니아 나노입자는 물에 대한 접촉각이 100 내지 170 ° 인 것을 특징

으로 하는 티타니아 나노입자.

【청구항 12】

제9항에 있어서,

상기 티타니아 나노입자는 정전하상 현상을 위한 토너 외침제용인 것을 특징으로 하는 티타니아 나노입자..

【청구항 13】

제9항 기재의 티타니아 나노입자와 토너 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 현상제.

【청구항 14】

제13에 있어서,

캐리어를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 현상제.

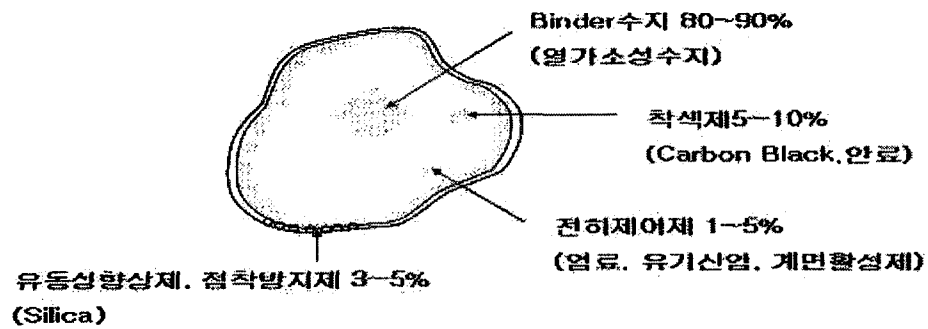
【청구항 15】

제13항에 있어서,

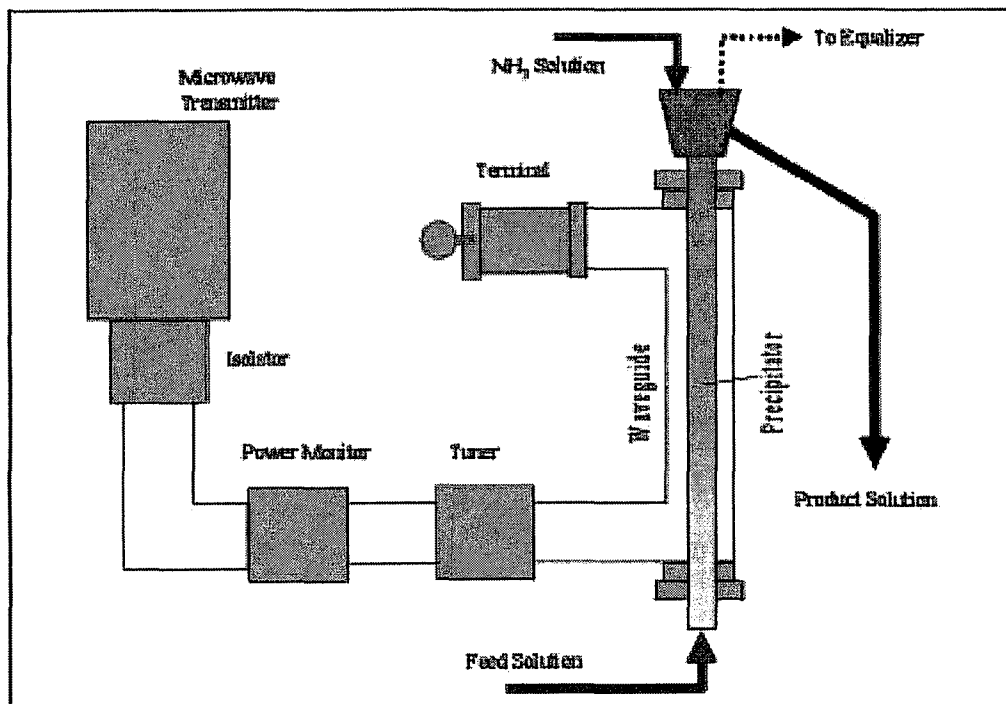
토너 입자 100 중량부에 대하여 상기 티타니아를 나노입자 0.01 내지 20 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 현상제.

【도면】

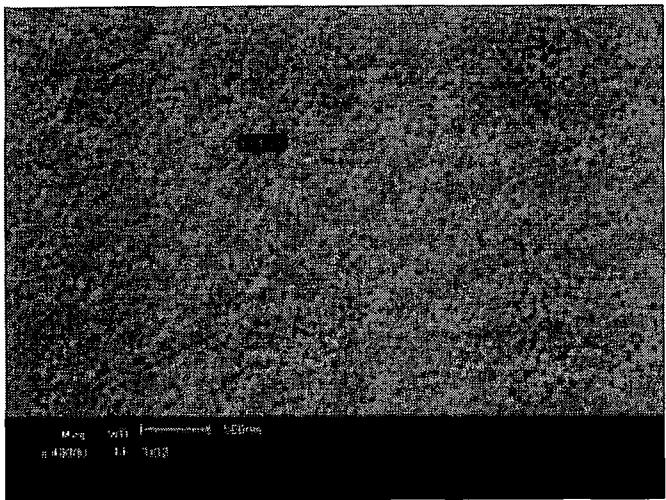
【도 1】



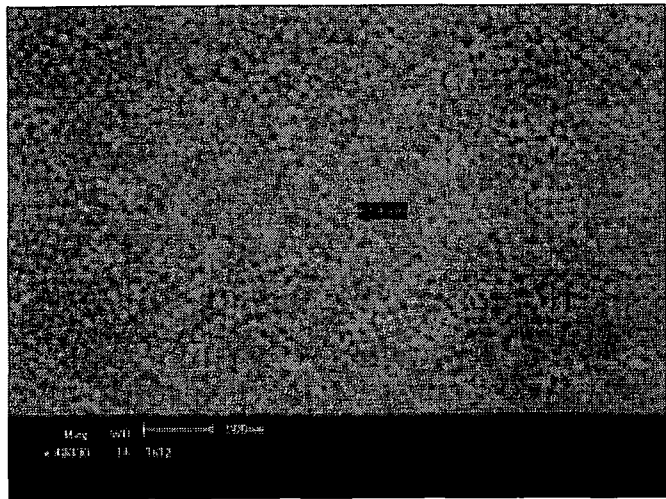
【도 2】



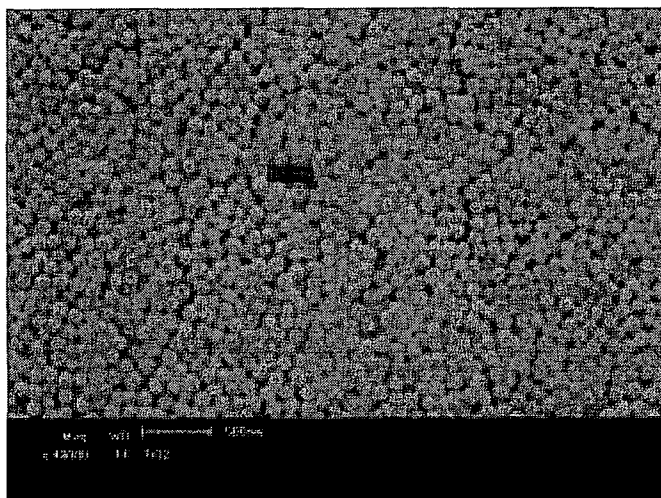
【도 3】



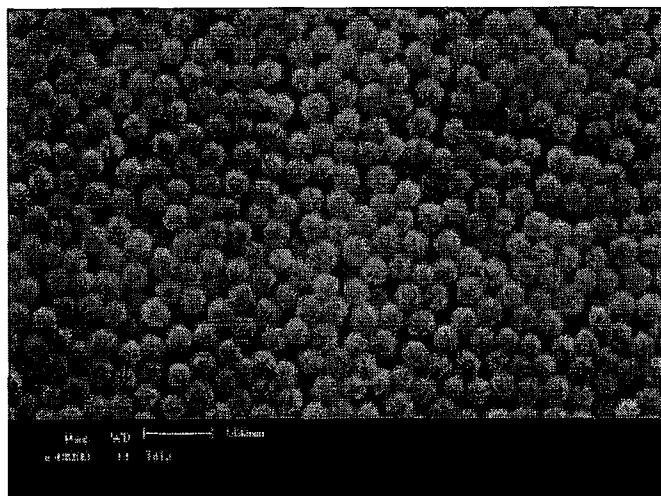
【도 4】



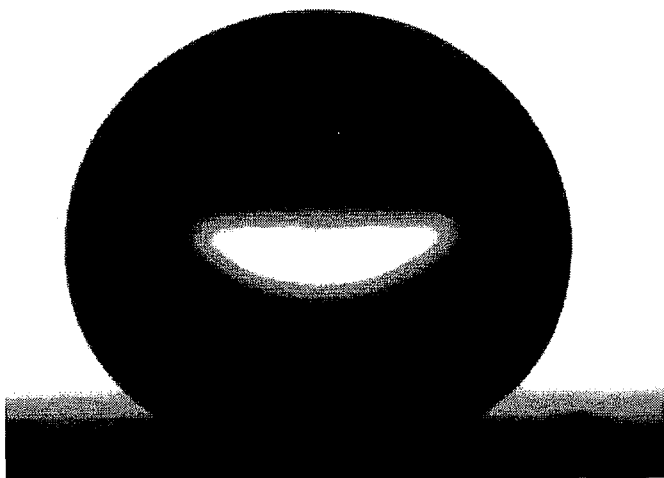
【도 5】



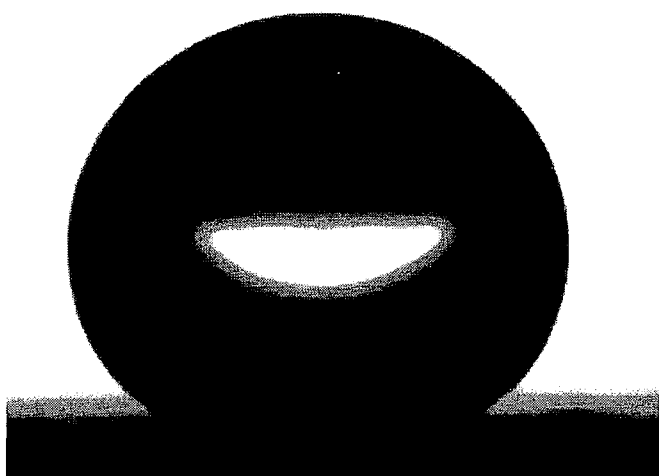
【도 6】



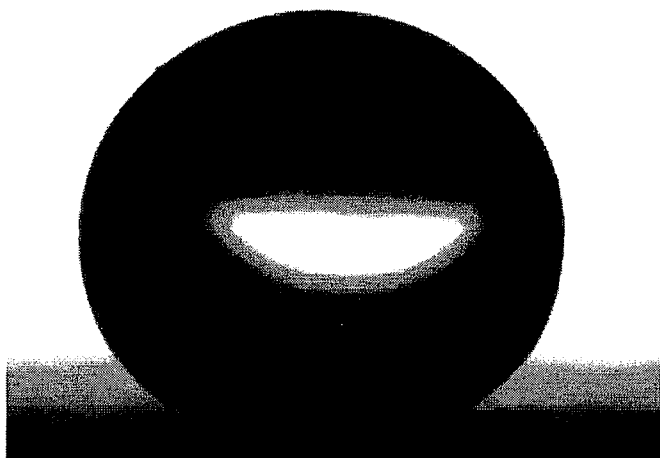
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

