(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0150815
(43) 공개일자 2024년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/08 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) *C08L 83/06* (2006.01)
C08L 83/16 (2006.01) *C09C 1/30* (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01) *G03G 9/097* (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
G03G 9/08 (2020.08)
C08K 3/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7033046(분할)
(22) 출원일자(국제) 2019년08월06일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2021-7006439
원출원일자(국제) 2019년08월06일
심사청구일자 2022년02월16일
(85) 번역문제출일자 2024년10월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/045225
(87) 국제공개번호 WO 2020/033357
국제공개일자 2020년02월13일
(30) 우선권주장
62/715,556 2018년08월07일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
캐보트 코포레이션
미국 02210 메사추세츠 보스턴, 스위트 1400, 투 씨포트 래인
(72) 발명자
투, 하이루오
미국 01821 메사추세츠주 빌레리카 콘코드 로드 157 캐보트 코포레이션
슝, 진청
미국 01821 메사추세츠주 빌레리카 콘코드 로드 157 캐보트 코포레이션
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 24 항

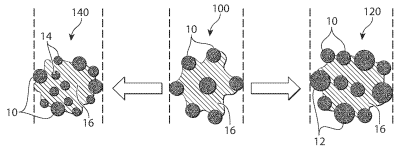
(54) 발명의 명칭 **토너 첨가제용 복합 입자**

(57) 요 약

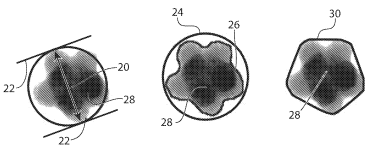
금속 산화물-중합체 복합 입자는 40-75 nm 또는 100-150 nm의 중간 입자 크기 D50 및 적어도 0.06의 평균 RTA를 갖는다. 대안적으로 또는 추가로, 금속 산화물-중합체 복합재는 크기, 입자 크기 분포, 또는 형상이 상이한 금속 산화물 입자들의 2개 이상의 군집을 포함한다. 대안적으로 또는 추가로, 알킬실란을 포함한 다성분 소수화

(뒷면에 계속)

대 표 도

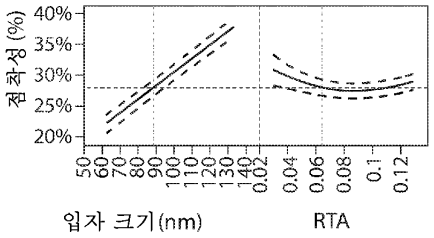


도 1A



도 1B

시스템을 사용하여 금속 산화물-중합체 복합 입자를 제조하면 복합 입자의 마찰대전이 증가한다.



도 8A

(52) CPC특허분류
C08K 9/06 (2013.01)
C08L 83/06 (2013.01)
C08L 83/16 (2019.01)
C09C 1/3081 (2013.01)
C09C 3/12 (2013.01)
G03G 9/0821 (2013.01)
G03G 9/09708 (2013.01)
G03G 9/09716 (2013.01)
G03G 9/09783 (2013.01)

(72) 발명자
말림보, 폴 에스.
미국 01821 메사추세츠주 빌레리카 콘코드 로드 157 캐보트 코포레이션
포미체브, 드미트리
미국 01821 메사추세츠주 빌레리카 콘코드 로드 157 캐보트 코포레이션

(30) 우선권주장
62/858,585 2019년06월07일 미국(US)
62/868,172 2019년06월28일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

복수의 금속 산화물 입자 및 중합체 매트릭스를 포함하는 분말 형태의 금속 산화물-중합체 복합 입자이며, 여기서,

금속 산화물 입자들은 금속 산화물 입자들을 중합체 매트릭스에 공유적으로 부착시키는 이관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 표면-개질되고;

중합체 매트릭스의 중합체는 이관능성 성분의 중합체 또는 공중합체이고;

금속 산화물-중합체 복합 입자는 40-75 nm의 중간 입자 크기 D50 및 적어도 0.06의 평균 RTA를 갖는 것인,

금속 산화물-중합체 복합 입자.

청구항 2

복수의 금속 산화물 입자 및 중합체 매트릭스를 포함하는 분말 형태의 금속 산화물-중합체 복합 입자이며, 여기서,

금속 산화물 입자들은 금속 산화물 입자들을 중합체 매트릭스에 공유적으로 부착시키는 이관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 표면-개질되고;

중합체 매트릭스의 중합체는 이관능성 성분의 중합체 또는 공중합체이고;

금속 산화물-중합체 복합 입자들은 100-150 nm의 중간 입자 크기 D50 및 적어도 0.06의 평균 RTA를 갖는 것인,

금속 산화물-중합체 복합 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 산화물 입자들이 유니모달(unimodal) 크기 분포를 갖는 것인 복합 입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1.22 초과의 평균 입자 조도를 갖는 복합 입자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 1.25 초과의 평균 입자 조도를 갖는 복합 입자.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 산화물-중합체 복합 입자의 표면의 적어도 일부가 제2 소수화제로 개질된 것인 복합 입자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 RTA가 0.08 내지 0.13인 복합 입자.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 산화물-중합체 복합 입자가 적어도 15%의 금속 산화물을 포함하는 것인 복합 입자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 이관능성 성분이 화학식 $[R^{3}_{3-x}(OR^{1})_{x}]SiR^{2}Q$를 가지며, 여기서 x는 1,

2 또는 3이고, R^1은 메틸 또는 에틸이고, R^2는 화학식 C_nH_{2n} (여기서, n=1-10)을 갖는 알킬 링커(linker)이고, R^3은 메틸 또는 에틸이고, Q는 치환된 또는 비치환된 비닐, 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르기이고, 단, Q가 치환된 또는 비치환된 비닐인 경우, n은 2-10인 복합 입자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 소수화 시스템이 금속 산화물 입자들에 공유적으로 부착된 일관능성 성분을 추가로 포함하는 것인 복합 입자.

청구항 11

제10항에 있어서, 일관능성 성분이 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 가지며, 여기서 R^1은 메틸 또는 에틸이고, z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기 또는 R^2Ph이고, 여기서 Ph는 비치환된 페닐 기이거나, 또는 C1-C10 분지형 또는 비분지형 알킬, 할로겐, C1-C10 알킬에테르, 메톡시, 에톡시 또는 히드록시로 치환된 페닐 기인 복합 입자.

청구항 12

토너 입자의 표면 주위에 배치된 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 금속 산화물-중합체 복합 입자를 포함하는 토너 조성물.

청구항 13

복수의 금속 산화물 입자 및 중합체 매트릭스를 포함하는 금속 산화물-중합체 복합 입자를 포함하는 분말과 혼합된 토너 입자들을 포함하는 토너 조성물이며, 여기서,

금속 산화물 입자들은, 금속 산화물 입자들을 중합체 매트릭스에 공유적으로 부착시키는 이관능성 성분, 및 금속 산화물 입자들에 공유적으로 부착된 일관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 표면-개질되고;

금속 산화물-중합체 복합 입자의 표면의 적어도 일부는 제2 소수화제로 개질되고, 중합체 매트릭스의 중합체는 이관능성 성분의 중합체 또는 공중합체이고;

HH 조건에서 토너의 마찰대전은, 일관능성 성분이 이관능성 성분으로 대체된 대조군 금속 산화물-중합체 복합재를 포함하는 토너의 것보다 규모가 적어도 9% 더 큰 것인,

토너 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, LL 조건에서 토너의 마찰대전이, 일관능성 성분이 이관능성 성분으로 대체된 대조군 금속-산화물 중합체 복합재를 포함하는 토너의 것보다 규모가 적어도 10% 더 큰 것인, 토너 조성물.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 일관능성 성분 및 이관능성 성분 둘 모두가 실란 기를 포함하는 것인 토너 조성물.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 일관능성 성분이 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 가지며, 여기서 R^1은 메틸 또는 에틸이고, z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기인 토너 조성물.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 일관능성 성분의 용해도가 10 내지 0.06 g/L, 바람직하게는 9 내지 0.03 g/L, 보다 바람직하게는 8 내지 0.1 g/L, 가장 바람직하게는 7 내지 0.5 g/L인 토너 조성물.

청구항 18

이관능성 성분 및 일관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템, 및 금속 산화물 입자들을 포함하는 수분산액을 제조하는 단계이며, 여기서 이관능성 성분 및 일관능성 성분은 금속 산화물 입자들에 화학적으로 부착되는 것인 단계;

수분산액에 중합 개시제를 첨가하여, 금속 산화물 입자들을 표면에 갖는 금속 산화물-중합체 복합 입자를 형성하는 단계이며, 여기서 금속 산화물-중합체 복합 입자의 중합체 매트릭스는 제1 소수화 시스템의 중합체 또는 공중합체인 단계; 및

금속 산화물-중합체 복합 입자를 건조시켜 분말을 형성하는 단계

를 포함하는, 복합 입자를 제조하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 금속 산화물-중합체 복합 입자를 건조시키기 전 또는 후에 제2 소수화제로 처리하여 소수화된 금속 산화물-중합체 복합 입자를 생성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 일관능성 성분 및 이관능성 성분 둘 모두가 실란 기를 포함하는 것인 방법.

청구항 21

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 일관능성 성분이 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 가지며, 여기서 R^1은 메틸 또는 에틸이고, z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기인 방법.

청구항 22

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 이관능성 성분이 화학식 $[R^3_{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$를 가지며, 여기서 x는 1, 2 또는 3이고, R^1은 메틸 또는 에틸이고, R^2는 화학식 C_nH_{2n} (여기서, n=1-10)을 갖는 알킬 링커이고, R^3은 메틸 또는 에틸이고, Q는 치환된 또는 비치환된 비닐, 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 기이고, 단, Q가 치환된 또는 비치환된 비닐인 경우, n은 2-10인 방법.

청구항 23

제18항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 분산액이 스티렌, 치환된 또는 비치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체, 올레핀 단량체, 비닐 에스테르, 또는 아크릴로니트릴 중 1종 이상을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제18항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 일관능성 성분의 용해도가 10 내지 0.06 g/L, 바람직하게는 9 내지 0.03 g/L, 보다 바람직하게는 8 내지 0.1 g/L, 가장 바람직하게는 7 내지 0.5 g/L인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 산화물-중합체 복합 입자의 크기, 모폴로지 및 마찰대전(tribocharge)의 조작에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자사진 이미지 형성은, 광수용체 드럼 또는 벨트의 표면을 균일하게 대전시키는 단계; 광수용체 표면을 광에 노출시키고 광수용체 표면 상에 전하 패턴 (즉, 잠상)을 형성하여, 실제 이미지로 전사될 정보를 미러링(mirror)하는 단계; 결합제 수지 내에 분산된 착색제를 포함하는 정전 하전 토너 입자들로 잠상을 현상하는 단계; 현상된 토너를 기판 (예를 들어, 종이) 상으로 전사하는 단계; 이미지를 기판 상으로 융합시키는 단계; 및 잔여 정전하를 소거하고 광수용체 드럼으로부터 잔류 토너 입자들을 세정함으로써 다음 사이클을 위한 광수용체

표면을 준비하는 단계를 포함한다.

[0003] 전자사진 및 정전기 프린팅에서 사용되는 토너는 결합제 수지 및 착색제를 포함하며, 전하 제어제, 오프셋(offset)-방지제, 및 기타 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 유동성, 전사성, 정착성, 및 세정 특성을 포함한 토너 입자의 선택된 특성을 개선시키기 위해 종종 토너 입자와 외부 토너 첨가제, 예컨대 금속 산화물 입자가 배합된다. 단일 토너 조성물에서 다양한 외부 첨가제를 사용하여 토너의 여러가지 특성을 증진시킬 수 있다. 예를 들어, 어떤 첨가제는 대전성(chargeability), 즉, 마찰대전을 개선시키기 위해 선택될 수 있다. 어떤 것은 세정 성능 또는 내습성을 개선시키기 위해 선택될 수 있다. 물론, 하나의 기능을 위해 최적화된 토너 첨가제가 다양한 첨가제에 의해 부여된 기능에 해롭지 않은 것이 바람직하다.

[0004] 토너 첨가제에 의해 부여되는 하나의 기능은 유동성의 유지 및 간격이다. 토너 입자들이 서로 접착하면 잘 유동하지도 않을 것이며; 첨가제는 토너 분말의 점착성을 감소시키는 역할을 한다. 첨가제 입자들은 경질(hard)인 경향이 있다. 반면에, 토너는 보다 연질의 중합체들로부터 형성된다. 파생되는 토너 입자들의 응괴는 전자사진 장치의 작동 및 프린트 품질 둘 모두에 해롭다. 실제로, 제조업자들은 프린팅 페이지를 생성하기 위해 필요한 에너지를 감소시키고자 해왔기 때문에, 보다 연질의 중합체 (즉, 저 Tg 중합체)에 의지하여, 토너를 기판에 융합시키기 위해 필요한 열량을 감소시켜 왔다. 그러나, 경질의 첨가제 입자들이 연질 토너 입자들 내에 매립되어 첨가제의 효과를 감소시킬 수 있다. 첨가제 입자의 크기가 증가하면 매립이 감소하지만, 입자들이 클수록 또한 더 무거워지고 토너 입자로부터의 드롭-오프(drop-off) 속도가 더 높아진다. 물론, 토너에서 드롭-오프되는 첨가제 입자들은 토너 조성물의 일부로서의 그의 기능을 수행할 수 없다. 미국 특허 제9,568,847호에 기재된 금속 산화물-중합체 복합 입자는 토너 입자들 내의 제한된 매립 및 제한된 드롭-오프 둘 모두를 나타내면서 토너 입자들 사이에서 스페이서(spacer)로서의 역할을 한다. 이제, 금속-산화물 복합 입자들의 조도, 형상 및 크기를 추가로 조작하여 자유-유동 성능을 개선시키고 그의 마찰대전 특징 및 굴절률을 조작하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0005] 한 측면에서, 분말 형태의 금속 산화물-중합체 복합 입자는 복수의 금속 산화물 입자 및 중합체 매트릭스를 포함하며, 여기서 금속 산화물 입자들은 금속 산화물 입자들을 중합체 매트릭스에 공유적으로 부착시키는 이관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 표면-개질되고; 중합체 매트릭스의 중합체는 이관능성 성분의 중합체 또는 공중합체이고; 금속 산화물-중합체 복합 입자는 40-75 nm의 부피 가중치 중간 입자 크기 D50 및 적어도 0.06, 예를 들어 0.06 내지 0.019, 0.08 내지 0.015, 또는 0.08-0.13의 평균 RTA를 갖는다.

[0006] 대안적으로, 분말 형태의 금속 산화물-중합체 복합 입자는 복수의 금속 산화물 입자 및 중합체 매트릭스를 포함하며, 여기서 금속 산화물 입자들은 금속 산화물 입자들을 중합체 매트릭스에 공유적으로 부착시키는 이관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 표면-개질되고; 중합체 매트릭스의 중합체는 이관능성 성분의 중합체 또는 공중합체이고; 금속 산화물-중합체 복합 입자는 100-150 nm의 부피 가중치 중간 입자 크기 D50 및 적어도 0.06, 예를 들어 0.06 내지 0.019, 0.08 내지 0.015, 또는 0.08-0.13의 평균 RTA를 갖는다.

[0007] 이들 복합 입자 둘 모두에 대해, 금속 산화물 입자들은 유니모달(unimodal) 크기 분포를 가질 수 있다. 복합 입자는 1.22 초과, 예를 들어 1.25 초과, 또는 최대 1.35, 1.60, 1.70 또는 1.90의 평균 입자 조도를 가질 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자의 표면의 적어도 일부는 제2 소수화제로 개질될 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자는 적어도 15%의 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0008] 이관능성 성분은 화학식 $[R^3_{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$를 가질 수 있으며, 여기서 x는 1, 2 또는 3이고, R^1은 메틸 또는 에틸이고, R^2는 화학식 C_nH_{2n} (여기서, n=1-10)을 갖는 알킬 링커(linker)이고, R^3은 메틸 또는 에틸이고, Q는 치환된 또는 비치환된 비닐, 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 기이고, 단, Q가 치환된 또는 비치환된 비닐인 경우, n은 2-10이다. 제1 소수화 시스템은 일관능성 성분 (예를 들어, 금속 산화물 입자들에 공유적으로 부착되는 실란)을 추가로 포함할 수 있다. 일관능성 성분은 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 가질 수 있으며, 여기서 R^1은 메틸 또는 에틸이고, z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기 또는 R^2Ph (여기서, Ph는 비치환된 페닐 기이거나, 또는 C1-C10 분지형 또는 비분지형 알킬, 할로겐, C1-C10 알킬에테르, 메톡시, 에톡시 또는 히드록시로 치환된 페닐 기임)이다.

[0009] 상기 기재된 복합 입자들 중 임의의 것이 토너 입자들의 표면 주위에 배치되어 토너 조성물을 형성할 수 있다.

[0010] 또 다른 측면에서, 토너 조성물은, 복수의 금속 산화물 입자 및 중합체 매트릭스를 포함하는 금속 산화물-중합체 복합 입자를 포함하는 분말과 혼합된 토너 입자들을 포함한다. 금속 산화물 입자들은, 금속 산화물 입자들을 중합체 매트릭스에 공유적으로 부착시키는 이관능성 성분, 및 금속 산화물 입자들에 공유적으로 부착된 일관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 표면-개질된다. 금속 산화물-중합체 복합 입자의 표면의 적어도 일부는 제2 소수화제로 개질되고, 중합체 매트릭스의 중합체는 이관능성 성분의 중합체 또는 공중합체이다. HH 조건에서 토너의 마찰대전은, 일관능성 성분이 이관능성 성분으로 대체된 대조군 금속 산화물-중합체 복합재를 포함하는 토너의 것보다 규모가 적어도 9% 더 크다.

[0011] 대안적으로 또는 추가로, LL 조건에서 토너의 마찰대전은, 일관능성 성분이 이관능성 성분으로 대체된 대조군 금속-산화물 중합체 복합재를 포함하는 토너의 것보다 규모가 적어도 10% 더 크다. 일관능성 성분 및 이관능성 성분은 둘 모두 실란 기를 포함할 수 있다. 일관능성 성분은 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 가질 수 있으며, 여기서 R^1은 메틸 또는 에틸이고, z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기이다. 일관능성 성분의 용해도는 10 내지 0.06 g/L, 바람직하게는 9 내지 0.03 g/L, 보다 바람직하게는 8 내지 0.1 g/L, 가장 바람직하게는 7 내지 0.5 g/L일 수 있다.

[0012] 또 다른 측면에서, 복합 입자의 제조 방법은, 이관능성 성분 및 일관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템, 및 금속 산화물 입자들을 포함하는 수분산액을 제조하는 단계이며, 여기서 이관능성 성분 및 일관능성 성분은 금속 산화물 입자들에 화학적으로 부착되는 것인 단계; 수분산액에 중합 개시제를 첨가하여, 금속 산화물 입자들을 표면에 갖는 금속 산화물-중합체 복합 입자를 형성하는 단계이며, 여기서 금속 산화물-중합체 복합 입자의 중합체 매트릭스는 제1 소수화 시스템의 중합체 또는 공중합체인 단계; 및 금속 산화물-중합체 복합 입자를 건조시켜 분말을 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 상기 방법은, 금속 산화물-중합체 복합 입자를 건조시키기 전 또는 후에 제2 소수화제로 처리하여 소수화된 금속 산화물-중합체 복합 입자를 생성하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 일관능성 성분 및 이관능성 성분은 둘 모두 실란 기를 포함할 수 있다. 일관능성 성분은 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 가질 수 있으며, 여기서 R^1은 메틸 또는 에틸이고, z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기이다. 이관능성 성분은 화학식 $[R^3_{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$를 가질 수 있으며, 여기서 x는 1, 2 또는 3이고, R^1은 메틸 또는 에틸이고, R^2는 화학식 C_nH_{2n} (여기서, n=1-10)을 갖는 알킬 링커이고, R^3은 메틸 또는 에틸이고, Q는 치환된 또는 비치환된 비닐, 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 기이고, 단, Q가 치환된 또는 비치환된 비닐인 경우, n은 2-10이다. 분산액은 스티렌, 치환된 또는 비치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체, 올레핀 단량체, 비닐 에스테르, 또는 아크릴로니트릴 중 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다. 일관능성 성분의 용해도는 10 내지 0.06 g/L, 바람직하게는 9 내지 0.03 g/L, 보다 바람직하게는 8 내지 0.1 g/L, 가장 바람직하게는 7 내지 0.5 g/L일 수 있다.

[0014] 또 다른 측면에서, 분말 형태의 금속 산화물-중합체 복합 입자는 복수의 금속 산화물 입자 및 중합체 매트릭스를 포함할 수 있다. 복수의 금속 산화물 입자는 적어도 금속 산화물 입자들의 제1 군집 및 금속 산화물 입자들의 제2 군집을 포함하며, 금속 산화물 입자들의 제1 군집은 제2 군집에 대비하여 상이한 크기, 형상, 또는 입자 크기 분포를 갖는다. 금속 산화물 입자들은 금속 산화물 입자들을 중합체 매트릭스에 공유적으로 부착시키는 이관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 표면-개질되며, 복수의 금속 산화물 입자들 중 일부는 중합체 매트릭스 내에 매립되고 중합체 매트릭스 밖으로 돌출되고 (즉, 금속 산화물 입자들의 각 군집의 적어도 일부를 포함할 수 있는 복수의 금속 산화물 입자들 중 적어도 일부가 중합체 매트릭스 안으로 및 밖으로 돌출됨), 중합체 매트릭스는 제1 소수화 시스템의 중합체 또는 공중합체를 포함하고, 금속 산화물-중합체 복합 입자의 표면의 적어도 일부는 제2 소수화제로 개질되고, 금속 산화물-중합체 복합 입자는 110 내지 185의 평균 SF-1 및 0.06 내지 0.19의 평균 RTA를 갖는다.

[0015] 제1 소수화 시스템은, 금속 산화물 입자들에 공유적으로 부착되는 일관능성 성분, 예를 들어 실란을 추가로 포함할 수 있다. 이관능성 성분은 화학식 $[R^3_{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$를 가질 수 있으며, 여기서 x는 1, 2 또는 3이고, R^1은 메틸 또는 에틸이고, R^2는 화학식 C_nH_{2n} (여기서, n=1-10)을 갖는 알킬 링커이고, R^3은 메틸 또는 에틸이고, Q는 치환된 또는 비치환된 비닐, 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 기이고, 단, Q가 치환된 또

는 비치환된 비닐인 경우, n은 2-10이다. 일관능성 성분은 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 가질 수 있으며, 여기서 R^1은 메틸 또는 에틸이고, z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기 또는 R^2Ph (여기서, Ph는 비치환된 페닐 기이거나, 또는 C1-C10 분지형 또는 비분지형 알킬, 할로겐, C1-C10 알킬에테르, 메톡시, 에톡시 또는 히드록시로 치환된 페닐 기임)이다.

[0016] 제1 군집 및 제2 군집의 부피 가중치 중간 입자 크기 D50은 약 40:1 내지 약 1.5:1의 비를 가질 수 있다. 제1 군집 및 제2 군집에 대한 비 D75/D25로 기재되는 부피 가중치 입자 크기 분포의 폭은 약 40:1 내지 약 1.1:1의 비를 가질 수 있다. 제1 군집 및 제2 군집의 질량비는 약 1:20 내지 약 20:1, 예를 들어 약 1:15 내지 약 15:1, 약 1:10 내지 약 10:1, 약 1:5 내지 약 5:1, 또는 약 1:2 내지 약 2:1일 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자는 약 20 nm 내지 약 1000 nm의 부피 가중치 중간 입자 크기 D50을 가질 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자는 약 1.22 내지 약 1.9의 평균 조도 $P^2/4\pi S$를 가질 수 있으며, 여기서 P는 금속 산화물-중합체 복합 입자의 이미지의 둘레이고, S는 입자 이미지의 면적이며, P 및 S 둘 모두는 투과 전자 현미경 사진으로부터 결정된다. 중합체 매트릭스는, 스티렌, 비치환된 또는 치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 올레핀, 비닐 에스테르, 및 아크릴로니트릴의 중합체, 및 이들의 공중합체 및 혼합물을 포함할 수 있다. 복합 입자들은 토너 입자들의 표면 상에 배치되어 토너 조성물을 형성할 수 있다.

[0017] 또 다른 측면에서, 금속 산화물-중합체 복합 입자의 제조 방법은, 적어도 금속 산화물 입자들의 제1 군집 및 금속 산화물 입자들의 제2 군집 및 수성 매질 중의 제1 소수화 시스템을 포함하는 수분산액을 제조하는 단계이며, 금속 산화물 입자들의 제1 군집은 제2 군집과 상이한 크기, 형상, 또는 입자 크기 분포를 갖고, 제1 소수화 시스템은 화학식 $[R^3_{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$를 갖는 일관능성 성분을 포함하며, 여기서 x는 1, 2 또는 3이고, R^1은 메틸 또는 에틸이고, R^2는 화학식 C_nH_{2n} (여기서, n=1-10)을 갖는 알킬 링커이고, R^3은 메틸 또는 에틸이고, Q는 치환된 또는 비치환된 비닐, 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 기이고, 단, Q가 치환된 또는 비치환된 비닐인 경우, n은 2-10인 단계; 분산액을 미리 결정된 시간 동안 인큐베이션하는 단계; 분산액에 라디칼 개시제를 첨가하는 단계; 제1 소수화 시스템의 화학기(chemical group)를 중합체의 일부가 되게 하여 금속 산화물-중합체 복합 입자를 형성하는 단계; 및 금속 산화물-중합체 복합 입자를 건조시켜 분말을 수득하는 단계를 포함한다.

[0018] 상기 방법은 금속 산화물 입자들의 적어도 일부를 제2 소수화제로 처리하는 것을 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 처리는 금속 산화물-중합체 복합 입자의 형성 후 또는 그의 제조 전에 수행될 수 있다. 제1 소수화 시스템은 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 갖는 일관능성 성분을 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 R^1은 메틸 또는 에틸이고, z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기 또는 R^2Ph (여기서, Ph는 비치환된 페닐 기이거나, 또는 C1-C10 분지형 또는 비분지형 알킬, 할로겐, C1-C10 알킬에테르, 메톡시, 에톡시 또는 히드록시로 치환된 페닐 기임)이다. 제1 군집 및 제2 군집의 D50은 약 40:1 내지 1.5:1의 비를 가질 수 있다. 제1 군집 및 제2 군집에 대한 비 D75/D25는 약 40:1 내지 약 1.1:1의 비를 가질 수 있다. 제1 군집 및 제2 군집의 질량비는 약 1:20 내지 약 20:1일 수 있다.

[0019] 유화액은 스티렌, 치환된 또는 비치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체, 올레핀 단량체, 비닐 에스테르, 또는 아크릴로니트릴 중 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다. 금속 산화물 입자들의 각 군집의 적어도 일부는 중합체 매트릭스 안으로 및 밖으로 돌출될 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자는 약 20 nm 내지 약 1000 nm의 부피 가중치 중간 입자 크기 D50을 가질 수 있다. 헬륨 비중측정법에 의해 측정 시 금속 산화물-중합체 복합 입자의 비밀도(specific density)는 금속 산화물의 비밀도의 약 30% 내지 약 90%이다. 금속 산화물-중합체 복합 입자는 약 110 내지 약 185의 평균 SF-1 및 약 0.06 내지 약 0.19의 평균 RTA를 가질 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자는 약 1.22 내지 약 1.9의 평균 조도 $P^2/4\pi S$를 가질 수 있다.

[0020] 상기 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명 둘 모두는 단지 예시이고 설명이며, 청구된 바와 같이 본 발명의 추가 설명을 제공하도록 의도되는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 본 발명을 여러 도면을 들어 설명하며, 여기서,

도 1A는 상이한 크기의 금속 산화물 입자들을 사용하여 본 발명의 실시양태에 따른 금속 산화물-중합체 복합 입자를 제조할 때 입자 크기 및 조도에 대한 효과를 예시하는 개략도이다.

도 1B는 투과 전자 현미경을 사용한 입자들의 특징분석을 위해 사용되는 여러 측정치를 예시하는 개략도이다.

도 2 내지 6은 본 발명의 다양한 실시양태에 따라 제조된 금속 산화물-중합체 복합 입자의 투과 전자 현미경 사진이다.

도 7은 콜로이드성 실리카의 투과 전자 현미경 사진이다.

도 8은 모델 토너 상의 15% (A), 30% (B) 및 45% (C) 첨가제 피복률에서 입자 크기 및 첨가제 평균 RTA에 대한 점착성의 통계적 모델링으로부터 파생된 일련의 그래프이다.

도 9는 상이한 RTA를 갖는 복합 입자들에 대한 표면 피복률에 따른 점착성의 변동을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 한 실시양태에서, 이관능성 성분 및 알킬-기반 일관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 금속 산화물-중합체 복합 입자를 생성하면, 이들이 외부 첨가제로서 사용되는 토너의 마찰대전을 증가시킬 수 있는 입자가 초래된다.

[0023] 또 다른 실시양태에서, 40-75 nm, 예를 들어 40-70 nm 또는 40-65 nm의 부피 가중치 중간 입자 크기 D50, 및 적어도 0.06, 예를 들어 0.06 내지 0.019, 0.08 내지 0.015, 또는 0.08-0.13의 평균 RTA를 갖는 금속 산화물-중합체 복합 입자는 이들이 외부 첨가제로서 사용되는 토너의 자유 유동 특징을 촉진시킨다.

[0024] 또 다른 실시양태에서, 100-150 nm, 예를 들어 105-150 nm 또는 110-150 nm의 부피 가중치 중간 입자 크기 D50, 및 적어도 0.06, 예를 들어 0.06 내지 0.019, 0.08 내지 0.015, 또는 0.08-0.13의 평균 RTA를 갖는 금속 산화물-중합체 복합 입자는, 더 평활한 스페이서 입자들에 비해 자유 유동을 개선시키면서 토너 조성물에서의 블록방지(anti-block)를 더 잘 촉진시킬 수 있다.

[0025] 또 다른 실시양태에서, 토너 조성물은, 적어도 상이한 크기, 형상, 또는 입자 크기 분포를 갖는 금속 산화물 입자들의 적어도 2개의 군집, 및 중합체 매트릭스를 포함하는 금속 산화물-중합체 복합 입자들을 포함하는 분말과 혼합된 토너 입자들을 포함한다. 금속 산화물 입자들의 표면은 금속 산화물 입자들을 중합체에 공유적으로 부착시키는 이관능성 성분을 포함하는 제1 소수화 시스템으로 개질된다. 금속 산화물 입자들의 제1 군집, 금속 산화물 입자들의 제2 군집, 또는 이들 둘 모두의 적어도 일부는, 제1 소수화 시스템의 중합체 또는 공중합체인 중합체 매트릭스 안으로 및 밖으로 돌출된다. 금속 산화물 입자들의 2개 이상의 군집의 이러한 혼합물은, 도 1A에 나타낸 바와 같이, 생성된 복합 입자의 크기, 입자 조도, 및 형상의 조작을 가능케 한다. 도 1A에서, 금속 산화물 입자들의 제1 군집(10)과 더 큰 금속 산화물 입자들(12) 또는 더 작은 금속 산화물 입자들(14)을 조합하면, 상이한 입자 크기를 갖는 금속 산화물 복합 입자(100), (120) 및 (140)의 생성이 가능하다. 입자(140)는 입자(100)보다 더 작으며, 이는 복합 입자(120)보다 더 작다. 개략도에는 금속 산화물(10, 12 및 14)과 매트릭스 재료(16)의 당량비가 도시되어 있다.

[0026] 본 발명과 사용하기에 적절한 금속 산화물 입자들은 실리카, 알루미나, 세리아, 몰리브데넘 산화물, 티타니아, 지르코니아, 아연 산화물, 철 산화물, 예컨대 이에 제한되지는 않으나 자철광 (Fe_3O_4) 및 다양한 형태의 Fe_2O_3, 니오븀 산화물, 바나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 주석 산화물, 점토, 또는 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물 또는 혼합 산화물을 포함한다. 외부 토너 첨가제로서의 사용을 위해, 금속 산화물 입자들은 전형적으로 실리카, 알루미나 및 티타니아 중 적어도 1종, 예를 들어 실리카 및/또는 티타니아를 포함할 것이다. 금속 산화물 입자들은 2종 이상의 상이한 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상이한 조성을 갖는 금속 산화물 입자들은 상이한 입자 크기를 가질 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 특정 금속 산화물 (예를 들어, 실리카)의 입자들은 바이모달(bimodal) 또는 멀티모달(multi-modal) 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 물론, 동일하거나 상이한 조성 및 2종 이상의 상이한 입자 크기, 형상, 또는 입자 크기 분포를 갖는 2종의 상이한 금속 산화물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0027] 2종의 상이한 크기의 입자가 사용되는 경우, 이들의 부피 가중치 중간 입자 크기 D50은 약 40:1 내지 약 1.5:1, 예를 들어 약 35:1 내지 약 2:1, 약 25:1 내지 약 2.5:1, 약 20:1 내지 약 3:1, 약 15:1 내지 약 4:1, 또는 약 10:1 내지 약 5:1의 비를 가질 수 있다. D50은 디스크 원심분리 광침전계측 또는 투과 전자 현미경에 의해 측정될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 금속 산화물 입자들은 바이모달 또는 멀티모달 입자 크기 분포를 가질

수 있다. 입자 크기 분포의 피크들에 상응하는 입자 크기들의 비는 상기 열거된 것들과 유사할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 2종 이상의 금속 산화물 입자는 유사한 D50을 가지나 상이한 형상을 가질 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 상이한 금속 산화물 입자들은 유사한 D50을 가질 수 있으나 그의 입자 크기 분포가 상이한 폭을 가질 수 있다. 입자 크기 분포의 너비에 대한 한 지표는 비 D75/D25 (입자들의 75 부피%가 그보다 더 작은 입자 크기 대 입자들의 25 부피%가 그보다 더 작은 입자 크기의 비)이다. D75/D25에 의해 측정 시 2종의 상이한 크기의 입자들에 대한 크기 분포의 너비의 비는 40:1 내지 1.1:1일 수 있다.

[0028] 적합한 입자들은 침강, 콜로이드성 및 발열성 금속 산화물 입자들을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 금속 산화물 입자들은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 기술을 사용하여 생성될 수 있다. 예시적인 상업적으로 입수가능한 티타니아 입자는 세리온(Cerion)으로부터의 TIO-W1215 티타니아, 니아콜(Nyacol)로부터의 TiSolB 티타니아, 및 크리스탈(Cristal) ACTiV™ S5-300B 티타니아를 포함한다. 예시적인 상업적으로 입수가능한 주석 산화물 입자는 니아콜로부터의 Sn15 주석 산화물을 포함한다.

[0029] 침강 금속 산화물 입자는 통상의 기술을 이용하여 제조될 수 있으며, 종종 높은 염 농도, 산, 또는 기타 응고제의 영향 하에 수성 매질로부터의 원하는 입자들의 응고에 의해 형성된다. 금속 산화물 입자들은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 통상의 기술에 의해 기타 반응 생성물들의 잔사로부터 여과, 세척, 건조 및 분리된다. 침강 입자들은 종종, 수많은 1차 입자들이 서로 응고되어 다소 구형의 응집형 클러스터를 형성한다는 관점에서 응집된다. 상업적으로 입수가능한 침강 금속 산화물의 비제한적 예는 피피지 인더스트리어스, 인크(PPG Industries, Inc.)로부터의 하이-실(Hi-Sil)® 제품, 및 에보니크 코포레이션(Evonik Corporation)으로부터 입수가능한 제오실(Zeosil)® 제품을 포함한다.

[0030] 흄드(fumed) 금속 산화물의 생성은, 수소 및 산소의 화염에서 적합한 공급 원료 증기 (예컨대, 염화알루미늄(흄드 알루미나의 경우) 또는 사염화규소 (흄드 실리카의 경우))의 가수분해를 수반하는 잘 문서화된 공정이다. 대략 구형 형상의 용융 입자들이 연소 공정에서 형성되며, 입자 직경은 공정 파라미터들의 제어를 통해 변화를 줄 수 있다. 이들 용융 구체들 (1차 입자라 지칭됨)은 이들의 접점에서 충돌을 거치면서 서로 융합되어 분지형의 3차원 쇄-유사 응집체들을 형성한다. 응집체들의 형성은 1차 입자들 간의 융합의 결과로서 비가역적인 것으로 간주된다. 냉각 및 수집 동안 응집체들은 추가 충돌을 거치고, 이로써 일부 기계적 엉킴이 초래되어 덩어리를 형성할 수 있다. 이들 덩어리는 반데르발스 힘(van der Waals force)에 의해 함께 느슨하게 결합되는 것으로 생각되며, 적합한 매질 중에서 적절한 분산에 의해 반전 (즉, 탈응집화)될 수 있다. 예를 들어 GB 2296915A (Ettlinger 등)에 기재된 것들을 포함한 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 통상의 기술을 이용하여 혼합 또는 공동흄드(co-fumed) 금속 산화물 입자들이 또한 생성될 수 있으며, 이의 명세서는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0031] 대안적인 금속 산화물 모폴로지는 미국 특허 제4,755,368호, 제6551567호 및 제6,702,994호, 미국 특허 공개 제20110244387호, 문헌[Mueller, et al., "Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis," Chemical Engineering Science, 58: 1969 (2003)] 및 [Naito, et al., "New Submicron Silica Produced by the Fumed Process," published in NIP 28: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication 2012, 2012, p. 179-182]에 개시된 방법을 사용하여 수득될 수 있으며, 이들 문헌 모두의 내용은 참조로 포함된다. 이들 방법은 전형적으로, 구조 및 표면적이 작은 금속 산화물 입자들을 초래한다. 이들 입자 중 다수는 발열성이다 (즉, 화염으로 생성됨). 발열성 입자들을 생성하는 기타 방법은 예를 들어 문헌[Kodas and Hampden-Smith, Aerosol Processing of Materials, Wiley-VCH, 1998]에 개시되어 있다. 여기에 제공된 복합 입자에서 사용하기에 적합한 발열성 금속 산화물은 작다 (예를 들어, 부피 평균 직경이 200 nm 미만임).

[0032] 콜로이드성 금속 산화물 입자들은 종종 비-응집형의 개별적으로 이산된 (1차) 입자들이며, 이는 전형적으로 형상이 구형 또는 거의 구형이지만, 다른 형상 (예를 들어, 일반적으로 타원형, 정사각형 또는 직사각형 단면을 갖는 형상)을 가질 수 있다. 콜로이드성 금속 산화물은 상업적으로 입수가능하거나, 또는 공지된 방법에 의해 다양한 출발 재료 (예를 들어, 습식-공정 유형의 금속 산화물)로부터 제조될 수 있다. 콜로이드성 금속 산화물 입자는 전형적으로, 침강 금속 산화물 입자와 유사한 방식으로 제조되지만 (즉, 수성 매질로부터 응고됨), 액체 매질 (종종, 물 단독이거나 공용매 및/또는 안정화제 존재) 중에 분산된 채로 있다. 금속 산화물 입자는, 예를 들어, 약 9 내지 약 11의 pH를 갖는 알칼리 실리케이트 용액에서 유래된 규산으로부터 제조될 수 있으며, 여기서 실리케이트 음이온은 중합을 일으켜 원하는 입자 크기를 갖는 이산된 실리카 입자들을 수분산액의 형태로 생성한다. 전형적으로, 콜로이드성 금속 산화물 출발 재료는 졸로서 입수가능할 것이며, 이는 적합한 용매 (가장 종종, 물 단독이거나 공용매 및/또는 안정화제 존재) 중의 콜로이드성 금속 산화물의 분산액이다. 예를 들어,

문헌[Stoeber, et al., "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," Journal of Colloid and Interface Science, 26, 1968, pp. 62-69], [Akitoshi Yoshida, Silica Nucleation, Polymerization, and Growth Preparation of Monodispersed Sols, in Colloidal Silica Fundamentals and Applications, pp 47-56 (H. E. Bergna & W. O. Roberts, eds., CRC Press: Boca Raton, Florida, 2006)] 및 [Iler, R.K., The Chemistry of Silica, p 866 (John Wiley & Sons: New York, 1979)]을 참조하기 바란다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 상업적으로 입수가능한 콜로이드성 금속 산화물의 비제한적 예는 닛산 케미칼(Nissan Chemical)로부터의 스노우텍스(SNOWTEX)® 제품, 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니(W.R. Grace & Co.)로부터 입수가능한 루독스(LUDOX)® 제품, 니아콜 나노테크놀로지스 인크.(Nyacol Nanotechnologies, Inc.)로부터 입수가능한 넥스실(NexSil)™ 및 넥스실 A™ 시리즈 제품, 후소 케미칼(Fuso Chemical)로부터 입수가능한 콰트론(Quartron)™ 제품, 및 아크조노벨(AkzoNobel)로부터 입수가능한 레바실(Levasil)® 제품을 포함한다.

[0033] 콜로이드성 금속 산화물 입자는 약 5 내지 약 300 nm, 예를 들어 약 5 내지 약 10 nm, 약 10 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 30 내지 약 50 nm, 약 50 내지 약 70 nm, 약 70 내지 약 100 nm, 약 100 nm 내지 약 125 nm, 약 125 nm 내지 약 150 nm, 약 150 nm 내지 약 175 nm, 약 175 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 225 nm, 약 225 nm 내지 약 250 nm, 약 250 nm 내지 약 275 nm, 또는 275 nm 내지 약 300 nm의 중간 입자 크기 D50 (부피 가중치)을 가질 수 있다. 물론, 상이한 부피 가중치 중간 입자 크기 D50의 입자들의 혼합물이 이들 범위 중 2종 이상의 입자 크기를 갖는 입자들을 포함할 수 있다. 금속 산화물 입자는 구형 또는 비-구형일 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 입자의 종횡비는 약 1.5 내지 약 3, 예를 들어 약 1.5 내지 약 1.8, 약 1.8 내지 약 2.1, 약 2.1 내지 약 2.5, 약 2.5 내지 약 2.8, 또는 약 2.8 내지 약 3일 수 있다. 입자 크기는 하기 실시예에 기재된 바와 같이 입자들의 분산 후 디스크 원심분리 광침전계측 또는 투과 전자 현미경에 의해 측정된다.

[0034] 한 실시양태에서, 복합 입자를 제조하기 위해, 금속 산화물 입자들을 제1 소수화 시스템으로 처리한다. 제1 소수화 시스템은 1종 이상의 소수화 성분을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 제1 소수화 시스템은, 금속 산화물 입자에 공유적으로 또는 비공유적으로 부착될 수 있는 제1 반응성기 (예를 들어, 실란) 및 금속 산화물-중합체 복합 입자의 중합체 내로 혼입될 수 있는 제2 반응성기를 포함하는 적어도 1종의 이관능성 성분을 포함한다. 특정 구현양태에서, 이관능성 성분은 300 미만의 분자량을 가질 것이다. 본원에서 사용되는 용어로서 "소수성" 금속 산화물 입자는 다양한 수준 또는 정도의 소수성을 포괄한다. 금속 산화물 입자들에 부여된 소수성의 정도는 사용된 처리제의 유형 및 양에 따라 다양할 것이다. 본 발명과 사용되는 소수성 금속 산화물 입자들은, 예를 들어, 반응하는 유효 금속 산화물 표면 히드록실 기 약 15% 내지 약 85%, 예를 들어 반응하는 유효 금속 산화물 표면 히드록실 기 약 25% 내지 약 75% 또는 약 40% 내지 약 65%, 또는 상기 끝점들 중 임의의 2개에 의해 속박되는 임의의 범위의 백분율을 갖는다. 제2 소수화제가 사용되는 경우, 하기 논의된 바와 같이, 이는 반응하여 금속 산화물의 표면 히드록실 기들의 일부와 공유 또는 비공유 결합을 형성할 것이다.

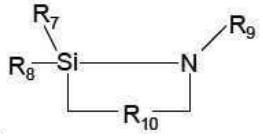
[0035] 이관능성 성분은 화학식 $[R^3_{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$를 가질 수 있으며, 여기서 x는 1, 2 또는 3이고, R^1은 메틸 또는 에틸이고, R^2는 화학식 C_nH_{2n} (여기서, n=1-10)을 갖는 알킬 링커이고, R^3은 메틸 또는 에틸이고, Q는 메르캅토, 글리시딜, 또는 치환된 또는 비치환된 비닐, 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 기이고, 단, Q가 치환된 또는 비치환된 비닐인 경우, n은 2-10이다. 제1 소수화 시스템은 화학식 $(OR^1)_{4-z}SiR^4_z$를 갖는 일관능성 성분을 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 z는 1 또는 2이고, R^4는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기 또는 R^2Ph (여기서, Ph는 비치환된 페닐 기이거나, 또는 C1-C10 분지형 또는 비분지형 알킬, 할로겐, C1-C10 알킬에테르, 메톡시, 에톡시 또는 히드록시로 치환된 페닐 기임)이다. 제1 소수화 시스템에서 사용하기에 적합한 예시적인 제제는 (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 메르캅토프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필트리메톡시실란, (3-아크릴옥시프로필)트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, (3-아크릴옥시프로필)메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메틸에톡시실란, 3-부테닐트리메톡시실란, 3-부테닐트리에톡시실란, 4-펜테닐트리에톡시실란, 4-펜테닐트리메톡시실란, 5-헥센트리메톡시실란, 5-헥센메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메틸메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 및 디이소프로필디메톡시실란을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 금속 산화물 입자가

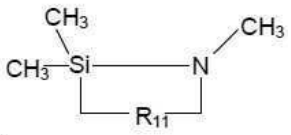
실리카가 아닌 경우, 이관능성 또는 삼관능성 실란이 사용되어야 한다 (즉, x가 2 또는 3이어야 함).

[0036] 제1 소수화 시스템의 성분들의 용해도는 10 내지 0.06 g/L, 바람직하게는 9 내지 0.03 g/L, 보다 바람직하게는 8 내지 0.1 g/L, 가장 바람직하게는 7 내지 0.5 g/L일 수 있다. 제1 소수화 시스템의 성분의 용해도가 지나치게 높거나 지나치게 낮으면, 성분이 만족스러운 유화액을 형성하지 못할 것이라는 이론이 있다.

[0037] 일부 실시양태에서, R^4는 바람직하게는 분지형 또는 비분지형 C1-C10 알킬 기이다. R^4가 분지형 또는 비분지형 알킬 기인 경우, 금속 산화물-중합체 복합 입자의 마찰대전이, 다른 R^4 기들이 사용되거나 일관능성 성분이 전혀 사용되지 않는 경우에 비해 더 높다. 예를 들어, 외부 첨가제로서 금속 산화물-중합체 복합 입자를 사용하는 토너의 저온/저습 (LL) 조건에서 마찰대전의 규모가, 일관능성 성분을 포함하지 않는 금속 산화물-중합체 복합 입자를 갖는 토너에 대비하여 적어도 10% 만큼, 예를 들어 최대 45%, 예를 들어 12% 내지 42%, 15% 내지 40%, 17% 내지 37%, 20% 내지 35%, 23% 내지 32%, 또는 25% 내지 30% 만큼 증가할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 고온 고습 (HH) 조건에서 그러한 토너의 마찰대전의 규모는, 일관능성 성분을 포함하지 않는 금속 산화물-중합체 복합 입자를 갖는 토너에 대비하여 적어도 9% 만큼, 예를 들어 최대 33%, 예를 들어 12% 내지 30%, 15% 내지 28%, 또는 17% 내지 25% 만큼 증가할 수 있다. 전형적으로, HH 및 LL 조건 둘 모두에서 마찰대전은 알킬-함유 일관능성 성분의 첨가, 및 HH의 변화 및 LL의 변화와 함께 변하며, 마찰대전은 상기 목록으로부터 선택된 범위들의 임의의 조합일 수 있다.

[0038] 금속 산화물 입자들의 적어도 일부는 부가적으로, 제1 소수화 시스템으로 처리하기 전 또는 후에 또는 금속 산화물-중합체 복합 입자의 형성 후에 제2 소수화제로 처리될 수 있으며, 이 경우 금속 산화물 입자들의 노출 표면들만이 처리된다. 제2 소수화제로서 사용하기에 바람직한 제제는 실라잔 화합물, 실록산 화합물, 및 실란 화합물, 및 물 (공용매 존재 또는 부재)에서 약간의 용해도를 갖는 실리콘 유체이다. 2종 이상의 제제의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 제2 소수화제로서 사용되는 실리콘 유체는 최대 500의 수 평균 분자량을 갖는다. 실란 화합물의 예는 알킬실란 및 알콕시실란을 포함한다. 알콕시실란은 화학식 $R'_xSi(OR'')_{4-x}$를 갖는 화합물을 포함하며, 여기서 R'은 C_1-C_{30} 분지형 및 직쇄형 알킬, 알케닐, C_3-C_{10} 시클로알킬, 및 C_6-C_{10} 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, R''은 C_1-C_{10} 분지형 또는 직쇄형 알킬이고, x는 1-3의 정수이다. 금속 산화물 입자가 실리카를 포함하지 않는 경우, 이관능성 또는 삼관능성 실란 또는 실록산 또는 실리콘 유체를 제2 소수화제로서 사용하면 일관능성 실란보다 더 우수한 부착이 제공될 것이다.

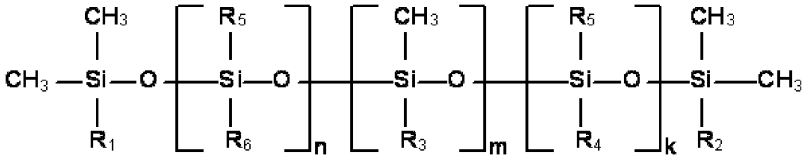
[0039] 본원에 교시된 바와 같은 제2 소수화제로서 사용될 수 있는 실란 화합물의 비제한적 예는 트리메틸실란, 트리메틸클로로실란, 디메틸디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 알릴디메틸클로로실란, 벤질디메틸클로로실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 히드록시프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, n-헥사데실트리메톡시실란, n-옥타데실트리메톡시실란 등을 포함한다. 아민-관능화된 알킬알콕시실란이 또한 사용될 수 있다. 유용한 실록산 화합물의 비제한적 예는 옥타메틸시클로테트라실록산, 헥사메틸시클로트리실록산 등을 포함한다. 유용한 실라잔 화합물의 비제한적 예는 헥사메틸디실라잔 (HMDZ), 헥사메틸시클로트리실라잔, 옥타메틸시클로테트라실라잔 등을 포함한다. 예를 들어, HMDZ는 금속 산화물 입자의 표면 상의 미반응된 히드록실 기들을 캡핑하기 위해 사용될 수 있다. 예시적인 소수성-부여제는 또한 헥사메틸디실라잔, 이소부틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란 및 시클릭 실라잔, 예컨대 미국 특허 제5989768호에 개시된 것들을 포함한다. 이러한 시클릭 실라잔은 화학식  로 나타내며, 여기서 R_7 및 R_8은 수소, 할로겐, 알킬, 알콕시, 아릴 및 아릴옥시로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R_9는 수소, $(CH_2)_rCH_3$ (여기서, r은 0 내지 3의 정수임), $C(O)(CH_2)_rCH_3$ (여기서, r은 0 내지 3의 정수임), $C(O)NH_2$, $C(O)NH(CH_2)_rCH_3$ (여기서, r은 0 내지 3의 정수임), 및 $C(O)N[(CH_2)_rCH_3](CH_2)_sCH_3$ (여기서, r 및 s는 0 내지 3의 정수임)으로 이루어진 군으로부터 선택되고; R_{10}은 화학식 $[(CH_2)_a(CHX)_b(CYZ)_c]$로 나타내며, 여기서 X, Y 및 Z는 수소, 할로겐, 알킬, 알콕시, 아릴 및 아릴옥시로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, a, b 및 c는 (a+b+c)가 2 내지 6의 정수인



조건을 충족시키는 0 내지 6의 정수이다. 시클릭 실라잔은 화학식 을 갖는 5 또는 6 원 고리일 수 있으며, 여기서 R_{11}은 화학식 $[(CH_2)_a(CHX)_b(CYZ)_c]$로 나타내며, 여기서 X, Y 및 Z는 수소, 할로겐, 알킬, 알콕시, 아릴 및 아릴옥시로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, a, b 및 c는 (a+b+c)가 3 또는 4인 조건을 충족시키는 0 내지 6의 정수이다.

[0040] 제2 처리제로서 사용하기에 적합한 실리콘 유체는 비-관능화된 실리콘 유체 및 관능화된 실리콘 유체 둘 모두를 포함한다. 사용된 특정 실리콘 유체 및 금속 산화물 입자들을 표면 처리하기 위해 사용된 조건에 따라, 실리콘 유체는 비공유적으로 결합된 코팅으로서 존재할 수 있거나, 또는 금속 산화물 입자들의 표면에 공유적으로 결합될 수 있다. 유용한 비-관능화된 실리콘 유체의 비제한적 예는 폴리디메틸실록산, 폴리디에틸실록산, 페닐메틸실록산 공중합체, 플루오로알킬실록산 공중합체, 디페닐실록산-디메틸실록산 공중합체, 페닐메틸실록산-디메틸실록산 공중합체, 페닐메틸실록산-디페닐실록산 공중합체, 메틸히드로실록산-디메틸실록산 공중합체, 히드록실-관능화된 또는 종결된 실록산, 폴리알킬렌 옥시드 개질된 실리콘 등을 포함한다. 관능화된 실리콘 유체는, 예를 들어, 비닐, 하이드라이드, 히드록실, 실란올, 아미노 및 에폭시로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기를 포함할 수 있다. 관능기는 실리콘 중합체 백본에 직접 결합될 수 있거나, 또는 매개물 알킬, 알케닐 또는 아릴기를 통해 결합될 수 있다.

[0041] 대안적으로 또는 추가로, 미국 특허 공개 제20110244382호에 개시된 디메틸실록산 공중합체를 사용하여 금속 산화물 입자들을 처리할 수 있으며, 상기 출원의 내용은 본원에 참조로 포함된다. 예시적인 디메틸실록산 공중합체는 하기 화학식의 공중합체를 포함하며:



[0042] (1),

[0043] 여기서 R_1은 -H, $-CH_3$이고, R_2= -H, $-CH_3$이고, R_3= $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, CH_2Ar, $-CH_2CH_2Ar$, -Ar, $-CH_2CH_2CF_3$, 또는 $-CH_2CH_2-R_f$ (여기서, R_f는 C_1 내지 C_8 퍼플루오로알킬 기임)이고, R_4는 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CF_3$, 또는 $-CH_2CH_2-R_f$ (여기서, R_f는 C_1 내지 C_8 퍼플루오로알킬 기임)이고, R_5는 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2Ar$, $-CH_2CH_2Ar$, 또는 -Ar이고, R_6은 -H, -OH, $-OCH_3$, 또는 $-OCH_2CH_3$이고, Ar은 비치환된 페닐이거나, 또는 1개 이상의 메틸, 할로겐, 에틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 또는 $-CH_2CF_3$ 기로 치환된 페닐이고, n, m 및 k는 $n \geq 1$, $m \geq 0$ 및 $k \geq 0$의 정수이고, 여기서 공중합체는 208 내지 약 20,000의 분자량을 갖는다.

[0044] 대안적으로 또는 추가로, 제2 소수화제는 전하 개질제일 수 있다. 미국 특허 공개 제2010/0009280호에 개시된 전하 개질제들 중 임의의 것을 본원에서 사용할 수 있으며, 상기 출원의 내용은 본원에 참조로 포함된다. 예시적인 전하 개질제는 3-(2,4-디니트로페닐아미노)프로필트리에톡시실란 (DNPS), 3,5-디니트로벤즈아미도-n-프로필트리에톡시실란, 3-(트리에톡시실릴프로필)-p-니트로벤즈아미드 (TESPNBA), 펜타플루오로페닐트리에톡시실란 (PFPTES), 및 2-(4-클로로술포닐페닐)에틸트리메톡시실란 (CSPES)을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 하이드라이드 기는 니트로 기를 환원시킬 수 있기 때문에, 공중합체 후에 금속 산화물 입자들을 후처리하기 위해 니트로 기를 포함한 전하 개질제를 사용해야 한다.

[0045] 제2 소수화제에 추가로 또는 대안적으로, 금속 산화물 입자들은 금속 산화물-중합체 복합재의 형성 후에 제3 소수화제로 처리될 수 있다. 제3 처리제는 알킬할로실란, 또는 500 초과의 수 평균 분자량을 갖는 실리콘 유체일 수 있다. 알킬할로실란은 화학식 $R'_xSiR''_yZ_{4-x-y}$를 갖는 화합물을 포함하며, 여기서 R' 및 R''은 상기 정의된 바와 같고, Z는 할로겐, 바람직하게는 염소이고, y는 1, 2 또는 3이다.

[0046] 제2 소수화제 (금속 산화물-중합체 입자의 형성 후에 사용 시) 및/또는 제3 소수화제와 금속 산화물-중합체 복합 입자의 중합체 성분 간의 상호작용에 따라, 이들 제제는 또한 금속 산화물-중합체 복합 입자의 노출된 중합

체 표면을 표면 처리할 수 있다.

[0047] 금속 산화물-중합체 복합 입자에서 사용되는 중합체는 제1 소수화 시스템의 중합체 또는 공중합체와 동일하거나 상이할 수 있다. 즉, 제1 소수화 시스템이 1개 이상의 중합성 기를 포함하는 경우, 동일한 재료를 간단히 사용하여 중합체를 형성할 수 있다. 특정 구현양태에서, 이관능성 성분의 중합체는 폴리에테르가 아니다. 대안적으로 또는 추가로, 이관능성 성분의 중합체는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체이다. 대안적으로 또는 추가로, 이관능성 성분 상의 말단기와 공중합할 수 있는 상이한 단량체 또는 가교제가 사용될 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자를 생성하기 위해 사용될 수 있는 적합한 단량체는 치환 및 비치환된 비닐 및 아크릴레이트 (메타크릴레이트 포함) 단량체, 및 라디칼 중합에 의해 중합되는 기타 단량체를 포함한다. 예시적인 단량체는 스티렌, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 올레핀, 비닐 에스테르, 및 아크릴로니트릴을 포함하며, 관련 기술분야의 통상의 기술자가 예를 들어 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키)로부터 용이하게 입수가능하다. 이러한 공단량체는 또한, C1-C3 알킬, 할로겐 및/또는 히드록실 기로 치환될 수 있다. 치환된 공단량체는 히드록시프로필메타크릴레이트, 트리플루오로프로필메타크릴레이트, 및 α-메틸 스티렌을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 이들 단량체 중 임의의 것이 그 자체로 사용될 수 있거나, 혼합물로 사용되어 공중합체를 형성할 수 있거나, 또는 가교제와 함께 사용될 수 있다. 예시적인 가교제는, 이관능성 성분의 디비닐 종결된 버전 (예를 들어, 실란이 비닐 기로 대체됨), 또는 그 밖의 널리 공지된 비닐 가교제, 예컨대 디비닐 벤젠 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함한다. 대안적으로 또는 추가로, 공단량체 또는 가교제는 실란과 반응할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 (1)의 실란올-종결된 실록산 중합체 또는 공중합체를 제1 소수화 시스템과 함께 사용할 수 있다. 공단량체 또는 가교제는 제1 소수화 시스템과 동시에 또는 상이한 시간에 첨가될 수 있다. 가교제의 양을 조절하여 최종 중합체의 가교도를 제어할 수 있다.

[0048] 금속 산화물-중합체 복합 입자는, 제1 소수화 시스템, 임의적 단량체, 및 수성 상을 포함하는 유체 중의 금속 산화물 입자들의 분산액을 생성함으로써 제조될 수 있다. 유기 상의 중합성 종들을 중합시키면 복합 입자가 초래된다. 하나의 예시적인 절차에서, 유화액 또는 혼합물은 수성 매질 (예를 들어, 알콜 (예: 이소프로필 알콜)과 같은 임의적 공용매가 존재하는 물) 중의 약 0.5 내지 약 40, 예를 들어 약 1 내지 약 1.5, 약 1.5 내지 약 2, 약 2 내지 약 3, 약 3 내지 약 10, 약 15 내지 약 30, 또는 약 10 내지 약 20 (질량 기준)의 비 (중합성 종/금속 산화물)로 제1 소수화 시스템 및 임의적 공단량체 및 가교제 및 금속 산화물 입자에 의해 제조된다. 용매의 총량에 대비하여 금속 산화물 입자 및 중합성 종의 총량은 약 5 wt% 내지 약 45 wt%, 예를 들어 5 wt% 내지 약 15 wt%, 약 15 wt% 내지 약 20 wt%, 약 20 wt% 내지 약 30 wt%, 약 30 wt% 내지 약 40 wt%, 또는 약 40 wt% 내지 약 45 wt%일 수 있다.

[0049] 임의로 pH를 약 8.0-10이 되게 하고, 분산액을 온도가 25-60℃로 유지되게 하면서 교반 (전형적으로 1-3시간)한다. 교반 후, 단량체에 대해 약 0.1 내지 약 4 wt%, 예를 들어 약 0.1 내지 약 0.5%, 약 0.5% 내지 약 1%, 약 1% 내지 약 1.5%, 약 1.5% 내지 약 2%, 약 2% 내지 약 2.5%, 약 2.5% 내지 약 3%, 약 3% 내지 약 3.5%, 또는 약 3.5% 내지 약 4%의 수준의 개시제. 개시제는 분말로서 도입되거나, 또는 에탄올, 아세톤 또는 기타 수혼화성 용매 중의 용액으로서 도입될 수 있다. 적합한 개시제는 유용성(oil soluble) 아조 또는 퍼옥시드 열 개시제, 예컨대 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (AIBN), 벤조일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼아세테이트, 및 시클로헥산온 퍼옥시드를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 다양한 적합한 개시제는 와코 퓨어 케미칼 인더스트리어스 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 일본 오사카)로부터 입수가능하다. 개시제는 금속 산화물의 도입 전에 단량체 중에 용해될 수 있으며, 단량체와 수성 상 사이에 분배될 수 있다. 생성된 용액은 65-95℃에서 4-6시간 동안 교반과 함께 인큐베이션된다. 생성된 슬러리는 100-130℃에서 밤새 건조될 수 있으며, 나머지 고형분은 분말을 생성하도록 밀링될 수 있다. 또한, 액체로부터 미립자들을 단리하는 기타 방법들을 사용하여 입자들을 건조시킬 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합재의 형성 후 제2 소수화제가 첨가되는 경우, 이는 건조 단계 전에 도입될 수 있다. 예를 들어, 제2 소수화제를 첨가하고, 슬러리를 60-75℃에서 인큐베이션과 함께 2-4시간 동안 더 교반할 수 있다.

[0050] 관련 기술분야의 통상의 기술자라면, 금속 산화물 입자들의 2개 이상의 군집의 크기 및 형상, 및 반응 혼합물 중에서의 이들의 서로에 대한 비율에 추가로, 혼합물 또는 유화액 중의 고형분 로딩, 중합체 및 금속 산화물의 비율, 수성 상의 pH, 및 인큐베이션 온도와 같은 변수들이 복합 입자들의 모폴로지에 영향을 미칠 것임을 인지할 것이다. 실제로, 금속 산화물-중합체 복합 입자의 주어진 직경에 대해, 혼합물 또는 유화액 중의 고형분 로딩, 및 금속 산화물 입자 크기의 급격한 변화를 사용하여 복합 입자의 형상 및 입자 조도를 조절할 수 있다. 특정 실시양태에서, 복합 입자들은, 표면으로부터 돌출되어 있을뿐만 아니라 복합 입자들 내에 (즉, 완전히 중합체 상 내에) 배치된 금속 산화물 입자들을 갖는다. 이들 실시양태에서, 금속 산화물 입자들은 복합 입자의

기계적 보강에 기여하여 이의 압축 강도를 증가시킨다.

[0051] 제1 소수화 시스템을 사용한 금속 산화물의 표면 처리의 정도는 초기 용액의 pH 및 온도를 조절함으로써 제어될 수 있다. 금속 산화물 입자들 상으로의 이관능성 성분 및 임의의 일관능성 성분의 흡착 속도 (이와 같은 흡착에 이어, 표면과 각 성분 간에 실록산 결합의 형성이 이어질 수 있음)는 또한, 실란-기반 이관능성 또는 일관능성 성분 상의 이탈기 (예를 들어, 에톡시는 메톡시보다 더 느리게 가수분해되는 경향이 있음)의 선택에 의해 제어될 수 있다.

[0052] 금속 산화물-중합체 복합 입자들의 크기 및 입자 크기 분포는 금속 산화물 입자들의 상대적 입자 크기 및/또는 입자 크기 분포 및 비율을 조절함으로써 제어될 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자의 크기가 금속 산화물 입자의 크기에 의해 영향을 받는 정도로, 제1 금속 산화물 입자로 생성된 주어진 복합 입자에 대해 제1 금속 산화물 입자들의 적어도 일부를 더 큰 직경을 갖는 제2 금속 산화물 입자들로 대용함으로써 복합 입자의 크기를 증가시킬 수 있다. 마찬가지로, 제1 금속 산화물 입자들의 적어도 일부를 더 작은 직경을 갖는 제2 금속 산화물 입자들로 대용하면 생성된 복합 입자의 크기가 감소할 것이다.

[0053] 금속 산화물 입자 크기 분포에 관계 없이, 반응 조건을 변경함으로써 금속 산화물-중합체 복합 입자들의 조도를 조절헐 수 있다. 일반적으로, 예를 들어 수산화암모늄의 첨가 또는 염기-안정화 금속 산화물 분산액의 사용에 의해 반응 혼합물의 pH를 증가시키면 입자 조도 또는 RTA가 증가할 것이다. 반응 매질 중의 고형분 로딩을 감소시키면 또한 입자 조도 및 RTA가 증가할 것이다.

[0054] 금속 산화물 입자들의 두 군집의 혼합물이 사용되는 경우, 제1 금속 산화물 입자들 및 제2 금속 산화물 입자들의 비율은 약 1:20 내지 약 20:1 (질량 기준), 예를 들어 약 1:15 내지 약 15:1, 약 1:10 내지 약 10:1, 약 1:5 내지 약 5:1, 또는 약 1:2 내지 약 2:1일 수 있다. 제1 금속 산화물 입자들 및 제2 금속 산화물 입자들의 원하는 비율은 원하는 복합 입자 크기, 및 제1 및 제2 금속 산화물 입자들의 입자 크기에 따라 변할 수 있다.

[0055] 복합 입자 중의 금속 산화물 입자들의 적어도 일부는 복합 입자의 중합체 부분 내에 전부 매립될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 금속 산화물 입자들의 적어도 일부는 복합 입자들의 중합체 부분 내에 일부 매립될 수 있다 (즉, 금속 산화물 입자들의 일부가 중합체 매트릭스 안으로 및 밖으로 돌출됨). 특정 실시양태에서, 복합재의 표면에서 노출된 금속 산화물 입자들은, 적어도 200개, 바람직하게는 적어도 500개의 금속 산화물-중합체 복합 입자에 대해 전자 현미경으로 관찰가능한 금속 산화물 입자들에 대해 측정 시, 그의 길이의 약 0% 내지 약 95%, 예를 들어 약 5% 내지 약 90%, 약 10% 내지 약 20%, 약 20% 내지 약 30%, 약 30% 내지 약 40%, 약 40% 내지 약 50%, 약 50% 내지 약 60%, 약 60% 내지 약 70%, 약 70% 내지 약 80%, 또는 약 80% 내지 약 90%가 금속 산화물-중합체 복합 입자들의 표면으로부터 돌출될 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자의 표면으로부터 돌출된 금속 산화물 입자들의 양은 금속 산화물 입자들의 크기 및/또는 형상, 및 금속 산화물 입자들의 1개 이상의 군집의 입자 크기 분포 (D75/D25로 기재됨) 또는 중간 입자 크기 D50의 비에 따라 다양할 수 있다.

[0056] 금속 산화물-중합체 복합 입자들은 둥그스름할 수 있다. 둥그스름한 입자들은 구형일 필요는 없지만, 전형적으로 복합 입자의 표면에서 금속 산화물 입자들이 노출된 정도에 따라 "요철" 표면을 가질 것임을 이해할 것이다. 대안적으로, 크기 차이가 큰 금속 산화물 입자들의 2개의 군집을 사용하면 또한 비-등축(non-equiaxed) 입자들의 형성으로 이어질 것이다. 이러한 입자들에는 불규칙한 형상과 높은 입자 조도가 조합되어 있다.

[0057] 금속 산화물-중합체 복합 입자들의 "요철" 또는 조도의 정도 및 형상은 TEM (투과 전자 현미경) 평가에 의해 분석될 수 있다. 통상의 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 입자의 TEM 이미지의 둘레 P를 규정한다. 동일한 소프트웨어를 사용하여 입자 이미지 면적 S를 계산하고, 입자를 가로지르는 최대 페렛(Feret) 직경 (Dmax) 20 (입자에 각각 접하는 2개의 평행선(22) 사이에서 측정)을 식별한다 (도 1B 참조). 이들 측정은 다수의 입자, 바람직하게는 적어도 100개의 입자, 보다 바람직하게는 적어도 500개의 입자에 대해 다중 TEM 이미지 상에서 이루어진다.

[0058] SF-1은 입자 형상이 구체에서 얼마나 많이 벗어나는지에 대한 지표이며, $100(\pi Dmax^2/4S)$로서 계산된다. 이상적인 구형 입자의 SF-1은 100이다. SF-1이 클수록 입자 형상이 구체에서 더 많이 벗어난다. 복합 입자들에 대한 평균 SF-1은 약 110 내지 약 185, 예를 들어 약 110 내지 약 125, 약 125 내지 약 150, 또는 약 150 내지 약 185일 수 있다.

[0059] 입자 조도는 $P^2/4\pi S$로서 계산될 수 있다 (John C. Russ, The Image Processing Handbook, CRC Press, 4th edition, 2002). 도 1B는 입자 조도가, 입자(28)의 둘레(26)와 동일한 길이의 둘레를 갖는 가상 원(24)의 면적

과 실제 입자의 면적 간의 비로서 생각될 수 있음을 나타낸다. 이상적인 구형 입자의 조도는 1.0이다. 그러나, 거친 표면을 갖는 구형 입자의 입자 조도는 1을 훨씬 초과할 수 있다. 입자 조도는 매우 미세한 스케일에서 표면 텍스쳐(texture) 및 조도에 대해 특히 민감하다. 입자 조도 방정식은 둘레 및 이미지 면적 둘 모두를 포함하기 때문에, 그것은 또한 입자 형상, 특히, 입자 형상의 구체로부터의 편차에 대한 지표이다. 예를 들어, 축 1 및 2를 갖는 타원의 경우 입자 조도는 1.19이며, 축 1 및 3을 갖는 타원의 경우 1.51이다. 따라서, 입자 조도는 표면 조도가 증가함에 따라서뿐만 아니라 입자 형상의 구체로부터의 편차가 증가함에 따라 증가한다. 금속 산화물-중합체 복합 입자의 평균 조도는 1.15 내지 1.9, 예를 들어 1.15 내지 1.2, 1.2 내지 1.5, 1.5 내지 1.7, 또는 1.7 내지 1.9일 수 있다. 자유 유동을 개선시키기 위해, 금속 산화물-중합체 복합 입자의 평균 조도는 바람직하게는 1.22 초과, 예를 들어 1.25 초과이다.

[0060] 대안적으로 또는 추가로, 동일한 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 입자의 이미지 주위에 볼록 껍질(convex hull)(30)을 구성하고 껍질 안쪽의 면적(C)("껍질 면적"이라 지칭됨)을 결정할 수 있다. 볼록 껍질은 전체 입자를 둘러싸는 곡면형 볼록 경계 표면이다. 이는 한 쌍의 평행선을 입자 이미지의 외부에 막 닿을 때까지 이동시킴으로써 생성된다. 이어서, 평행선들의 각도를 변경시키고, 그 과정을 볼록 껍질의 전체 경로가 규정될 때까지 반복한다. 도 1B에 나타낸 바와 같이, 볼록 껍질은 입자 주위로 신장되어 있는 고무 밴드와 유사하다. 상대 트로프 면적(relative trough area; RTA)은 (C-S)/S로 정의되며, 여기서 S는 입자 이미지 면적이다. RTA의 값은 표면으로부터 돌출부들이 증가함에 따라 증가한다. 완벽한 구체, 타원, 또는 임의의 볼록형 물체의 RTA는 0이다. 전형적인 비-응집형 콜로이드성 실리카의 RTA는 약 0.01이다. 금속 산화물-중합체 복합 입자의 평균 RTA는 0.01 내지 약 0.19, 예를 들어 약 0.03 내지 약 0.15, 약 0.05 내지 약 0.13, 또는 약 0.07 내지 약 0.11일 수 있다. 토너 자유 유동을 촉진하기 위해, 평균 RTA는 바람직하게는 0.06 또는 0.08 초과, 예를 들어 0.06 내지 0.13이다. 평균 RTA는 적어도 100개의 입자, 바람직하게는 적어도 500개의 입자의 이미지들을 사용하여 측정된다. 물론, 더 많은 입자 이미지들을 사용하면 보다 큰 감도가 제공될 것이고, 상이한 입자 모폴로지들의 구별이 용이해질 것이다.

[0061] 바람직하게는, 금속 산화물 복합 입자는 상기 기재된 범위 또는 임의의 하위범위들의 평균 SF-1, 및 상기 기재된 범위 또는 임의의 하위범위들의 평균 RTA를 갖는다. 추가로, 이들은 또한 상기 기재된 범위 또는 임의의 하위범위들의 평균 입자 조도를 가질 수 있다. 적어도 상기 기재된 바와 같은 평균 SF-1 및 평균 RTA를 갖는 입자들은 더 평활하거나 더 둥근 입자들에 대비하여 토너에서 개선된 드롭-오프 성능을 나타낼 수 있다.

[0062] 대안적으로 또는 추가로, 금속 산화물-중합체 복합 입자는 약 20 nm 내지 약 1000 nm의 중간 입자 크기 또는 직경 D50 (부피 가중치)을 가질 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물-중합체 복합 입자의 D50은 20 nm 내지 100 nm, 100 nm 내지 200 nm, 200 nm 내지 300 nm, 300 nm 내지 400 nm, 400 nm 내지 500 nm, 500 nm 내지 600 nm, 600 nm 내지 700 nm, 700 nm 내지 800 nm, 800 nm 내지 약 900 nm, 또는 900 내지 1000 nm일 수 있다. 금속-산화물 복합 입자의 입자 크기는 디스크 원심분리 광침전계측에 의해 측정될 수 있다.

[0063] 실시예에서 입증된 바와 같이, 토너 점착성은 입자 크기에 따라 증가하고, 입자 "요철" (RTA에 의해 측정)에 따라 감소한다. 토너 점착성은 자유 유동과 반비례한다. 토너 자유 유동을 개선시키기 위해, 생성된 대로의 금속 산화물-중합체 복합 입자는 바람직하게는 40-75 nm, 예를 들어 40-70 nm 또는 40-65 nm의 D50, 적어도 0.06 또는 적어도 0.08, 예를 들어 0.06 내지 0.019, 0.08 내지 0.015, 또는 0.08-0.13의 평균 RTA, 및 임의로 적어도 1.22, 예를 들어 1.25 내지 1.60 또는 1.70 또는 1.22 내지 1.35의 평균 입자 조도를 갖는다. D50이 40 nm 보다 더 작은 입자는 토너 표면 내에 매립되는 경향이 더 클 것으로 예상되며, 입자 크기는 자유 유동 성능과 역 상관관계를 갖는다.

[0064] 블로킹방지를 개선시키고 토너 입자들이 서로 들러붙는 것을 방지하기 위해, 금속 산화물-중합체 복합 입자는 바람직하게는 100-150 nm, 예를 들어 105-150 nm 또는 110-150 nm의 D50, 적어도 0.06 또는 적어도 0.08, 예를 들어 0.06 내지 0.019, 0.08 내지 0.015, 또는 0.08-0.13의 평균 RTA, 및 대안적으로 또는 추가로 적어도 1.22, 예를 들어 적어도 1.25 또는 적어도 1.3, 예를 들어 1.25 내지 1.60 또는 1.70, 또는 1.22 내지 1.35의 평균 입자 조도를 갖는다. 토너 자유 유동 성능은 외부 첨가제의 크기가 증가함에 따라 줄어드는 경향이 있다. 그러나, 입자들이 클수록 연질의 토너 표면 내에 매립되는 것을 더 잘 피할 수 있다. 복합 입자들의 조도를 증가시킴으로써, 자유 유동 성능이 개선되어 크기 증가의 영향을 상쇄시키고, 복합 입자들을 최적화시켜 블록방지 및 자유 유동 성능이 유지되도록 한다.

[0065] 금속 산화물-중합체 복합 입자는 바람직하게는 금속 산화물 자체의 비밀도 (예를 들어, 실리카는 2.2 g/cm^{3}의 비밀도를 갖고, 이산화티타늄은 3.6 g/cm^{3}의 밀도를 가짐)보다 더 작은 밀도를 갖는다. 예를 들어, 복합 입자

의 비밀도는 그 안에 함유된 금속 산화물의 비밀도의 약 30% 내지 약 35%, 약 35% 내지 약 40%, 40% 내지 약 45%, 약 45% 내지 약 50%, 약 50% 내지 약 55%, 약 55% 내지 약 60%, 약 60% 내지 약 63%, 약 63% 내지 약 67%, 약 67% 내지 약 70%, 약 70% 내지 약 73%, 약 73% 내지 약 76%, 약 76% 내지 약 79%, 약 79% 내지 약 82%, 약 82% 내지 약 85%, 또는 약 85% 내지 약 90%일 수 있다. 밀도는 헬륨 비중측정법에 의해 측정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 복합재에서 2종의 상이한 크기의 금속 산화물 입자를 사용함으로써, 원하는 밀도를 유지하면서 복합 입자의 크기 및 형상을 변화시킬 수 있다. 원하는 밀도를 유지하면, 관련 기술분야의 통상의 기술자가 드롭-오프 성능을 감소 또는 유지시키는 것, 또는 융합 동안 토너 성능의 다른 측면들을 유지시키는 것이 가능할 수 있으며, 입자 모폴로지가 그의 굴절률의 변경 없이 변경되는 것이 가능할 수 있다.

[0066] 금속 산화물-중합체 복합 입자는 통상의 토너 및 화학 토너 둘 모두에 대한 외부 첨가제로서 사용될 수 있다. 통상의 토너는, 통상의 용융 압출 장치 및 관련 장비에서 수지, 안료 입자, 임의적 전하 증진 첨가제 및 기타 첨가제를 부가혼합 및 가열하는 것과 같은 다수의 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 카본 블랙 입자들과 수지의 혼합 또는 블렌딩을 위해, 분말의 건식 블렌딩을 위한 통상의 장비가 사용될 수 있다. 기타 방법은 분무 건조 등을 포함한다. 안료 및 기타 구성성분들과 수지의 컴파운딩에 이어 일반적으로 기계적 마멸 및 분급이 이어져, 원하는 입자 크기 및 입자 크기 분포를 갖는 토너 입자들을 제공한다. 화학 토너 (화학적으로 제조된 토너라고도 공지됨)는 액체 상에서 생성되며; 일반적으로 착색제의 존재 하에 수지 입자들이 형성된다. 예를 들어, 중합체 라텍스를 수성 안료 분산액과 배합하고 응고제를 사용하여 응집시켜 중합체 입자들을 형성하는 방법이 개발된 바 있다. 또 다른 방법은, 적어도 1종의 단량체 중에서 안료의 분산액을 수성 현탁 중합시키는 것을 수반한다. 또한, 안료/폴리에스테르 수지 분산액을 제조하고 물과 배합한 후 용매의 증발이 이어졌다.

[0067] 통상의 토너 및 화학적으로 제조된 토너 둘 모두에 있어서, 금속 산화물-중합체 복합 입자는 통상의 첨가제, 예컨대 흄드 금속 산화물 또는 콜로이드성 금속 산화물과 동일한 방식으로 토너 입자와 배합될 수 있다. 예를 들어, 블렌더 내의 적합한 양의 금속 산화물-중합체 복합 입자를 적합한 크기를 갖는 토너 입자와 혼합함으로써 토너 조성물을 제형화할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 헨셀(Henschel) 또는 다른 적절한 혼합기, 예컨대 US9470993, US9500970, US9575425, JP2019-095616, JP2018-045006 또는 JP2018-036596에 기재된 혼합기들을 사용하여 토너 입자와 코어-쉘 복합 입자를 건식 블렌딩함으로써 금속 산화물-중합체 복합 입자를 외부 첨가제로서 사용되는 토너와 배합할 수 있다. 대안적으로, WO2014/153355에 개시된 것과 같은 습식 블렌딩 방법에 의해 금속 산화물-중합체 복합 입자의 분산액을 토너 입자와 배합할 수 있다. 예를 들어, 토너는 잘 혼합된 분산액이 수득될 때까지 복합 입자의 분산액과 함께 초음파처리될 수 있다. 이어서, 예를 들어 와류 및 건조에 의해 또는 분산액으로부터 입자들을 회수하는 기타 방법에 의해, 표면 주위에 금속 산화물-중합체 입자들이 배치 또는 분포되어 있는 토너 입자들을 분산액으로부터 회수할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 금속 산화물-중합체 복합 입자는 다른 외부 첨가제, 예컨대 추가의 무기물질, 복합재, 또는 유기 입자와 동시에 또는 별도의 혼합 단계에서 토너와 배합될 수 있다. 외부 토너 첨가제로서 사용되는 광범위하게 다양한 입자는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있으며, 본원에 제공된 금속 산화물-중합체 복합 입자들 중 1종 이상과 조합하여 사용될 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 예시적인 외부 첨가제는 흄드 실리카, 콜로이드성 실리카, 티타니아, 중합체 입자, 지방산 염, 및 토너와 함께 사용하기에 적합한 기타 외부 첨가제를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 흄드 실리카 및 다른 자연적으로 친수성의 재료는 전형적으로 토너 첨가제로서 사용을 위해 소수성화된다.

[0068] 특정 실시양태에서, 금속 산화물-중합체 복합 입자는 토너 조성물의 약 0.5% 내지 약 7% (중량 기준), 예를 들어 토너 조성물의 약 0.5% 내지 약 1%, 약 1% 내지 약 1.5%, 약 1.5% 내지 약 2%, 약 2% 내지 약 2.5%, 약 2.5% 내지 약 3%, 약 3% 내지 약 3.5%, 약 3.5% 내지 약 4%, 약 4% 내지 약 4.5%, 약 4.5% 내지 약 5%, 약 5% 내지 약 5.5%, 약 5.5% 내지 약 6%, 약 6% 내지 약 6.5% 또는 약 6.5% 내지 약 7% (중량 기준)를 구성한다. 금속 산화물-중합체 복합 입자는 토너 입자의 표면 상에 분포될 수 있다. 바람직하게는, 금속 산화물-중합체 복합 입자에 의한 표면 피복률은 토너 표면의 약 10% 내지 약 90%, 예를 들어 10% 내지 20%, 15% 내지 25%, 20% 내지 30%, 25% 내지 35%, 30% 내지 40%, 15% 내지 80%, 25% 내지 75%, 30% 내지 70%, 35% 내지 65%, 40% 내지 60%, 45% 내지 55%, 또는 10% 내지 45%이다. 토너 상의 금속 산화물-중합체 입자들의 최적 표면 피복률은 토너와 함께 사용되는 임의의 캐리어 또는 현상제 및 토너의 성질 및 조성, 및 외부 첨가제로서 또한 사용되는 기타 재료 (예를 들어, 무기 입자 또는 중합체 입자)에 좌우될 것이다. 토너 상의 금속 산화물-중합체 복합 입자들의 분포는 비교적 균일할 수 있다. 예를 들어, US20150037719에 기재된 바와 같이 주사 전자 현미경에 의해 측정 시 토너 상의 복합 입자들의 분포에 대한 변동 계수는 0.40 미만, 예를 들어 0.30 미만, 예를 들어 0.05 내지 0.15, 0.10 내지 0.20, 또는 0.15 내지 0.25일 수 있으며, 상기 출원의 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0069] 금속 산화물-중합체 복합 입자는 바람직하게는 낮은 수준의 드롭-오프를 나타내며, 이는 토너 내구성을 촉진시킬 수 있고, 긴 프린트 가동에 걸쳐 프린트 품질을 개선시킬 수 있다. 토너 입자 상의 복합 입자들의 체류는 부분적으로 토너의 조성에 좌우되지만, 프록시(proxy) 시험을 사용하여 필적하는 크기 및 형상의 금속 산화물 입자들과 금속 산화물-중합체 복합 입자들의 성능을 비교할 수 있다. 예를 들어, US2003/0064310A1, US2010/0009282A1, US2006/0240350A1 및 미국 특허 제9,568,847호에 기재된 것들과 유사한 시험이 사용될 수 있다.

[0070] 금속 산화물-중합체 복합 입자는, 예를 들어, 헨셀 혼합기 또는 다른 유동화 혼합기 또는 블렌더의 사용을 통해 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 전형적으로 사용되는 방법에 따라 토너 입자와 혼합되기에 충분한 기계적 강도를 가져야한다. 바람직하게는, 금속-산화물 복합 입자는 전자사진 공정의 현상 사이클 동안 토너 입자들 (금속 산화물-중합체 복합 입자들이 표면에 걸쳐 분포되어 있음) 간의 충돌을 견디기에 충분한 강도를 갖는다. 입자의 기계적 강도는 복합 입자들과 화학 토너를 제형화함으로써 평가될 수 있다. 이어서, 토너/입자 제형을 캐리어, 예를 들어, 실리콘 코팅된 Cu-Zn 페라이트 캐리어 (30-90 μm 입자 크기)와 혼합하여 2% (w/w)의 토너와의 혼합물을 형성한다. 그런 다음, 이 혼합물을 약 70% 내지 약 90%의 충전 계수로 혼합 용기 내에 넣고, 3차원 혼합기라 지칭되는 리드미컬한 3차원 운동으로 혼합 용기를 움직이게 할 수 있는 교반기 내에서 텀블링시킨다. 혼합 용기는 용기 부피의 약 6 내지 약 8배의 부피 내에서 약 50 내지 약 70 사이클/분의 빈도로 움직인다. 예시적인 교반기는 빌리 아. 바호펜 아게(Willy A. Bachoven AG)로부터 입수가능한 투르불라(Turbula) 혼합기, 바이오엔지니어링 아게(Bioengineering AG)로부터 입수가능한 인버지나(Inversina) 혼합기, 및 글렌 밀스(Glen Mills)로부터의 다이나믹스(dynaMix) 3차원 혼합기를 포함한다. 명시된 시간의 기간 후, 샘플을 SEM에 의해 분석한다. 복합 입자들이 충분한 기계적 강도를 가지면, 그것들은 혼합 동안 평탄화 또는 변형되지 않을 것이다. 임의의 평탄화 또는 변형은 SEM에서 입자 직경의 변화로 나타날 것이다. 바람직한 실시양태에서, 혼합 10분 후에 금속 산화물-중합체 복합 입자들의 직경의 변화는 25% 미만, 바람직하게는 20% 미만, 예를 들어 10% 미만이다.

[0071] 대안적으로 또는 추가로, 금속 산화물-중합체 복합 입자는 세정 보조제로서 사용될 수 있다. 세정 보조제의 사용 방법 및 기능은 미국 특허 제6311037호에 논의되어 있으며, 상기 특허의 내용은 본원에 참조로 포함된다. 요컨대, 이미지가 프린팅된 후 탄성 블레이드가 광수용체로부터 과잉의 토너를 제거한다. 연마 입자는 과잉의 토너의 보다 완전한 제거를 용이하게 할 수 있으며, 그러하지 않을 경우 과잉의 토너는 후속 복사본으로 전사되어 이전 복사본의 흐릿한 이미지가 하나 이상의 후속 복사본 상에 나타나는 "섀도우(shadow)" 효과를 생성할 수 있다. 일반적으로, 2가지 상이한 종류의 입자가 세정 보조제로서 현용된다. 미분 또는 침강 무기 입자 (예를 들어, 금속 산화물, 질화물, 탄화물)가 연마 세정 적용에 적절한 경도 및 형상을 갖는다. 그러나, 그것들은 폭넓은 입자 크기 분포를 갖는다. 더 큰 입자들은 광수용체의 표면을 스크래치할 수 있으며, 더 작은 입자들은 세정 블레이드와 광수용체 사이의 간극보다 더 작을 수 있다. 콜로이드성 실리카는 균일한 입자 크기를 갖지만, 그의 평활한 표면 때문에 제한된 세정 능력을 갖는다. 금속 산화물-중합체 복합 입자에는 이들 입자 둘 모두의 이점이 조합된다 (경질의 연마 금속 산화물 입자들이 간간이 끼어 있는 불규칙한 표면을 갖지만 또한, 좁은 입자 크기 분포를 가짐). 세정 보조제로서 사용되는 금속 산화물-중합체 복합 입자는 토너 제형 내에 혼입될 수 있거나 또는 별도의 저장고 내에 함유될 수 있으며, 이로부터 세정 블레이드의 부근에서 복사기의 드럼으로 전달된다.

[0072] 금속 산화물-중합체 복합 입자는 바람직하게는 분말의 형태이다. 바람직하게는, 그것들은 50% 상대 습도 및 25 ℃ 및 약 1 atm 압력에서 평형화 후 낮은 수분 함량, 예를 들어 약 10% 미만의 수분 (중량 기준), 예를 들어 약 0% 내지 약 3%, 약 1 % 내지 약 4%, 약 3% 내지 약 5%, 약 5% 내지 약 7%, 또는 약 7% 내지 약 10%의 수분을 나타낸다. 수분 함량은, 유리 바이알 내의 샘플 100 mg을 125℃의 오븐에서 30분 동안 건조시키고, 이들을 배출시키고 (예를 들어, 잠시동안 하우그 원-포인트-이오나이저(Haug One-Point-Ionizer) (하우그 노스 아메리카(Haug North America, 미국 뉴욕주 윌리엄스빌) 하에 방치함으로써), 이어서, 샘플을 0과 95% 사이의 선택된 상대 습도 값에서 20분 동안 인큐베이션 후 샘플의 질량을 측정할 기구 내로 로딩함으로써 측정될 수 있다.

[0073] 금속 산화물-중합체 복합 입자 분말은 밀링 또는 분쇄될 수 있거나, 또는 JP2018036596에 기재된 바와 같이, 예를 들어 체질(sieving), 여과, 공기 분급, 또는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 기타 방법에 의해 분급될 수 있다. 금속 산화물-중합체 복합 입자 분말의 응집도는 70% 미만, 예를 들어 60% 미만, 예를 들어 10% 내지 70%, 20% 내지 60%, 30% 내지 50%, 또는 25% 내지 40%일 수 있다. 응집도는 디지비블로(Digiviblo) 모델 1332A 디지털 디스플레이 유형 진동계 (쇼와 소끼 캄파니 리미티드(Showa Sokki Co., Ltd))가 장착된 호소가와(Hosokawa) PT-X 분말 시험기에서 측정될 수 있다. 38 μm (400 메쉬), 75 μm (200 메쉬) 및 150 μm

(100 메쉬)의 개구부들을 갖는 체들을 순차적으로 분말 시험기의 진동 테이블 상에 하단에서부터 스택킹한다. 측정은 23℃ 및 60% 상대 습도 (RH)에서 수행된다. 진동 테이블의 진동 폭은 디지털 디스플레이 유형 진동 계량기의 변위 값이 0.60 mm (피크-대-피크)이도록 사전에 조절된다. 금속 산화물-중합체 복합 입자는 23℃ 및 60% RH에서 24시간 동안 평형화시킨 후, 5.0 g을 분말 시험기의 최상위 단(stage)의 150 μm 체로 칭량투입한다. 체를 30초 동안 진동시킨 다음, 각 체 상에 잔류하는 복합 입자들의 질량을 측정하여 다음 방정식에 기반하여 응집도를 계산한다. 응집도 (%) = {(150 μm 개구부들을 갖는 체 상의 샘플 질량 (g)) / 5 (g)} x 100 + {(75 μm 개구부들을 갖는 체 상의 샘플 질량 (g)) / 5 (g) } x 100 x 0.6 + {(38 μm 메쉬의 체 상의 샘플 질량 (g)) / 5 (g)} x 100 x 0.2.

[0074] 금속 산화물-중합체 복합 입자들은 토너 입자들과 배합하여 토너를 형성할 수 있다. 통상의 토너는, 통상의 용융 압출 장치 및 관련 장비에서 수지, 안료 입자, 임의적 전하 증진 첨가제 및 기타 첨가제를 부가혼합 및 가열하는 것과 같은 다수의 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 카본 블랙 입자들과 수지의 혼합 또는 블렌딩을 위해, 분말의 건식 블렌딩을 위한 통상의 장비가 사용될 수 있다. 기타 방법은 분무 건조 등을 포함한다. 안료 및 기타 구성성분들과 수지의 컴파운딩에 이어 일반적으로 기계적 마멸 및 분급이 이어져, 원하는 입자 크기 및 입자 크기 분포를 갖는 토너 입자들을 제공한다. 화학 토너 (화학적으로 제조된 토너라고도 공지됨)는 액체 상에서 생성되며; 일반적으로 착색제의 존재 하에 수지 입자들이 형성된다. 예를 들어, 중합체 라텍스를 수성 안료 분산액과 배합하고 응고제를 사용하여 응집시켜 중합체 입자들을 형성하는 방법이 개발된 바 있다. 또 다른 방법은, 적어도 1종의 단량체 중에서 안료의 분산액을 수성 현탁 중합시키는 것을 수반한다. 또한, 안료/폴리에스테르 수지 분산액을 제조하고 물과 배합한 후 용매의 증발이 이어졌다.

[0075] 금속 산화물-중합체 복합 입자는 그것들이 외부 첨가제로서 사용되는 토너에 다양한 유익을 제공할 수 있다. 예를 들어, 그것들은 조합하여 사용되는 다른 외부 첨가제들, 예를 들어 흄드 또는 졸-겔 (콜로이드성) 실리카, 티타니아, 혼합 금속 산화물, 예컨대 이에 제한되지는 않으나 스트론튬 티타네이트 및 스트론튬 지르코네이트, 왁스, 지방산 염, 중합체 입자, 및 최종 토너 제품의 자유 유동 및 마찰대전 성능을 증진시키기 위해 전형적으로 사용되는 기타 재료들의 성능을 보완할 수 있다.

[0076] 본 발명은 본질적으로 단지 예시적이도록 의도된 하기 실시예에 의해 더욱 명료화될 것이다.

[0077] **실시예**

[0078] TEM용 샘플을 제조하기 위해, 수분산액 중의 입자들을 에탄올로 희석하고, 프로브(probe) 초음파발생기로 10분 동안 초음파처리하였다. 각각의 개별 입자가 인접 입자들로부터 잘 분리되도록 충분한 희석 및 분산이 필요하다. 현탁액을 TEM 분석을 위해 200-메쉬의 탄소-코팅된 구리 그리드(grid) 상으로 투하하였다. 80 kV의 가속 전압에서 지올(JEOL) JEM-1200 EX 현미경 상에서 TEM 이미지를 획득하였다. 이미지 해상도는 전형적으로 2048 픽셀 X 2048 픽셀의 이미지 크기와 함께 2 nm/픽셀로 설정되었다. 먼저 임의의 불균일한 바탕의 이미지 (존재하는 경우)를 미국 국립 보건원(National Institutes of Health)으로부터 입수가능한 이미지J(ImageJ) 소프트웨어를 사용하여 보정하였고, 이어서 적절한 디지털 필터로 이미지 노이즈를 줄이고 콘트라스트를 증진시켰다. 후속적으로 이미지를 각 개별 입자의 분리된 이미지를 갖는 2-원 이미지로 세그먼트화하였다. 이미지J 입자 분석기를 사용하여 각 입자의 크기 및 형상을 결정한 다음 조합하여 샘플 내의 모든 입자들의 형상 및 크기의 분포를 생성하였다 (1개 초과의 1차 복합 입자를 포함하는 응집체 제외). 하기 복합 입자에 대해 제공된 SF-1, 입자 조도, 및 RTA의 값들은 적어도 500개 입자의 측정치들로부터의 평균이며; 콜로이드성 실리카에 대한 값들은 적어도 100개 입자의 측정치들로부터의 평균이다.

[0079] 디스크 원심분리 광침전계측을 위한 샘플을 제조하기 위해, 15 mL 유리 바이알 내에 0.05 wt% 트리톤(Triton) X-100 계면활성제를 함유하는 역삼투 처리수 중에서 복합 입자의 0.05 wt% 분산액을 제조하였다. 이를, 바이알 바닥으로부터 0.5 mm에 배치된 3 mm × 136 mm 티타늄 팁을 사용하고 90% 전력에서 50 와트 출력을 갖는 SMT UH-50 균질화기를 사용하여 20분 동안 교반하였다.

[0080] 토너와 복합 입자들을 배합하기 위해, 이카(IKA) M 20 유니버셜(Universal) 밀을 사용하여 실리카-중합체 복합 입자들을 시노나르 코포레이션(Sinonar Corp.)으로부터의 약 8 마이크로미터 입자 크기의 블랙 폴리에스테르 화학 토너와 30% 표면 피복률를 달성하는 양으로 혼합하였다. 토너가 과열 및 용융되는 것을 방지하기 위해, 혼합을 3회의 15초 펄스에 이어 15초 냉각 간격들로 수행하였다.

[0081] 토너 표면 피복률 C는 하기 관계식을 사용하여 계산되었으며:

[0082] $$C = [w/(100\%-w)]\times[(\rho_t\times d_t)/(\pi\times\rho_a\times d_a)]\times[(\sqrt{3})/2]$$

[0083] 여기서, w는 첨가제의 wt%이고, ρ_t, d_t, ρ_a, d_a는 토너 및 첨가제 입자들 각각의 밀도 (ρ) 및 직경 (d)이다. 첨가제 입자 크기는 디스크 원심분리 광침전계측 (CPS)에 의해 결정되었고, 첨가제 밀도는 헬륨 비중측정법에 의해 측정되었다. 토너 밀도는 1.2 g/cm^3 및 입자 크기는 8 마이크로미터인 것으로 추정되었다.

[0084] 실리콘 수지로 코팅된 Cu-Zn 페라이트 캐리어 (파우더테크 캄파니 리미티드(Powdertech Co. Ltd.)로부터의 입자 크기 60-90 마이크로미터의 캐리어) 98 부와 제형화된 토너 2 부 (중량 기준)를 혼합함으로써 현상제를 제조하였다. 현상제를 HH (고온/고습) 조건에 상응하는 30℃ 및 80% 상대 습도, 또는 LL (저온/저습)에 상응하는 18℃ 및 20% RH에서 수 시간 동안 컨디셔닝하였다. 컨디셔닝 후, 현상 제를 함유하는 자(jar)를 롤 밀 상에서 185 rpm으로 30분 동안 롤링하여 마찰-정전하를 야기시켰다. 마찰-전하는 버텍스 이미지 프로덕츠 인크.(Vertex Image Products, Inc.)로부터의 버텍스 T-150 시험기를 사용하여 측정되었다. 하전된 현상제 1 g을 패러데이(Faraday) 케이지 내에 넣었다. 대략 20 psi의 공기 제트(air jet)를 사용하여 1분 동안 캐리어로부터의 토너 블로우 오프(blow off)를 수행하였다. 패러데이 케이지 캐리어 내에 잔류하는 토너 상의 정전하는 버텍스 시험기에서 빌트인 전위계에 의해 측정되었고, 블로우 오프된 토너의 질량은 블로우 오프 전후의 패러데이 케이지의 중량들 간의 차이로서 결정되었다.

[0085] 토너 점착성은 호소가와 PT-X 분말 시험기를 사용하여 측정되었다. 첨가제와 혼합된 토너 2 g을 3개의 체 (75, 45 및 25 마이크로미터의 개구부들)의 스택의 상부 체 상에 놓고, 체들을 1.0 mm의 진폭 및 50-60 Hz의 빈도로 20초 동안 진동시켰다. 점착성은 다음 식에 따라 계산되었다: 점착성% = (M_t/M_{init}) + (M_m/M_{init})*0.6 + (M_b/M_{init})*0.2 * 100% (여기서, M_t, M_m 및 M_b는 진동이 중단되었을 때 상단, 중간 및 하단 체들 각각 상에 잔류하는 토너의 중량이고, M_{init}는 초기 샘플의 중량임).

[0086] 실시예 1: 스노우텍스 040 (ST-040) 및 스노우텍스 0 (ST-0) 혼합물을 사용한 복합 입자의 합성.

[0087] 본 실시예는 더 큰 ST-040 콜로이드성 실리카가 더 작은 ST-0 콜로이드성 실리카로 대체될 때 복합 입자 크기의 점진적 감소를 예시한다. 실시예 1A의 경우, 오버헤드 교반 모터, 응축기 및 열전쌍이 구비된 3000 mL의 4구 둥근바닥 플라스크에 DI수 909 mL, 물 중의 ST-040 실리카 분산액 (닛산 케미칼 제조; 약 22 nm 입자 크기, pH 약 4.0, 농도 약 41 wt%) 257 g, 및 5 M의 수산화암모늄 수용액 4.56 g을 충전하였다. 분산액을 약 5분 동안 교반하고, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시 실란 (MPS, CAS #2530-85-0, Mw=248.3) 131 g을 첨가한다. 온도를 50℃로 상승시키고, 혼합물을 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (추가로 AIBN으로 약칭됨, CAS #78-67-1, Mw=164.2)을 첨가하고, 온도를 30분에 걸쳐 80℃로 상승시킨다. 80℃에서 90분 후 반응 혼합물을 65℃로 냉각시키고, 200-메쉬 스크린을 통해 여과하여 응괴 조각들을 제거한다. 혼합물에 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔 (HMDZ) 23 g을 첨가하고, 반응을 65℃에서 5-8시간 동안 더 계속한 후, 반응 혼합물을 파이렉스(Pyrex) 트레이로 옮기고, 120℃에서 밤새 건조시킨다.

[0088] 실시예 1A에 대해 기재된 것과 동일한 절차에 따라 실시예 1B-1D를 제조한다. 유일한 차이는, ST-040 및 ST-0 (12 nm 직경, 닛산 케미칼) 실리카들의 혼합물이 사용된다는 것이다 (실리카들이 반응 플라스크에 차례로 첨가됨). 하기 표 1에는, 사용되는 화학물질들의 양에 대한 정보가 함유되어 있다. 본 방법을 사용하여, 하기 표 내에 열거된 중간 입자 크기 (디스크 원심분리 광침전계측에 의해 측정됨)를 갖는 입자들을 제조할 수 있다. 크기의 변화는 입자 조도 또는 RTA를 급격하게 변화시킬 필요가 없다. 예를 들어, 실시예 1A의 공정은 141-146의 평균 SF-1, 1.29-1.32의 평균 입자 조도 및 0.092 내지 0.097의 평균 RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 실시예 1B의 공정은 147-152의 평균 SF-1, 1.27-1.30의 평균 입자 조도 및 0.090-0.096의 평균 RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 도 2A 및 2B에는, 어떻게 하기 열거된 실시예 1A 및 1B 내의 각 조성물을 사용하여 양쪽 유형의 실리카 입자들이 혼입되어 있는 입자들을 생성할 수 있는지가 예시되어 있다.

실시예	DI수 (g)	ST-O (g, 20 wt% disp.)	ST-O40 (g, 40 wt% disp.)	ST-O/ ST-O40 (w/w)	NH_4OH (5M) (g)	MPS (g)	AIBN (g)	D50 (nm)
1A	909	0	257	0/100	4.56	131	0.65	77-92
1B	291	55	64	30/70	1.56	46	0.23	56-71
1C	274	92	46	50/50	1.56	46	0.23	48-63
1D	254	129	28	70/30	1.56	46	0.23	45-60

[0089]

[0090] 표 1

[0091] 실시예 2: 스노우텍스 O40 (ST-O40) 및 ST-O40 및 ST-OL 혼합물을 사용한 복합 입자의 합성.

[0092] 본 실시예를 통해, 더 작은 콜로이드성 실리카 ST-O40이 더 큰 ST-OL 실리카로 대체될 때 복합 입자 크기의 증가가 입증된다. 실시예 1 내의 방법을 하기 표 2 내의 시약 양들과 함께 사용하여, 열거된 중간 입자 크기를 갖는 입자들을 생성할 수 있다. 도 3A 내지 3C에는, 어떻게 하기 열거된 실시예 2A-2C 내의 각 조성물을 사용하여, 양쪽 유형의 실리카 입자들이 혼입되어 있는 입자들을 생성할 수 있는지가 예시되어 있다. 도 3B 내의 화살표는 ST-OL 입자들을 가리킨다. 실시예 2A의 공정은 128-134의 평균 SF-1, 1.24-1.29의 평균 입자 조도 및 0.068 내지 0.077의 평균 RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 실시예 2B의 공정은 132-139의 평균 SF-1, 1.23-1.28의 평균 입자 조도 및 0.063-0.073의 평균 RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 실시예 2C의 공정은 140-144의 평균 SF-1, 1.27-1.31의 평균 입자 조도 및 .057-0.067의 평균 RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

실시예	DI수 (g)	ST-O40 (g, 40 wt% disp.)	ST-OL (g, 20 wt% disp.)	ST-O40/ ST-OL (w/w)	NH_4OH (g, 5M)	MPS (g)	AIBN (g)	D50 (nm)
2A	1433	236	0	100/0	2.4	284	2.8	105-130
2B	1386	189	94	80/20	2.4	284	2.8	120-145
2C	1209	0	472	0/100	3.6	284	2.8	145-165

[0093]

[0094] 표 2

[0095] 실시예 3: 불규칙한 형상 및 비교적 평활한 표면을 갖는 복합 입자의 합성

[0096] 실시예 1에 열거된 실리카 대신에 ST-OL 실리카 (45-50 nm 입자 크기) 및 단량체-실리카 비 1.4와 함께 실시예 1의 공정을 사용하여, 125-150 nm의 중간 입자 크기 D50을 갖는 도 4A 및 4B에 나타낸 것들과 같은 입자를 생성할 수 있다. 실시예 3의 공정은 131-152의 평균 SF-1, 1.21-1.36의 평균 입자 조도 및 0.045 내지 0.079의 평균 RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0097] 실시예 4: 불규칙한 형상 및 높은 표면 조도를 갖는 복합 입자의 합성

[0098] 실시예 1에 열거된 실리카 대신에 루독스 AS-40 실리카 (더블유알 그레이스, 22 nm 입자 크기, 분산액 중의 40%의 고형분), 단량체-실리카 비 2, 및 반응 혼합물 중의 5.4%의 고형분 농도와 함께 실시예 1의 공정 (수산화암모늄을 첨가하지 않는 것 제외)을 사용하여, 도 5A 및 5B에 나타낸 것들과 같은 입자를 생성할 수 있다. 본 실시예의 공정은 144-162의 평균 SF-1, 1.49-1.65의 평균 입자 조도 및 0.108 내지 0.142의 평균 RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0099] 실시예 5: 구형 형상 및 다양한 표면 조도를 갖는 복합 입자의 합성

[0100] A) ST-O40 실리카 및 단량체-실리카 비 3과 함께 실시예 1의 공정을 사용하여, 115-140 nm의 중간 입자 크기 D50을 갖는 도 6A 및 6B에 나타낸 것들과 같은 입자를 생성할 수 있다. 본 실시예의 공정은 116-119의 평균 SF-1, 1.19-1.22의 평균 입자 조도 및 0.038 내지 0.042의 평균 RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0101] B) ST-O 실리카 및 단량체-실리카 비 1.25와 함께 실시예 1의 공정을 사용하여, 45-70 nm의 중간 입자 크기 D50을 갖지만 실시예 5A의 것들보다 표면 조도가 훨씬 더 높은 도 6C 및 6D에 나타낸 것들과 같은 입자를 생성할 수 있다. 양쪽 실시예 5A 및 5B의 입자를 생성하기 위해 사용될 수 있는 시약의 양들은 하기 표 3에 열거되어 있다. 본 실시예의 공정은 135-140의 평균 SF-1, 1.22-1.25의 평균 입자 조도 및 0.079 내지 0.086의 평균

RTA를 갖는 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0102]

샘플	DI수 (g)	ST-O40 (g, 40 wt% disp.)	ST-O (g, 20 wt% disp.)	NH_4OH (5M)	MPS (g)	AIBN (g)	HMDZ (g)
5A	1446	236	0	2.37	284	1.80	35
5B	482	0	787	1.80	197	1.96	34

[0103] 표 3

[0104] 실시예 6 - 비교예 1

[0105] 평활한 입자 표면을 갖는 구형 콜로이드성 실리카, 즉, MP-1040 콜로이드성 실리카 (닛산 케미칼 인크.)의 TEM 이미지들을 수집하고, 입자 형상을 설명하는 파라미터들을 측정하였다 (도 7). 평균 SF-1은 113이었고, 평균 입자 조도는 1.15이었으며, 평균 RTA는 0.030이었다.

[0106] 실시예 7

[0107] 본 실시예는 실리카-중합체 복합 입자의 마찰대전을 증가시키기 위해 제1 소수화 시스템의 이관능성 성분과 함께 일관능성 성분으로서 알킬실란을 사용하는 것이 예시되어 있다. 실시예 7A 및 B의 경우, 탈이온수 68 g 중의 19 g의 ST-O40 실리카의 용액을 실온에서 교반한 후, 5 N 수산화암모늄 0.19 g을 첨가하여 pH가 약 9.3으로 되게 한다. a) 4.9 g의 n-프로필트리메톡시실란 (NPTMS) 또는 b) 페닐트리메톡시실란 (PTMS)과 4.9 g의 MPS의 혼합물을 한번에 첨가한다. 이어서, 온도를 1시간에 걸쳐 40℃로 높이고, 1.5시간 동안 동일한 온도로 유지시킨다. 다음으로, 0.1 g의 AIBN을 첨가하고, 온도를 80℃로 높이고, 1.5시간 동안 고정시킨다. 반응 혼합물을 65℃로 냉각시킨 후, 2.5 g의 헥사메틸디실라잔을 첨가하고, 혼합물을 65℃에서 3시간 동안 인큐베이션한다. 생성된 침전물을 흡입 여과하고, 탈이온수로 세척하고, 진공 하에 건조시킨다. 생성된 케이크를 120℃의 오븐에서 수 시간 동안 건조시킨 다음, 이카 밀에서 밀링한다.

[0108] 실시예 7C의 경우, 탈이온수 160 g 중의 45 g의 ST-O40 실리카의 용액을 실온에서 교반한 후, 5 N 수산화암모늄 0.48 g을 첨가하여 pH가 약 9.3으로 되게 한다. 11.5 g의 디이소프로필디메톡시실란 (DIPDMS)과 11.5 g의 MPS의 혼합물을 한번에 첨가한다. 이어서, 온도를 1.5시간에 걸쳐 40℃로 높이고, 2시간 동안 동일한 온도로 유지시킨다. 이어서, 온도를 60℃로 높이고, 혼합물을 45분 동안 인큐베이션한다. 다음으로, 0.5 g의 AIBN을 첨가하고, 온도를 75℃로 높이고, 2시간 동안 고정시킨다. 반응 혼합물을 65℃로 냉각시킨 후, 4.3 g의 헥사메틸디실라잔을 첨가하고, 혼합물을 65℃에서 6시간 동안 인큐베이션한다. 생성된 침전물을 흡입 여과하고, 탈이온수로 세척하고, 진공 하에 건조시킨다. 생성된 케이크를 120℃의 오븐에서 수 시간 동안 건조시킨 다음, 이카 밀에서 밀링한다.

[0109] 이들 방법을 사용하여 하기 표 4 내의 것들과 같은 샘플들을 제조할 수 있으며, 이를 30% 피복률를 갖는 토너로 제형화하였다. "소수성" 열로부터, 샘플은 표시된 백분율 미만의 메탄올 농도를 갖는 메탄올-물 용액에서 습윤되지 않음을 알 수 있다 (즉, 재료가 표면 상에 뜰 것임). 반면, 실시예 1A의 공정은 HH 조건에서 -22.5 내지 -21.5 및 LL 조건에서 -52 내지 -50의 마찰대전을 갖는 토너를 제조하는데 사용될 수 있는 복합 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 그 결과로부터, MPS에 추가로 알킬실란을 사용하면 마찰대전이 증가하는 반면, 방향족 페닐실란을 사용하면 마찰대전이 인지가능하게 증가하지 않는 것으로 나타났다.

[0110]

실란 유형	LL	HH	소수성
페닐트리메톡시실란	-52.5 - -51.0	-23.8 - -18.9	30%
디이소프로필디메톡시실란	-73.5 - -69.2	-29.7 - -28.5	20%
n-프로필트리메톡시실란	-58.0 - -57.0	-25.0 - -23.6	40%

[0111] 표 4

[0112] 실시예 8 - 입자 조도의 증가

[0113] 고형분 로딩 및 단량체-실리카 비를 유지하도록 조절된 실리카 분산액 및 물의 양으로 루독스 AS-30 실리카 (더블유알 그레이스, 12 nm, 분산액 중의 고형분 로딩 30%) 및 루독스 AS-40 실리카와 함께 실시예 1의 방법 (수산화암모늄을 첨가하지 않는 것 제외)을 사용하여, 하기 특징들을 갖는 금속 산화물-중합체 복합 입자를 생성할 수 있다 (표 5). 루독스 실리카를 수산화암모늄으로 안정화시켜, 반응 혼합물의 pH를 상승시키고, 생성된 복합

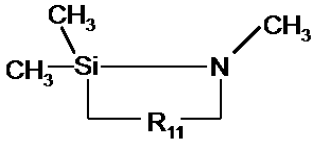
입자의 조도를 증가시킨다.

실시예	실리카 유형	D50 (nm)	RTA	조도
8A	AS-30	62-66	0.105-0.115	1.33-1.36
8B	AS-40	106-110	0.095-0.105	1.33-1.36

[0114]

[0115] 표 5

[0116] 실시예 9 - 양으로 하전된 복합 입자

[0117] 실시예 1A 및 5B에 기재된 특성들을 갖는 입자들을 시클릭 실라잔으로 추가로 처리하였다. 복합 입자 분말 300 g을 1 갤런의 날젠(Nalgene) 병에 넣고, 화학식  (여기서, R_{11}은 -($CH_2CH(CH_3)CH_2$)-임)을 갖는 시클릭 실라잔 4.3 g 또는 5.5 g 각각과 2-프로판올 10 mL의 혼합물로 분무하였다. 병을 단단히 밀폐시키고, 약 90 rpm으로 1시간 동안 롤 밀 상에서 롤링하였다. 밀봉된 병을 실온에서 밤새 방치한 후, 분말을 파이렉스 트레이로 옮기고, 120℃의 건조 공기 오븐에서 3-4시간 동안 탈암모니아화시켰다. 시클릭 실라잔 처리를 사용하면 입자 표면에 부착된 아민 기가 남고, 이들 복합 입자가 입자 모폴로지의 변화 없이 양(positive)의 마찰대전을 띠게 된다.

[0118] 실시예 10 - 비교예

[0119] ST-XL 및 ST-YL 실리카 (각각 표면적 60 m^2 및 45 m^2, 닛산 케미칼 인크.)를 US7811540에 기재된 바와 같이 HMDZ로 처리하여, 실리카 표면 1 nm^2 당 대략 10개의 HMDZ 분자를 갖는 소수성으로 처리된 입자들를 생성하였다. 동일한 실리카를 US8455165에 기재된 바와 같이 실시예 9에 기재된 시클릭 실라잔 및 HMDZ로 처리하여, 실리카 표면 1 nm^2 당 5-10개의 HMDZ 분자 및 약 1.6개의 시클릭 실라잔 분자를 갖는 소수성으로 처리된 입자들을 생성하였다. 생성된 분말을 실시예 11에서 사용하기 전에 이카 A11 실험실 밀 (이카 코포레이션(IKA Corporation))에서 밀링하였다.

[0120] 실시예 11 - 점착성 측정

[0121] 실시예 1A, 2A, 2C, 4, 5B, 8A, 8B 및 9에 기재된 모폴로지 및 조성을 갖는 입자들, 실시예 10의 입자들, 및 CAB-O-SIL TG-C110 콜로이드성 실리카 (115 nm의 입자 크기, 111의 SF-1, 1.23의 평균 입자 조도 및 0.0256의 평균 RTA를 갖는 HMDZ 처리된 실리카)를 15%, 30-32%, 및 45%로부터 선택된 피복률 양으로 상기 기재된 바와 같이 토너로 제조하였다. 토너 점착성은 3회 측정하였다.

[0122] 수집된 데이터의 통계적 분석을 위해 JMP 소프트웨어 패키지 (버전 12.0.1, 에스에이에스 인스티튜트 인크.(SAS Institute, Inc.))를 사용하였다. 선형 회귀 모델이 사용되었다. 회귀 모델에서, 토너 점착성은 종속 변수였으며, 토너 표면 피복률, 첨가제 입자 크기, 및 첨가제 모폴로지 (RTA라 기재됨)는 독립 변수들이었다. 모델은 절편, 토너 피복률 및 입자 크기에 대한 선형 항들, 및 RTA에서의 이차 항을 포함하였다. p-값이 0.05 미만인 경우 통계적으로 유의한 항들만이 포함되었다. 모델은 표면 처리 (즉, HMDZ/시클릭 대 단독의 HMDZ)와 토너 점착성 간에 관계를 보이지 않았다. 모델에서 100개의 관측치가 사용되었다. R^2는 81.4%였고, F-시험에서의 유의성은 <0.0001이었다.

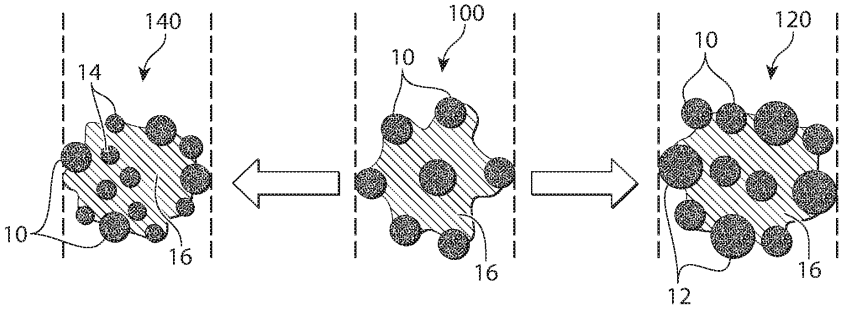
[0123] 선형 회귀 모델을 사용하여, 15, 30 및 45%의 토너 표면 피복률에서의 첨가제 입자 크기 및 RTA에 따른 토너 점착성의 응답 표면을 생성하였다 (도 8; 실선 곡선은 모델에 의해 생성된 함수이고, 양측의 점선들은 신뢰 한계를 가리킴). 응답 표면으로부터, 모델 토너가 0.060 내지 0.120 범위의 RTA를 갖는 첨가제와 혼합될 때 가장 낮은 점착성이 예상되는 것으로 나타났다. 그 결과로부터, 점착성은 입자 크기의 증가 및 표면 피복률의 감소에 따라 증가함을 알 수 있다. 도 9는 실시예 2A (점선) 및 실시예 8B (실선)에 기재된 특성들을 갖는 복합 입자들로 생성된 토너들에 있어서 표면 피복률에 대한 점착성의 플롯을 나타낸다. 실시예 8B에 따라 생성된 샘플들의 평균 RTA는 실시예 2A의 경우보다 더 높으며, 이는 RTA가 증가하면 점착성이 감소하고 자유 유동이 증가함

을 입증한다.

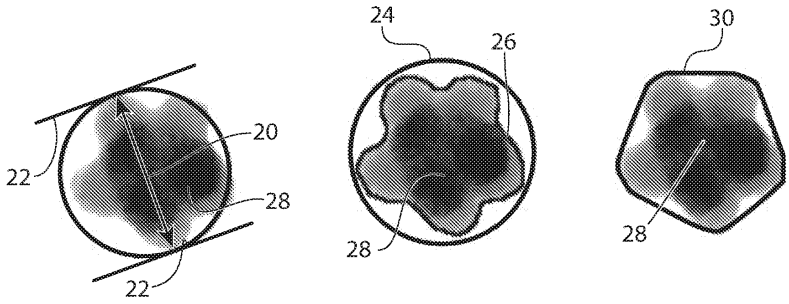
[0124] 본 발명의 바람직한 실시양태들에 대한 상기 설명은 예시 및 설명을 목적으로 제시되었다. 본 발명을 개시된 정확한 형태로 제한하거나 총괄하도록 의도되지 않는다. 상기 교시내용에 비추어 변경 및 변형이 가능하거나 이를 본 발명의 실시로부터 획득할 수 있다. 실시양태들은 본 발명의 원리 및 그의 실제 적용을 설명하도록 선택 및 기재되어, 관련 기술분야의 통상의 기술자가 본 발명을 고려되는 특정 용도에 적합한 다양한 실시양태 및 다양한 변형양태에서 이용할 수 있게 한다. 본 발명의 범주는 여기에 첨부된 청구범위 및 그의 등가물에 의해 규정되도록 의도된다.

도면

도면1

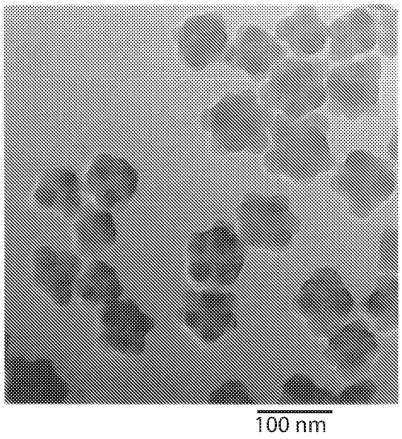


도 1A

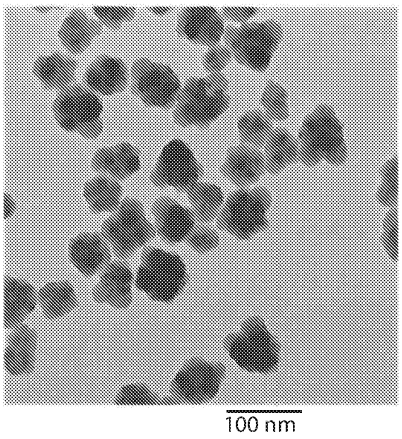


도 1B

도면2

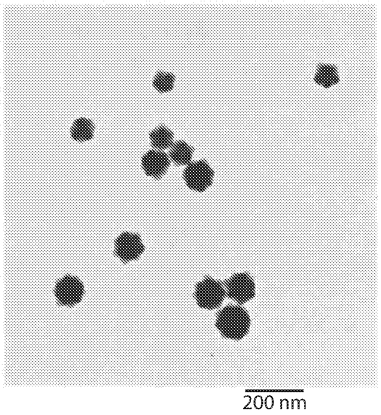


도 2A

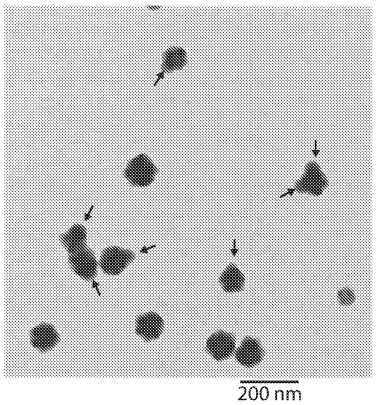


도 2B

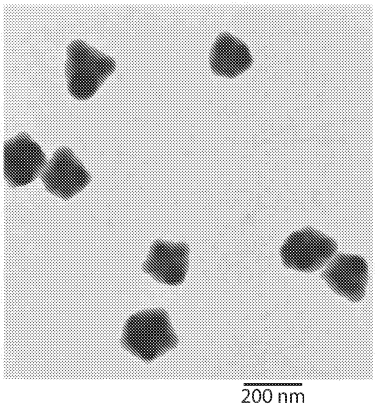
도면3



도 3A

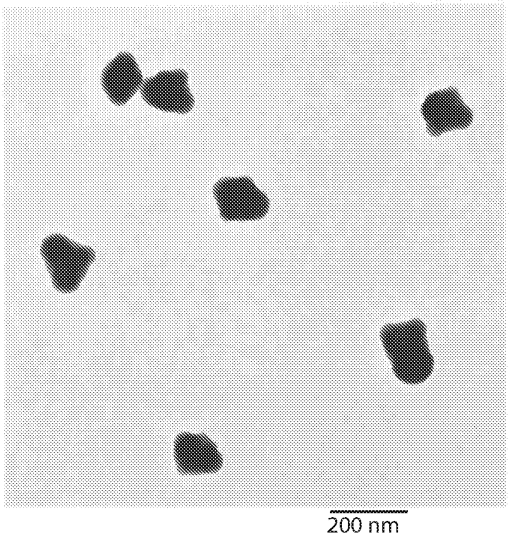


도 3B

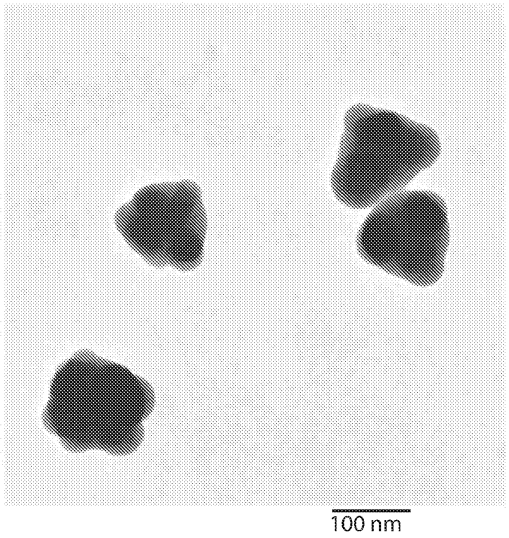


도 3C

도면4

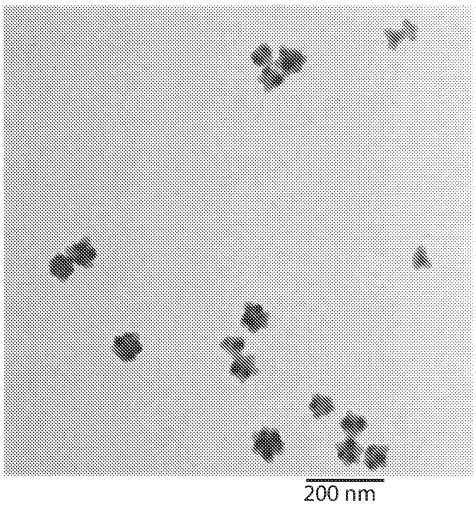


도 4A

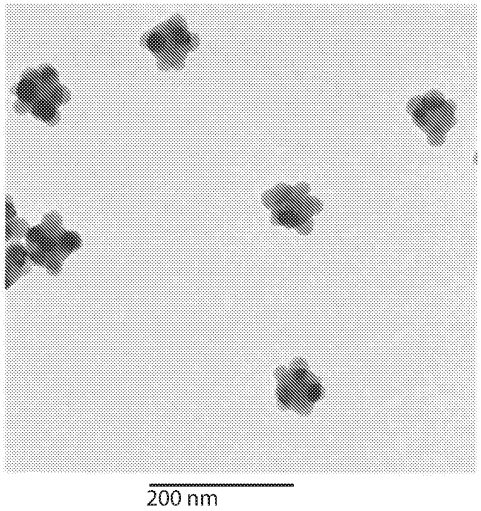


도 4B

도면5

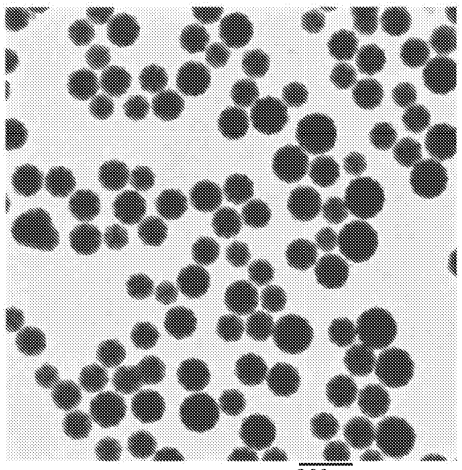


도 5A

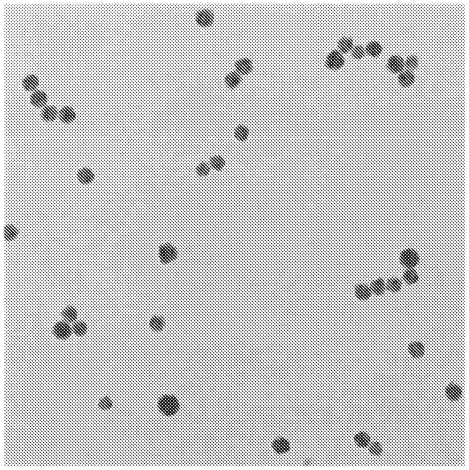


도 5B

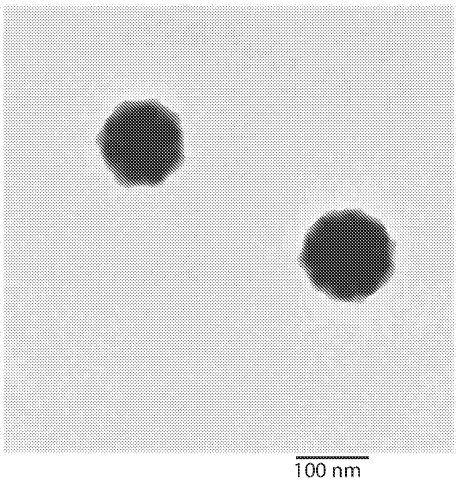
도면6



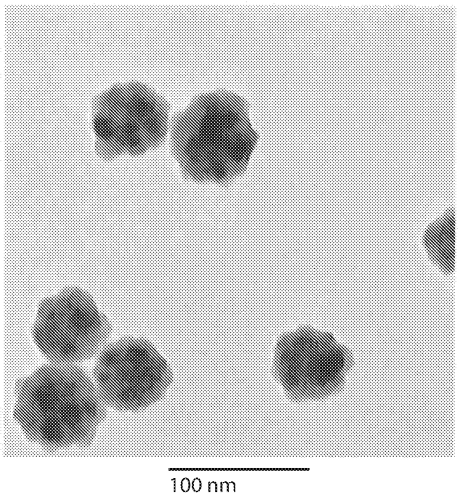
도 6A



도 6C

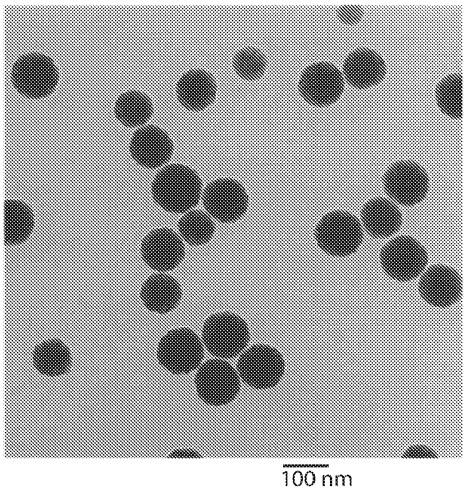


도 6B

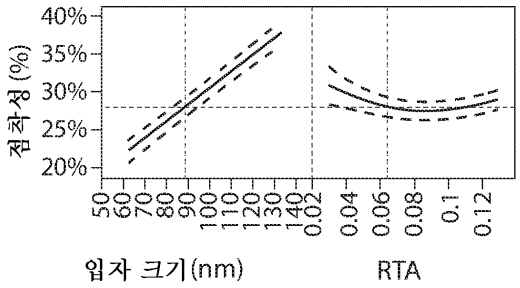


도 6D

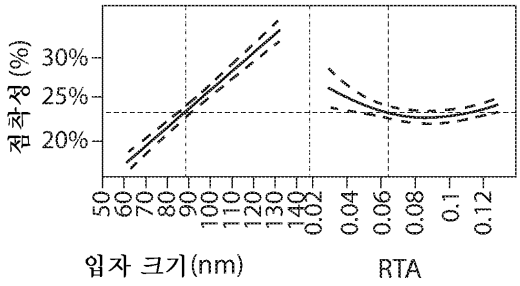
도면7



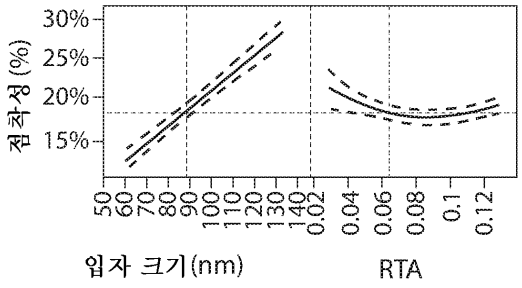
도면8



도 8A



도 8B



도 8C

도면9

