

明 細 書

発明の名称：

感温変色性色彩記憶性トナー及びそれを収容したカートリッジ、画像形成装置、カートリッジセット、画像形成装置セット

技術分野

[0001] 本発明は感温変色性色彩記憶性トナー及びそれを収容したカートリッジ、画像形成装置、カートリッジセット、画像形成装置セットに関する。詳細には、温度変化により発消色し、特定温度域で一方の状態のみ表示可能な複写物を形成できる感温変色性色彩記憶性トナー及びそれを収容したカートリッジ、画像形成装置、カートリッジセット、画像形成装置セットに関する。

背景技術

[0002] 従来、色彩記憶性を有する可逆熱変色性材料をトナー中に含有させる試みが開示されている（例えば、特許文献1参照）。

前記トナーを適用した複写物については、変色前後の両状態のうち一方の状態を選択的に視認できる機能を有するものの、前記複写物を実用に供する場合、常温域で色調を保持する機能を必ずしも満足させるものではなく、冬場や夏場の環境温度によってはトナー自体が変色したり、或いは、複写物が変色して所期の機能を発現できない場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2000-330321号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、前記従来のトナーにおける不具合を解消しようとするものであって、即ち、変色前後の状態のうち一方の状態を選択的に保持できる機能に優れた感温変色性色彩記憶性トナー及びそれを収容したカートリッジ、画像

形成装置、カートリッジセット、画像形成装置セットを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0005] 即ち、本発明は、以下の構成を有するものである。

1. (A) 電子供与性呈色性有機化合物、(B) 電子受容性化合物、(C) 前記(A)、(B)の呈色反応をコントロールする反応媒体を含む感温変色性色彩記憶性組成物を内包させたマイクロカプセル顔料と、結着樹脂とを少なくとも含有してなり、前記マイクロカプセル顔料が色濃度－温度曲線に関して大きなヒステリシス特性を示して発色状態と消色状態の互変性を呈し、発色状態にあつて温度が上昇する過程では、温度 t_3 に達すると消色し始め、温度 t_3 より高い温度 t_4 以上の温度域で完全に消色状態となり、消色状態にあつて温度が下降する過程では、前記温度 t_3 より低い温度 t_2 に達すると、発色し始め、温度 t_2 より低い温度 t_1 以下の温度域で完全に発色状態となり、前記温度 t_2 と温度 t_3 の間の温度域で発色状態或いは消色状態が択一的に視認されるヒステリシス特性を示し、温度 t_1 は $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲にあり、温度 t_4 は $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲にある感温変色性色彩記憶性トナー。

[0006] 2. 前記マイクロカプセル顔料は、色濃度－温度曲線に関して 50°C 乃至 100°C のヒステリシス幅(ΔH)を示す上記1.に記載の感温変色性色彩記憶性トナー。

3. 前記マイクロカプセル顔料の温度 t_4 がトナーの軟化点を超える温度である上記1.又は2.に記載の感温変色性色彩記憶性トナー。

4. 前記トナーの軟化点(S)と、前記マイクロカプセル顔料の温度 t_4 が下記式(1)を満たす上記3.に記載の感温変色性色彩記憶性トナー。

$$60^\circ\text{C} \leq S + 3^\circ\text{C} < t_4 \quad (1)$$

[0007] 5. 上記1.～4.のいずれか一項に記載の感温変色性色彩記憶性トナーを容器内に収容したカートリッジ。

6. 上記1.～4.のいずれか一項に記載の感温変色性色彩記憶性トナーを収容した画像形成装置。

[0008] 7. 上記5. に記載のカートリッジを収容した画像形成装置。

8. 上記5. に記載のカートリッジと、軸筒内に加熱により消色する着色剤を含むインキ組成物を収容し、筆記先端部にペン体を設けた筆記具とからなるカートリッジセット。

[0009] 9. 加熱により消色する着色剤が（A）電子供与性呈色性有機化合物、（B）電子受容性化合物、（C）前記（A）、（B）の呈色反応をコントロールする反応媒体を含む感温変色性色彩記憶性組成物を内包させたマイクロカプセル顔料であり、前記マイクロカプセル顔料が色濃度－温度曲線に関して大きなヒステリシス特性を示して発色状態と消色状態の互変性を呈し、発色状態にあつて温度が上昇する過程では、温度 t_3 に達すると消色し始め、温度 t_3 より高い温度 t_4 以上の温度域で完全に消色状態となり、消色状態にあつて温度が下降する過程では、前記温度 t_3 より低い温度 t_2 に達すると、発色し始め、温度 t_2 より低い温度 t_1 以下の温度域で完全に発色状態となり、前記温度 t_2 と温度 t_3 の間の温度域で発色状態或いは消色状態が択一的に視認されるヒステリシス特性を示し、温度 t_1 は $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲にあり、温度 t_4 は $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲にある上記8. に記載のカートリッジセット。

[0010] 10. 前記温度 t_4 が $50 \sim 95^\circ\text{C}$ の範囲にあり、且つ、摩擦体を備えてなる上記9. に記載のカートリッジセット。

11. 上記6. 又は7. に記載の画像形成装置と、軸筒内に加熱により消色する着色剤を含むインキ組成物を収容し、筆記先端部にペン体を設けた筆記具とからなる画像形成装置セット。

[0011] 12. 加熱により消色する着色剤が（A）電子供与性呈色性有機化合物、（B）電子受容性化合物、（C）前記（A）、（B）の呈色反応をコントロールする反応媒体を含む感温変色性色彩記憶性組成物を内包させたマイクロカプセル顔料であり、前記マイクロカプセル顔料が色濃度－温度曲線に関して大きなヒステリシス特性を示して発色状態と消色状態の互変性を呈し、発色状態にあつて温度が上昇する過程では、温度 t_3 に達すると消色し始め、温度 t_3 より高い温度 t_4 以上の温度域で完全に消色状態となり、消色状態にあ

って温度が下降する過程では、前記温度 t_3 より低い温度 t_2 に達すると、発色し始め、温度 t_2 より低い温度 t_1 以下の温度域で完全に発色状態となり、前記温度 t_2 と温度 t_3 の間の温度域で発色状態或いは消色状態が択一的に視認されるヒステリシス特性を示し、温度 t_1 は $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲にあり、温度 t_4 は $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲にある上記 11. に記載の画像形成装置セット。

13. 前記温度 t_4 が $50 \sim 95^\circ\text{C}$ の範囲にあり、且つ、摩擦体を備えてなる上記 12. に記載の画像形成装置セット。

発明の効果

[0012] 本発明は、色濃度－温度曲線に関して広いヒステリシス幅 (ΔH) を示して可逆的変色を生起させ、複写物に形成された像が発色した状態、或いは、消色した状態のいずれかを保持できる機能を備えた利便性に富む感温変色性色彩記憶性トナー及びそれを収容したカートリッジ、画像形成装置、カートリッジセット、画像形成装置セットを提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の変色挙動を示すグラフである。

[図2] 本発明の筆記具の一実施例の縦断面図である。

[図3] 本発明の筆記具の他の実施例の縦断面図である。

[図4] 本発明の筆記具の他の実施例の縦断面図である。

[図5] 本発明の筆記具の他の実施例の縦断面図である。

[図6] 本発明の筆記具の他の実施例の縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 前記感温変色性色彩記憶性組成物は、(A) 電子供与性呈色性有機化合物、(B) 前記化合物を呈色させる電子受容性化合物、及び (C) 前記 (A)、(B) の呈色反応をコントロールする反応媒体の三成分を少なくとも含有する組成物であって、温度変化による着色濃度の変化をプロットした曲線の形状が、温度を変色温度域より低温側から上昇させていく場合と逆に変色温

度域より高温側から下降させていく場合とで大きく異なる経路を辿って変色し、完全発色温度 (t_1) 以下の低温域での発色状態、又は完全消色温度 (t_4) 以上の高温域での消色状態を特定温度域 [$t_2 \sim t_3$ の間の温度域 (実質的二相保持温度域)] で択一的に記憶保持できる組成物であって、前記組成物を内包させたマイクロカプセル顔料を適用できる。

[0015] 前記感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の色濃度—温度曲線におけるヒステリシス特性について説明する。

図 1 において、縦軸に色濃度、横軸に温度が表されている。温度変化による色濃度の変化は矢印に沿って進行する。ここで、A は完全消色状態に達する温度 t_4 (以下、完全消色温度と称す) における濃度を示す点であり、B は消色を開始する温度 t_3 (以下、消色開始温度と称す) における濃度を示す点であり、C は発色を開始する温度 t_2 (以下、発色開始温度と称す) における濃度を示す点であり、D は完全発色状態に達する温度 t_1 (以下、完全発色温度と称す) における濃度を示す点である。

変色温度域は前記 t_1 と t_4 間の温度域であり、着色状態と消色状態の両状態が共存でき、色濃度の差の大きい領域である t_2 と t_3 の間の温度域が実質変色温度域である。

[0016] また、線分 EF の長さが変色のコントラストを示す尺度であり、線分 EF の中点を通る線分 HG の長さがヒステリシスの程度を示す温度幅 (以下、ヒステリシス幅 ΔH と記す) であり、この ΔH 値が小さいと変色前後の両状態のうち常温域では特定の一方の状態しか存在しえない。また、前記 ΔH 値が大きいと変色前後の各状態の保持が容易となる。

変色温度として具体的には、完全発色温度 t_1 を冷凍室、寒冷地等でしか得られない温度、即ち $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-40 \sim -5^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-30 \sim -10^\circ\text{C}$ 、且つ、完全消色温度 t_4 を加熱具によって得られる温度、即ち $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲に特定し、 ΔH 値を $50 \sim 100^\circ\text{C}$ に特定することにより、常態 (日常の生活温度域) で呈する色彩の保持に有効に機能させることが

できる。

[0017] 前記 (A) 成分である電子供与性呈色性有機化合物としては、ジフェニルメタンフタリド類、フェニルインドリルフタリド類、インドリルフタリド類、ジフェニルメタンアザフタリド類、フェニルインドリルアザフタリド類、フルオラン類、スチリノキノリン類、ジアザローダミンラクトン類等が挙げられる。

[0018] 以下にこれらの化合物を例示する。

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド、

3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、

3, 3-ビス (1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、

3, 3-ビス (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、

3-[2-エトキシ-4-(N-エチルアニリノ)フェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、

3, 6-ジフェニルアミノフルオラン、

3, 6-ジメトキシフルオラン、

3, 6-ジ-n-ブトキシフルオラン、

2-メチル-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)フルオラン、

3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、

2-メチル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、

2-(2-クロロアニリノ)-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、

2-(3-トリフルオロメチルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(N-メチルアニリノ)-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)フルオラン、

- 1, 3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン、
2-クロロ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、
2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、
2-アニリノ-3-メチル-6-ジー n-ブチルアミノフルオラン、
2-キシリジノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、
1, 2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、
1, 2-ベンツ-6-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)フルオラン、
、
1, 2-ベンツ-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、
、
2-(3-メトキシ-4-ドデコキシステリル)キノリン、
スピロ[5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-d)ピリミジン-5, 1'-(3' H)イソベンゾフラン]-3'-オン、
2-(ジエチルアミノ)-8-(ジエチルアミノ)-4-メチルスピロ[5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-g)ピリミジン-5, 1'-(3' H)イソベンゾフラン]-3-オン、
2-(ジー n-ブチルアミノ)-8-(ジー n-ブチルアミノ)-4-メチルスピロ[5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-g)ピリミジン-5, 1'-(3' H)イソベンゾフラン]-3-オン、
2-(ジー n-ブチルアミノ)-8-(ジエチルアミノ)-4-メチルスピロ[5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-g)ピリミジン-5, 1'-(3' H)イソベンゾフラン]-3-オン、
2-(ジー n-ブチルアミノ)-8-(N-エチル-N-イ-アミルアミノ)-4-メチルスピロ[5H-(1)ベンゾピラノ(2, 3-g)ピリミジン-5, 1'-(3' H)イソベンゾフラン]-3-オン、
3-(2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、

3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、

3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、

3',6'-ビス〔フェニル(2-メチルフェニル)アミノ〕-スピロ〔イソベンゾフラン-1(3H),9'-[9H]キサンテン〕-3-オン、

3',6'-ビス〔フェニル(3-メチルフェニル)アミノ〕-スピロ〔イソベンゾフラン-1(3H),9'-[9H]キサンテン〕-3-オン、

3',6'-ビス〔フェニル(3-エチルフェニル)アミノ〕-スピロ〔イソベンゾフラン-1(3H),9'-[9H]キサンテン〕-3-オン等を挙げることができる。

更には、蛍光性の黄色乃至赤色の発色を発現させるのに有効な、ピリジン系、キナゾリン系、ビスキナゾリン系化合物等を挙げることができる。

[0019] 前記(B)成分の電子受容性化合物としては、活性プロトンをも有する化合物群、偽酸性化合物群(酸ではないが、組成物中で酸として作用して成分(A)を発色させる化合物群)、電子空孔をも有する化合物群等がある。

活性プロトンをも有する化合物を例示すると、フェノール性水酸基をも有する化合物としては、モノフェノール類からポリフェノール類があり、さらにその置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基及びそのエステル又はアミド基、ハロゲン基等を有するもの、及びビス型、トリス型フェノール等、フェノール-アルデヒド縮合樹脂等が挙げられる。又、前記フェノール性水酸基をも有する化合物の金属塩であってもよい。

[0020] 以下に具体例を挙げる。

フェノール、*o*-クレゾール、ターシャリーブチルカテコール、ノニルフェノール、*n*-オクチルフェノール、*n*-ドデシルフェノール、*n*-ステア

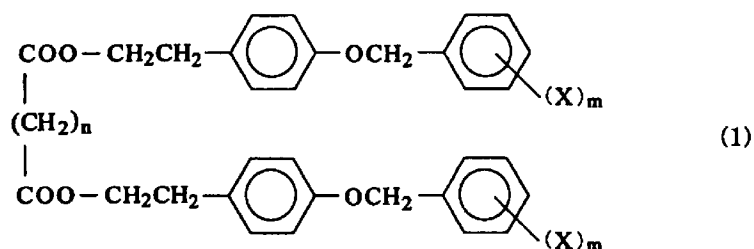
リルフェノール、p-クロロフェノール、p-ブロモフェノール、o-フェニルフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸n-ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸n-オクチル、レゾルシン、没食子酸ドデシル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-オクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ノナン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-デカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ドデカン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチルプロピオネート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ノナン等がある。

前記フェノール性水酸基を有する化合物が最も有効な熱変色特性を発現させることができるが、芳香族カルボン酸及び炭素数2～5の脂肪族カルボン酸、カルボン酸金属塩、酸性リン酸エステル及びそれらの金属塩、1, 2, 3-トリアゾール及びその誘導体から選ばれる化合物等であってもよい。

[0021] 更に、前記(C)成分としては、下記一般式(1)で示される化合物が好適に用いられる。

[0022]

[化1]

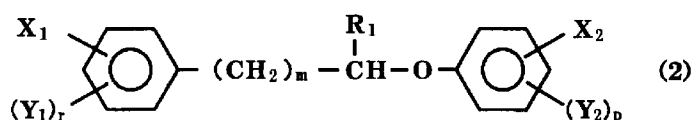


[0023] (式中、Xは水素原子、炭素数1乃至4のアルキル基、メトキシ基、ハロゲン原子のいずれかを示し、mは1乃至3の整数を示し、nは1乃至8の整数を示す。)

[0024] 前記化合物としては、グルタル酸と2-(4-ベンジルオキシフェニル)エタノールとのジエステル、ピメリン酸と2-(4-ベンジルオキシフェニル)エタノールとのジエステルを例示できる。

[0025] また、前記(C)成分として下記一般式(2)で示される化合物を用いることもできる。

[0026] [化2]



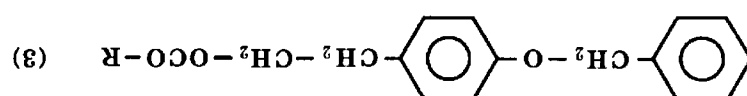
[0027] [式中、R₁は水素原子又はメチル基を示し、mは0~2の整数を示し、X₁、X₂のいずれか一方は-(CH₂)_nOCOR₂又は-(CH₂)_nCOOR₂、他方は水素原子を示し、nは0~2の整数を示し、R₂は炭素数4以上のアルキル基又はアルケニル基を示し、Y₁及びY₂は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、メトキシ基、又は、ハロゲンを示し、r及びpは1~3の整数を示す。]

[0028] 前記式(2)で示される化合物のうち、R₁が水素原子の場合、より広いヒステリシス幅を有する可逆熱変色性組成物が得られるため好適であり、更にR₁が水素原子であり、且つ、mが0の場合がより好適である。

なお、式(2)で示される化合物のうち、より好ましくは下記一般式(3

）で示される化合物が用いられる。

[0029] [化3]



[0030] 式中のRは炭素数8以上のアルキル基又はアルケニル基を示すが、好ましくは炭素数8～18のアルキル基、更に好ましくは炭素数8～13のアルキル基である。

前記化合物として具体的には、オクタノ酸-4-ベンジルオキシフェニル

エチル、ノナノ酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、デカノ酸-4-ベ

ンジルオキシフェニルエチル、ウンデカノ酸-4-ベンジルオキシフェニル

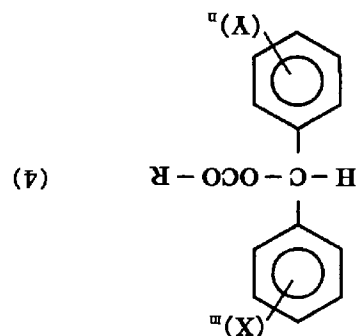
エチル、ドデカノ酸-4-ベンジルオキシフェニルエチル、トリデカノ酸-

4-ベンジルオキシフェニルエチルを例示できる。

[0031] 更に、前記（C）成分として下記一般式（4）で示される化合物を用いる

こともできる。

[0032] [化4]



[0033] （式中、Rは炭素数1以上のアルキル基又はアルケニル基を示し、m及

びnはそれぞれ1～3の整数を示し、X及びYはそれぞれ水素原子、炭素数

1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲンを示す。）

[0034] 前記化合物として具体的には、ウンデカノ酸1,1-ジフェニルメチル、ド

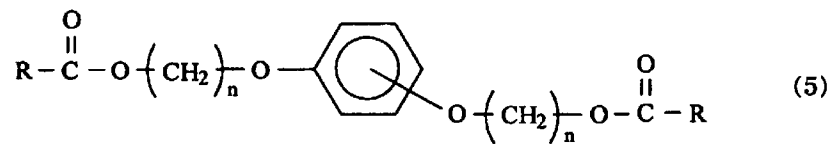
デカノ酸1,1-ジフェニルメチル、トリデカノ酸1,1-ジフェニルメチル

、テトラデカノ酸1,1-ジフェニルメチル、ペンタデカノ酸1,1-ジフェ

ニルメチル、ヘキサデカン酸 1, 1-ジフェニルメチル、ヘプタデカン酸 1, 1-ジフェニルメチル、オクタデカン酸 1, 1-ジフェニルメチルを例示できる。

[0035] 更に、前記 (C) 成分として下記一般式 (5) で示される化合物を用いることもできる。

[0036] [化5]



[0037] (式中、Rは炭素数 1 乃至 21 のアルキル基又はアルケニル基を示し、n は 1 乃至 3 の整数を示す。)

[0038] 前記化合物としては、

1, 3-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンとカプリル酸とのジエステル、1, 3-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンとペラルゴン酸とのジエステル、1, 3-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンとカプリン酸とのジエステル、1, 3-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンとウンデカン酸とのジエステル、1, 4-ビス (ヒドロキシメトキシ) ベンゼンと酪酸とのジエステル、1, 4-ビス (ヒドロキシメトキシ) ベンゼンと吉草酸とのジエステル、1, 4-ビス (ヒドロキシメトキシ) ベンゼンとイソ吉草酸とのジエステル、1, 4-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンと酢酸とのジエステル、1, 4-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンとプロピオン酸とのジエステル、1, 4-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼンとカプロン酸とのジエステルを例示できる。

[0039] 前記マイクロカプセル顔料の形態は円形断面の形態のものの適用を拒まないが、非円形断面の形態が効果的である。

前記マイクロカプセル顔料が非円形断面の形態の場合、トナーの調製過程や熱定着工程における圧力や熱の負荷に対して破壊され難い。また、複写紙

表面に肉薄状且つ濃密に配向し易いうえ、熱定着工程におけるロールの圧力が加わった際、適宜に弾性変形して応力を緩和できるため、カプセル壁膜の破壊に対して抑制効果を奏し、加熱過程にあつてはカプセルの熱膨脹、収縮に応じて壁膜が弾性変形して、カプセル壁膜の破壊の抑制効果を果たし、内包の感温変色性色彩記憶性組成物を保護して所期の熱変色機能を保持できる。

- [0040] 前記マイクロカプセル顔料は、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは、 $1\sim 8\mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 $1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲にあり、感温変色性色彩記憶性組成物：マイクロカプセル壁膜＝ $7:1\sim 1:1$ （質量比）、好ましくは $6:1\sim 1:1$ の範囲を満たすことが好ましく、色濃度、変色の鋭敏性、圧力や熱に対する持久性、加工適性を満たす。

平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 未満では高濃度の発色性を示し難く、強度的に不十分である。一方、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越えると結着樹脂と結合させて構成されるトナー自体の粒径は $15\mu\text{m}$ 以下が実用的上限であることから、実用性を満足させ難い。

- [0041] 前記感温変色性色彩記憶性組成物をカプセルに内包させる方法としては、界面重合法、界面重縮合法、インサイチュー法、コアセルベート法のカプセル化方法が適用されるが、前記平均粒子径のマイクロカプセル顔料を得るためには、凝集、合一化が生じ難い界面重合法又は界面重縮合法が好適に用いられる。更に、カプセル化が終了した後、カプセル懸濁液を所望に応じて水で希釈してフィルター類を用いて粗大粒子を濾別することにより、不要な粗大粒子を除去することができる。

フィルター類としては、ステンレススチール網、合成樹脂モノフィラメント網、合成樹脂マルチフィラメント網、極細繊維フィルター、綿布、不織布、ニードルフェルト、濾紙等の濾材を一種又は適宜組み合わせて用いることができる。

- [0042] 本発明の感温変色性色彩記憶性トナーは汎用の結着樹脂等のトナー成分が適用される。

トナーにおけるマイクロカプセル顔料の含有量は3～50質量%、好ましくは3～40質量%、更に好ましくは5～40質量%が有効である。3質量%未満では発色時の色濃度が不十分であり、50質量%を越えると結着樹脂の占める割合が小さすぎて、トナーの定着性が阻害され易くなる。

前記感温変色性色彩記憶性トナーの粒子径は1～15 μm 、好ましくは3～15 μm 、より好ましくは3～10 μm である。

粒子径が1 μm 未満ではトナーの流動性が悪くなり、地汚れ等の問題が発生しがちであり、15 μm を超えると画像の鮮明性を損なうことがある。

[0043] 前記結着樹脂としては、スチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、塩素化パラフィン、ポリ塩素化パラフィン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、ポリ尿素系樹脂、テルペン樹脂、ポリオール樹脂、水添石油樹脂等を挙げることができ、一種又は二種以上併用して用いることができる。

トナーにおける結着樹脂の含有量は30～97質量%、好ましくは40～97質量%、更に好ましくは45～95質量%が有効である。

なお、前記樹脂のうち、低温定着性を有するポリエステル樹脂が好適に用いられる。

前記ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が30℃～80℃、好ましくは40℃～70℃のものが好適に用いられる。ガラス転移温度が30℃未満では耐ブロッキング性(保存性)が低下することがあり、80℃を超えると低温定着性を損なうことがある。

また、ポリエステル樹脂の軟化点は105℃～135℃、好ましくは105℃～130℃である。105℃未満では耐ブロッキング性(保存性)が低下することがあり、130℃を超えると低温定着性を損なうことがある。

前記結着樹脂としてポリエステル樹脂と他の樹脂を併用する場合、結着樹

脂中におけるポリエステル樹脂の含有量が、50重量%以上98重量%以下であることが好ましい。50重量%未満では低温定着性に乏しく、また、98重量%を超えると耐オフセット性を損ない易くなる。

[0044] 又、必要に応じて離型剤、帯電制御剤、流動性向上剤、磁性材料等を添加することができる。

前記離型剤としては、ワックス類が挙げられ、カルボニル基含有ワックス、ポリオレフィンワックス、長鎖炭化水素等が挙げられる。

前記カルボニル基含有ワックスとしては、例えば、ポリアルカン酸エステル、ポリアルカノールエステル、ポリアルカン酸アミド、ポリアルキルアミド、ジアルキルケトン等を例示できる。

前記ポリオレフィンワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等を例示できる。

前記長鎖炭化水素としては、例えば、パラフィンワックス、サゾールワックス等を例示できる。

なお、前記ワックスの融点は、マイクロカプセル顔料の温度 t_4 未満の温度であることが好ましい。

前記離型剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0045] 前記帯電制御剤としては、無色乃至白色に近い材料が好ましく、例えば、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又はその化合物、タングステンの単体又はその化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸の金属塩、サリチル酸誘導体の金属塩、などが挙げられる。

前記流動性向上剤としては、有機系微粉末または無機系微粉末を用いることができ、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末等のフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物、シリカやシリカにシランカップリング剤、チタンカッ

プリング剤、シリコンオイルなどにより表面処理をほどこしたものが挙げられる。

前記磁性材料としては、鉄、コバルト、ニッケル等の金属、及びこれらの合金、金属酸化物等の磁性粉末が挙げられる。

[0046] 本発明の感温変色性色彩記憶性トナーは、マイクロカプセル顔料を結着樹脂その他の成分と混練した後、所定粒子径となすことにより形成される。

前記トナーの軟化点は $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。軟化点が 50°C 未満では、現像機内でのブロッキングを発生し易くなる。

なお、前記マイクロカプセル顔料の完全消色温度 t_4 は、トナーの軟化点を超える温度であることが好ましい。これは、紙等の記録用紙にトナーを転移させた後、熱ローラー等の加熱具を適用してトナーを軟化させて定着させる際、完全消色温度がトナーの軟化点を超える温度であればマイクロカプセル顔料が消色することなく、よって、本発明の感温変色性色彩記憶性トナーを用いた複写物の像形成性に優れるためである。

また、前記複写物は、完全消色温度 t_4 以上に加熱することにより、像が消色するため、繰り返し複写することができ、記録用紙の再利用が可能である。

前記像形成性に優れた複写物を得るためには、トナーの軟化点（S）と、前記マイクロカプセル顔料の温度 t_4 が下記式（1）を満たすことが好ましく、また、下記式（2）を満たすことがより好ましい。

[0047] $60^{\circ}\text{C} \leq S + 3^{\circ}\text{C} < t_4$ （1）

$60^{\circ}\text{C} \leq S + 5^{\circ}\text{C} < t_4$ （2）

[0048] 前記マイクロカプセル顔料の完全消色温度 t_4 がトナーの軟化点以下の温度である場合、トナーを転移させた後、熱ローラー等の加熱具を適用してトナーを軟化させて定着させる際、マイクロカプセル顔料が消色するため、記録用紙を完全発色温度（ t_1 ）以下に冷却する必要がある。未使用の記録用紙であれば、冷却により印刷した像を現出させて実用に供することができるもの

の、記録用紙を再利用する場合、印刷した像のみならず、過去に印刷された消色状態の像も現出する不具合を生じる。

従って、トナーの軟化点（S）と、前記マイクロカプセル顔料の温度 t_4 が式（１）を満たし、トナーの軟化点よりも 3°C 以上高い温度にマイクロカプセル顔料の温度 t_4 を設定することは、加熱温度のバラツキによってマイクロカプセル顔料が消色することを防止でき、記録用紙の再利用するための重要な要件である。

なお、トナーの軟化点は、細管式レオメータを用いて 1 g のトナーを昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら、プランジャーにより 20 kg の荷重を与えて直径 1 mm 、長さ 1 mm のノズルから押出し、トナーの半量が流出した時の温度を軟化点とした。

[0049] 前記トナーは、画像形成装置に直接收容して実用に供する他、カートリッジに收容し、該カートリッジを画像形成装置にセットして実用に供することもできる。

前記トナーを收容するカートリッジとしては、静電潜像を担持する静電潜像担持体と、静電潜像担持体上に担持された、静電潜像を現像剤を用いて現像し可視像を形成する現像手段とを有してなり、更に必要に応じて帯電手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を有するカートリッジを例示できる。

前記カートリッジは、ファクシミリ、プリンター等の画像形成装置に着脱可能である。

[0050] また、前記カートリッジと、軸筒内に加熱により消色する着色剤を含むインキ組成物を收容し、筆記先端部にペン体を設けた筆記具とを組み合わせるカートリッジセットを得たり、前記画像形成装置と、軸筒内に加熱により消色する着色剤を含むインキ組成物を收容し、筆記先端部にペン体を設けた筆記具とを組み合わせる画像形成装置セットを得ることもできる。

[0051] 前記筆記具のインキ組成物中に含まれる着色剤としては、前記と同様の（A）電子供与性呈色性有機化合物、（B）電子受容性化合物、（C）前記（

A)、(B)の呈色反応をコントロールする反応媒体を含む感温変色性色彩記憶性組成物を内包させたマイクロカプセル顔料が用いられる。

また、前記マイクロカプセル顔料は、色濃度－温度曲線に関して大きなヒステリシス特性を示して有色状態と無色状態の互変性を呈し、該顔料は有色状態から温度が上昇する過程では、温度 t_3 に達すると消色し始め、温度 t_3 より高い温度 t_4 以上の温度域で完全に無色状態となり、無色状態から温度が下降する過程では、温度 t_3 より低い温度 t_2 に達すると着色し始め、温度 t_2 より低い温度 t_1 以下の温度域で完全に着色状態となり、前記温度 t_2 と温度 t_3 の間の温度域で着色状態と無色状態が択一的に保持されるヒステリシス特性を示し、温度 t_1 は $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲にあり、温度 t_4 が $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲にある顔料が好適に用いられる。

[0052] 前記温度 t_1 を冷凍室、寒冷地等でしか得られない温度、即ち $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-40 \sim -5^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-30 \sim -10^\circ\text{C}$ 、且つ、完全消色温度 t_4 を摩擦体や加熱具によって得られる温度、即ち $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲に特定し、 ΔH 値を $50 \sim 100^\circ\text{C}$ に特定することにより、常態（日常の生活温度域）で呈する色彩の保持に有効に機能させることができる。

なお、完全消色温度 t_4 を摩擦熱によって得られる温度、即ち $50 \sim 95^\circ\text{C}$ 、好ましくは $55 \sim 90^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $60 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲に特定することにより、筆記面に形成された筆跡上を摩擦体による数回の摩擦による摩擦熱で十分に消去できる。

完全消色温度 t_4 が 95°C を越える温度の場合、摩擦体による摩擦で得られる摩擦熱が完全消色温度に達し難くなるため、容易に消去し難くなり、摩擦回数が増加したり、或いは、荷重をかけ過ぎて擦過する傾向にあるため、筆記面を傷めてしまう虞がある。

前記カートリッジセットや画像形成装置セットを得る場合、トナーに含まれるマイクロカプセル顔料の完全消色温度 t_4 よりも、筆記具のインキ中に含まれるマイクロカプセル顔料の完全消色温度 t_4 を低くすることによって、摩

擦熱によって筆記具により形成された筆跡のみ消去する構成とすることもできる。この場合、トナーに含まれるマイクロカプセル顔料の完全消色温度 t_4 と、筆記具のインキ中に含まれるマイクロカプセル顔料の完全消色温度 t_4 の温度差は 10°C 以上、好ましくは 15°C 以上、より好ましくは 20°C 以上である。

[0053] 前記加熱により消色する着色剤を含むインキ組成物としては、剪断減粘性付与剤を含む剪断減粘性インキ、水溶性高分子凝集剤によりマイクロカプセル顔料を緩やかな凝集状態に懸濁させた凝集性インキを挙げることができる。更に、マイクロカプセル顔料とビヒクルとの比重差を 0.05 以下になるよう調節したインキを挙げることができる。

[0054] 前記剪断減粘性付与剤を添加することにより、マイクロカプセル顔料の凝集、沈降を抑制することができると共に、筆跡の滲みを抑制することができるため、良好な筆跡を形成できる。

更に、前記インキを充填する筆記具がボールペン形態の場合、不使用時のボールとチップの間隙からのインキ漏れを防止したり、筆記先端部を上向き（正立状態）で放置した場合のインキの逆流を防止することができる。

[0055] 前記剪断減粘性付与剤としては、キサンタンガム、ウェランガム、構成単糖がグルコースとガラクトースの有機酸修飾ヘテロ多糖体であるサクシノグリカン（平均分子量約 100 乃至 800 万）、グアーガム、ローカストビーングラム及びその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸アルキルエステル類、メタクリル酸のアルキルエステルを主成分とする分子量 10 万～ 15 万の重合体、グルコマンナン、寒天やカラゲニン等の海藻より抽出されるゲル化能を有する増粘多糖類、ベンジリデンソルビトール及びベンジリデンキシリトール又はこれらの誘導体、架橋性アクリル酸重合体、無機質微粒子、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸アミド等の HLB 値が $8 \sim 12$ の

ノニオン系界面活性剤、ジアルキル又はジアルケニルスルホコハク酸の塩類。N-アルキル-2-ピロリドンとアニオン系界面活性剤の混合物、ポリビニルアルコールとアクリル系樹脂の混合物を例示できる。

- [0056] 前記水溶性高分子凝集剤としては、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、水溶性多糖類、水溶性セルロース誘導体等を挙げることができる。水溶性多糖類として具体例にはトラガントガム、グアーガム、プルラン、サイクロデキストリンが挙げることができ、水溶性セルロース誘導体として具体例には、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等を挙げることができる。

前記インキには顔料粒子間の緩い橋架け作用を示す水溶性高分子凝集剤であればすべて適用することができるが、なかでも水溶性セルロース誘導体が最も有効に作用する。

前記高分子凝集剤はインキ組成物全量に対し、0.05～20質量%配合することができる。

- [0057] インキ中には水と、必要により水溶性有機溶剤を添加することもできる。

前記水溶性有機溶剤としては、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリセリン、ソルビトール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、チオジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、スルフォラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。

- [0058] また、前記インキをボールペンに充填して用いる場合は、オレイン酸等の

高級脂肪酸、長鎖アルキル基を有するノニオン性界面活性剤、ポリエーテル変性シリコンオイル、チオ亜リン酸トリ（アルコキシカルボニルメチルエステル）やチオ亜リン酸トリ（アルコキシカルボニルエチルエステル）等のチオ亜リン酸トリエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸モノエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸ジエステル、或いは、それらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、アルカノールアミン塩等の潤滑剤を添加してボール受け座の摩耗を防止することが好ましい。

[0059] その他、必要に応じてアクリル樹脂、スチレンマレイン酸共重合物、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、デキストリン等の樹脂を添加して紙面への固着性や粘性を付与することもできる。

また、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、酢酸ソーダ等の無機塩類、水溶性のアミン化合物等の有機塩基性化合物等のpH調整剤、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、サポニン等の防錆剤、石炭酸、1、2-ベンズチアゾリン3-オンのナトリウム塩、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、パラオキシ安息香酸プロピル、2，3，5，6-テトラクロロ-4-（メチルスルフォニル）ピリジン等の防腐剤或いは防黴剤、尿素、ノニオン系界面活性剤、還元又は非還元デンプン加水分解物、トレハロース等のオリゴ糖類、ショ糖、サイクロデキストリン、ぶどう糖、デキストリン、ソルビット、マンニット、ピロリン酸ナトリウム等の湿潤剤、消泡剤、分散剤、インキの浸透性を向上させるフッ素系界面活性剤やノニオン系の界面活性剤を添加してもよい。

[0060] 前記インキをマーキングペンチップやボールペンチップを筆記先端部に装着したマーキングペンやボールペン等の筆記具に充填して筆記具が得られる。

ボールペン自体の構造、形状は特に限定されるものではなく、例えば、軸

筒内に剪断減粘性インキを充填したインキ收容管を有し、該インキ收容管はボールを先端部に装着したチップに連通しており、さらにインキの端面には逆流防止用の液栓が密接しているボールペンを例示できる。

前記ボールペンチップについて更に詳しく説明すると、金属製のパイプの先端近傍を外面より内方に押圧変形させたボール抱持部にボールを抱持してなるチップ、或いは、金属材料をドリル等による切削加工により形成したボール抱持部にボールを抱持してなるチップ、金属又はプラスチック製チップ内部に樹脂製のボール受け座を設けたチップ、或いは、前記チップに抱持するボールをバネ体により前方に付勢させたもの等を適用できる。

又、前記ボールは、超硬合金、ステンレス鋼、ルビー、セラミック、樹脂、ゴム等の0.3～3.0mm、好ましくは0.3～1.5mm、より好ましくは0.4～1.0mm径程度のものが適用できる。

前記インキを收容するインキ收容管は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等の熱可塑性樹脂からなる成形体が用いられる。

前記インキ收容管にはチップを直接連結する他、接続部材（ホルダー）を介して前記インキ收容管とチップを連結してもよい。

尚、前記インキ收容管はレフィルの形態として、前記レフィルを樹脂製、金属製等の軸筒内に收容するものでもよいし、先端部にチップを装着した軸筒自体をインキ收容体として、前記軸筒内に直接インキを充填してもよい。

[0061] 前記インキ收容管に收容したインキの後端にはインキ逆流防止体が充填される。

前記インキ逆流防止体組成物は不揮発性液体又は難揮発性液体からなる。

具体的には、ワセリン、スピンドル油、ヒマシ油、オリーブ油、精製鉱油、流動パラフィン、ポリブテン、 α -オレフィン、 α -オレフィンのオリゴマーまたはコオリゴマー、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル等があげられ、一種又は二種以上を併

用することもできる。

前記不揮発性液体及び／又は難揮発性液体は、増粘剤を添加して好適な粘度まで増粘させることが好ましく、前記増粘剤としては表面を疎水処理したシリカ、表面をメチル化処理した微粒子シリカ、珪酸アルミニウム、膨潤性雲母、疎水処理を施したベントナイトやモンモリロナイトなどの粘土系増粘剤、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属石鹸、トリベンジリデンソルビトール、脂肪酸アミド、アミド変性ポリエチレンワックス、水添ひまし油、脂肪酸デキストリン等のデキストリン系化合物、セルロース系化合物等を挙げることができる。

更に、前記液状のインキ逆流防止体と、固体のインキ逆流防止体を併用することもできる。

[0062] また、マーキングペンに充填する場合、マーキングペン自体の構造、形状は特に限定されるものではなく、例えば、軸筒内に繊維集束体からなるインキ吸蔵体を内蔵し、毛細間隙が形成された繊維加工体からなるマーキングペンチップを直接或いは接続部材（ホルダー）を介して軸筒に装着してなり、前記インキ吸蔵体とチップが連結されてなるマーキングペンの前記インキ吸蔵体に凝集性インキを含浸させたマーキングペンや、ペン先の押圧により開放する弁体を介してチップとインキ収容管とを配置し、該インキ収容管内にインキを直接収容させたマーキングペン等を例示できる。

前記チップは、繊維の樹脂加工体、熱溶融性繊維の融着加工体、フェルト体等の従来より汎用の気孔率が概ね30～70%の範囲から選ばれる連通気孔の多孔質部材であり、一端を砲弾形状、長方形状、チゼル形状等の目的に応じた形状に加工して実用に供される。

前記インキ吸蔵体は、捲縮状繊維を長手方向に集束させたものであり、プラスチック筒体やフィルム等の被覆体に内在させて、気孔率が概ね40～90%の範囲に調整して構成される。

また、前記弁体は、従来より汎用のポンピング式形態が使用できるが、筆

圧により押圧開放可能なバネ圧に設定したものが好適である。

[0063] 更に、前記筆記具の形態は前述したものに限らず、相異なる形態のチップを装着させたり、相異なる色調のインキを導出させるチップを装着させた複合筆記具（両頭式やペン先繰り出し式等）であってもよい。

[0064] 前記筆記具を用いて被筆記面に筆記して得られる筆跡は、加温することにより消色させることができる。

加熱手段としては、ドライヤーを用いたり、指で擦る方法が挙げられるが、摩擦体を用いて摩擦することにより消色させることが好ましい。

前記摩擦体としては、弾性感に富み、摩擦時に適度な摩擦熱を発生させることのできるエラストマー、プラスチック発泡体等の弾性体が好適であるが、プラスチック成形体、石材、木材、金属、布帛であってもよい。

前記摩擦体の材質としては、シリコーン樹脂、SBS樹脂（スチレンーブタジエンスチレン共重合体）、SEBS樹脂（スチレンーエチレンーブチレンーすチレンブロック共重合体）等が挙げられる。

前記摩擦体は筆記具に固着させることにより、携帯性に優れたものとなる。

前記摩擦体を固着する箇所は特に限定されるものではないが、キャップ先端部（頂部）、或いは、軸筒先端部（筆記先端部を設けていない部分）等を挙げることができる。

また、前記筆記具と、別体の摩擦体とを組み合わせることもできる。

実施例

[0065] 以下に実施例を示す。尚、実施例中の部は質量部である。

[0066] 実施例 1

可逆熱変色性マイクロカプセル顔料の調製

（A）成分として2-（2-クロロアミノ）-6-ジブチルアミノフルオラン4.5部、（B）成分として2,2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン5.0部、（C）成分としてピメリン酸と2-（4-ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル50部からなる感

温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー 25.0 部、助溶剤 50.0 部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、加温しながら攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン 2.5 部を加え、更に攪拌を続けてマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は $2.5\ \mu\text{m}$ 、完全消色温度は 77°C であり、完全発色温度は -12°C であり、温度変化により黒色から無色に変色する。

[0067] 感温変色性色彩記憶性トナーの調製

前記マイクロカプセル顔料 15 部、結着樹脂として軟化点が 70°C のポリエステル樹脂 100 部、離型剤として低分子量ポリエチレン 3 部を混合した後、2軸エクストルーダーにより混練温度 90°C にて熔融混練し、冷却固化後に粉碎、分級して粒径 $7\ \mu\text{m}$ の感温変色性色彩記憶性トナーを得た。このトナー粒子の軟化点は 73°C であった。

[0068] 複写物の作製

前記感温変色性色彩記憶性トナー（予め冷却してマイクロカプセル顔料を発色させたもの）をカートリッジに收容した。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（ 25°C ）下で黒色の感温変色像が視認され、 77°C 以上に加温することにより感温変色像は消色し、室温（ 25°C ）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0069] 実施例 2

可逆熱変色性マイクロカプセル顔料の調製

(A) 成分として 2-(ジブチルアミノ)-8-(ジペンチルアミノ)-4-メチルスピロ[5H-[1]ベンゾピラノ[2,3-g]ピリミジン-5,1'-(3'H)-イソベンゾフラン]-3-オン 1.5 部、(B) 成分として 2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 5.0 部、(C) 成分として ピメリン酸と 2-(4-ベンジルオキシフェニル)エタノールとのジエステル 5.0 部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー 25.0 部、助溶剤 50.0 部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、加温しながら攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン 2.5 部を加え、更に攪拌を続けてマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は $2.5\ \mu\text{m}$ 、完全消色温度は 78°C であり、完全発色温度は -11°C であり、温度変化によりピンク色から無色に変色する。

[0070] 感温変色性色彩記憶性トナーの調製

前記マイクロカプセル顔料 1.5 部、結着樹脂として軟化点が 70°C のポリエステル樹脂 100 部、離型剤として低分子量ポリエチレン 3 部を混合した後、2軸エクストルーダーにより混練温度 90°C にて熔融混練し、冷却固化後に粉碎、分級して粒径 $7\ \mu\text{m}$ の感温変色性色彩記憶性トナーを得た。このトナー粒子の軟化点は 73°C であった。

[0071] 複写物の作製

前記感温変色性色彩記憶性トナー（予め冷却してマイクロカプセル顔料を発色させたもの）をカートリッジに收容した。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温 (25°C) 下でピンク色の感温変色像が視認され、 78°C 以上に加温することにより感温変色像は消色し、室温 (25°C) 下で使用

前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0072] 実施例 3

可逆熱変色性マイクロカプセル顔料の調製

(A) 成分として 4- [2, 6-ビス (2-エトキシフェニル) -4-ピリジニル] -N, N-ジメチルベンゼンアミン 3.0 部、(B) 成分として 2, 2-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン 10.0 部、(C) 成分としてピメリン酸と 2- (4-ベンジルオキシフェニル) エタノールとのジエステル 50 部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー 25.0 部、助溶剤 50.0 部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、加温しながら攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン 2.5 部を加え、更に攪拌を続けてマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は $2.5 \mu\text{m}$ 、完全消色温度は 76°C であり、完全発色温度は -10°C であり、温度変化により黄色から無色に変色する。

[0073] 感温変色性色彩記憶性トナーの調製

前記マイクロカプセル顔料 15 部、結着樹脂として軟化点が 70°C のポリエステル樹脂 100 部、離型剤として低分子量ポリエチレン 3 部を混合した後、2軸エクストルーダーにより混練温度 90°C にて熔融混練し、冷却固化後に粉碎、分級して粒径 $7 \mu\text{m}$ の感温変色性色彩記憶性トナーを得た。このトナー粒子の軟化点は 73°C であった。

[0074] 複写物の作製

前記感温変色性色彩記憶性トナー（予め冷却してマイクロカプセル顔料を

発色させたもの）をカートリッジに收容した。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（25℃）下で黄色の感温変色像が視認され、76℃以上に加温することにより感温変色像は消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0075] 実施例 4

可逆熱変色性マイクロカプセル顔料の調製

（A）成分として3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-4-アザフタリド1部、（B）成分として2,2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン5.0部、（C）成分としてピメリン酸と2-（4-ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル50部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー25.0部、助溶剤50.0部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、加温しながら攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5部を加え、更に攪拌を続けてマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は2.5 μm、完全消色温度は79℃であり、完全発色温度は-10℃であり、温度変化により青色から無色に変色する。

[0076] 感温変色性色彩記憶性トナーの調製

前記マイクロカプセル顔料15部、結着樹脂として軟化点が70℃のポリエステル樹脂100部、離型剤として低分子量ポリエチレン3部を混合した

後、2軸エクストルーダーにより混練温度90℃にて熔融混練し、冷却固化後に粉碎、分級して粒径7 μ mの感温変色性色彩記憶性トナーを得た。このトナー粒子の軟化点は73℃であった。

[0077] 複写物の作製

前記感温変色性色彩記憶性トナー（予め冷却してマイクロカプセル顔料を発色させたもの）をカートリッジに收容した。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（25℃）下で青色の感温変色像が視認され、79℃以上に加温することにより感温変色像は消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0078] 実施例 5

実施例 1 乃至 4 で得た各感温変色性色彩記憶性トナーをカートリッジにそれぞれ收容した。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして風景の写真のコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（25℃）下で多色の感温変色像が視認され、79℃以上に加温することにより感温変色像は消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0079] 実施例 6

筆記具の作製（図 2 参照）

（A）成分として 1, 2-ベンツ-6-（N-エチル-N-イソアミルア

ミノ)フルオラン1.0部、1,3-ジメチルー6-ジエチルアミノフルオラン2.0部、(B)成分として4,4'-(2-メチルプロピリデン)ビスフェノール4.5部、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン7.5部、(C)成分としてカプリン酸4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は2.5 μm 、完全消色温度は57℃であり、完全発色温度は-20℃であり、温度変化により赤色から無色に変色する。

前記マイクロカプセル顔料25.7部、サクシノグリカン(剪断減粘性付与剤)0.2部、尿素5.5部、グリセリン7.5部、変性シリコーン系消泡剤0.2部、防黴剤0.1部、潤滑剤1.0部、トリエタノールアミン1.0部、水58.8部を混合して可逆熱変色性水性インキ組成物を調製した。

前記インキ4(予め-20℃以下に冷却してマイクロカプセル顔料を赤色に発色させた後、室温下で放置したもの)をポリプロピレン製パイプ(インキ収容管21)に吸引充填し、樹脂製ホルダー22を介してボールペンチップ3と連結させた。

次いで、前記ポリプロピレン製パイプの後部より、ポリブテンを主成分とする粘弾性を有するインキ逆流防止体5(液栓)を充填し、尾栓23をパイプの後部に嵌合させてレフィル2とした。更に、前記レフィル2を軸筒6(先軸筒と後軸筒とからなる)内に組み込み、キャップ7を嵌めた後、遠心処理により脱気処理を行なって筆記具1(ボールペン)を得た。

なお、前記ボールペンチップは、金属材料をドリルによる切削加工により形成したボール抱持部に直径0.5mmの超硬合金製ボールを抱持させてなり、且つ、前記ボールはバネ体により前方に付勢させたものである。

また、後軸筒端部には、SEBS樹脂からなる摩擦体8が装着されている

。

[0080] 前記筆記具と、実施例 1 で得たカートリッジを組み合わせてカートリッジセットを得た。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（25℃）下で黒色の感温変色像が視認され、前記ボールペンを用いて赤色の文字（筆跡）を書き込むことができた。

前記筆跡の一部分に摩擦体を用いて摩擦すると消色して無色となった。

前記複写物は77℃以上に加温することにより感温変色像と筆跡は消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0081] 実施例 7

筆記具の作製（図 3 参照）

（A）成分として 4, 5, 6, 7-テトラクロロ-3-[4-(ジメチルアミノ)-2-メチルフェニル]-3-(1-エチル-2-メチル-1H-インドール-3-イル)-1(3H)-イソベンゾフラノン2.0部、（B）成分として 4, 4'-(2-エチルヘキサン-1, 1-ジイル)ジフェノール3.0部、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン5.0部、（C）成分としてカプリン酸4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は2.5μm、完全消色温度は55℃であり、完全発色温度は-20℃であり、温度変化により青色から無色に変色する。

前記マイクロカプセル顔料（予め -20°C 以下に冷却して青色に発色させたもの）20.0部、ヒドロキシエチルセルロース0.5部、高分子分散剤0.2部、防腐剤1.0部、ポリビニルアルコール0.5部、グリセリン25.0部、消泡剤0.02部、水52.78部を混合して可逆熱変色性水性インキ組成物を得た。

ポリエステルスライバーを合成樹脂フィルムで被覆したインキ吸蔵体10内に前記インキ組成物を含浸させ、ポリプロピレン樹脂からなる軸筒6内に收容し、ホルダー22を介して軸筒先端部にポリエステル繊維の樹脂加工マーキングペンチップ3（砲弾型）を接続状態に組み立て、キャップ7を装着して筆記具1（マーキングペン）を得た。

前記軸筒後端部には摩擦体8としてSEBS樹脂を装着してなる。

[0082] 前記筆記具と、実施例2で得たトナーを收容した画像形成装置を組み合わせることで画像形成装置セットを得た。

前記画像形成装置により会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（ 25°C ）下でピンク色の感温変色像が視認され、前記マーキングペンを用いて青色の文字（筆跡）を書き込むことができた。

前記筆跡の一部分に摩擦体を用いて摩擦すると消色して無色となった。

前記複写物は 78°C 以上に加温することにより感温変色像と筆跡は消色し、室温（ 25°C ）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0083] 実施例8

筆記具の作製（図4参照）

（A）成分として2-（2-クロロアミノ）-6-ジブチルアミノフルオラン4.5部、（B）成分として4,4'-（2-メチルプロピリデン）ビ

スフェノール 4.5 部、2, 2-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン 7.5 部、(C) 成分としてカプリン酸 4-ベンジルオキシフェニルエチル 50.0 部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は $2.5 \mu\text{m}$ 、完全消色温度は 57°C であり、完全発色温度は -20°C であり、温度変化により黒色から無色に変色する。

前記マイクロカプセル顔料 25.7 部、サクシノグリカン（剪断減粘性付与剤）0.2 部、尿素 5.5 部、グリセリン 7.5 部、変性シリコーン系消泡剤 0.2 部、防黴剤 0.1 部、潤滑剤 1.0 部、トリエタノールアミン 1.0 部、水 58.8 部を混合して可逆熱変色性水性インキ組成物を調製した。

前記インキ 4（予め -20°C 以下に冷却してマイクロカプセル顔料を黒色に発色させた後、室温下で放置したもの）を先端にボールペンチップ 3 を固着した内径 7.0 mm、外形 10 mm のポリプロピレン製軸筒 6 に充填し、次いで、ポリブテンを主成分とする粘弾性を有するインキ逆流防止体 5 を充填し、SEBS 樹脂からなる摩擦体 8 を軸筒後部に嵌合させた。

更に、キャップ 7 を嵌めた後、遠心処理により脱気処理を行なって筆記具 1（ボールペン）を得た。

なお、前記ボールペンチップは、金属材料をドリルによる切削加工により形成したボール抱持部に直径 0.7 mm の超硬合金製ボールを抱持させてなり、且つ、前記ボールはバネ体により前方に付勢させたものである。

[0084] 前記筆記具と、実施例 1 で得たカートリッジを收容した画像形成装置を組み合わせて画像形成装置セットを得た。

前記画像形成装置により会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（ 25°C ）下で黒色の感温変色像が視認され、前記ボー

ルペンを用いて黒色の文字（筆跡）を書き込むことができた。

前記筆跡の一部分に摩擦体を用いて摩擦すると消色して無色となった。

前記複写物は77℃以上に加温することにより感温変色像と筆跡は消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0085] 実施例9

筆記具の作製（図5参照）

（A）成分として4-〔2,6-ビス（2-エトキシフェニル）-4-ピリジニル〕-N,N-ジメチルベンゼンアミン3.0部、（B）成分として、2,2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）-ヘキサフルオロプロパン10.0部、（C）成分としてカプリン酸4-ベンジルオキシフェニルエチル50.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は2.5μm、完全消色温度は59℃、完全発色温度は-20℃であり、温度変化により黄色から無色に変色する。

前記マイクロカプセル顔料（予め-20℃以下に冷却して黄色に発色させたもの）25.0部、ヒドロキシエチルセルロース0.5部、高分子分散剤0.2部、防腐剤1.0部、ポリビニルアルコール0.5部、グリセリン25.0部、消泡剤0.02部、水47.78部を混合して可逆熱変色性水性インキ組成物を得た。

前記インキ4と、攪拌体9（SUS-304フェライト系ステンレス鋼球、直径3mm）を軸筒6内に内蔵し、ホルダー22を介して先端部にマーキングペンチップ3〔チゼル型繊維ペン体（気孔率約53%）〕を取り付け、

キャップ7を装着して直液式筆記具1（マーキングペン）を得た。

なお、前記軸筒内には弁機構11を備えてなり、前記弁機構は、弁座と、弁体と、前記弁体を弁座に圧接するように付勢する金属製スプリングからなり、筆記時のペン体への筆圧で弁が開く構造である。

前記軸筒後端部には摩擦体8としてSEBS樹脂を装着してなる。

[0086] 前記筆記具と、実施例4で得たカートリッジを組み合わせてカートリッジセットを得た。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（25℃）下で青色の感温変色像が視認され、像上に前記マーキングペンを用いて黄色のハイライトを形成することができた。

前記ハイライトの一部分に摩擦体を用いて摩擦すると消色して無色となった。

前記複写物は79℃以上に加温することにより感温変色像とハイライトは消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0087] 実施例10

筆記具の作製（図6参照）

（A）成分として2-（ジブチルアミノ）-8-（ジペンチルアミノ）-4-メチルースピロ[5H-〔1〕ベンゾピラノ〔2,3-g〕ピリミジン-5,1'（3'H）-イソベンゾフラン]-3-オン1.5部、（B）成分として2,2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン5.0部、（C）成分としてピメリン酸と2-（4-ベンジルオキシフェニル）エタノールとのジエステル5.0部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は $2.5\mu\text{m}$ 、完全消色温度は 78°C であり、完全発色温度は -11°C であり、温度変化によりピンク色から無色に変色する。

前記マイクロカプセル顔料 25.7 部、サクシノグリカン（剪断減粘性付与剤） 0.2 部、尿素 5.5 部、グリセリン 7.5 部、変性シリコーン系消泡剤 0.2 部、防黴剤 0.1 部、潤滑剤 1.0 部、トリエタノールアミン 1.0 部、水 58.8 部を混合して可逆熱変色性水性インキ組成物を調製した。

前記インキ 4 （予め -11°C 以下に冷却してマイクロカプセル顔料をピンク色に発色させた後、室温下で放置したもの）をポリプロピレン製パイプ（インキ収容管 21 ）に吸引充填し、樹脂製ホルダー 22 を介してボールペントップ 3 と連結させた。

次いで、前記ポリプロピレン製パイプの後部より、ポリブテンを主成分とする粘弾性を有するインキ逆流防止体 5 （液栓）を充填し、尾栓 23 をパイプの後部に嵌合させてレフィル 2 とした。更に、前記レフィル 2 を軸筒 6 （先軸筒と後軸筒とからなる）内に組み込み、キャップ 7 を嵌めた後、遠心処理により脱気処理を行なって筆記具 1 （ボールペン）を得た。

なお、前記ボールペントップは、金属材料をドリルによる切削加工により形成したボール抱持部に直径 0.5mm の超硬合金製ボールを抱持させてなり、且つ、前記ボールはバネ体により前方に付勢させたものである。

[0088] 前記筆記具と、実施例 1 で得たカートリッジを組み合わせることでカートリッジセットを得た。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温（ 25°C ）下で黒色の感温変色像が視認され、前記ボールペンを用いてピンク色の文字（筆跡）を書き込むことができた。

前記複写物は 77°C 以上に加温することにより感温変色像と筆跡は消色し

、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0089] 実施例 1 1

実施例 1 乃至 4 の感温変色性色彩記憶性トナー（予め冷却してマイクロカプセル顔料を発色させたもの）をカートリッジにそれぞれ収容した。

実施例 8 で得た筆記具と、前記カートリッジを組み合わせることでカートリッジセットを得た。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーしてカラフルな感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物に前記筆記具を用いて黒色の筆跡を形成することができた。

前記筆跡の一部分に摩擦体を用いて摩擦すると消色して無色となった。

前記複写物は 79℃以上に加温することにより感温変色像と筆跡は消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0090] 実施例 1 2

実施例 1 で得たカートリッジと、実施例 6 乃至 9 で得た筆記具とを組み合わせることでカートリッジセットを得た。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして黒色の感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物に前記筆記具を用いて赤色、青色、黒色、黄色の筆跡を形成することができた。

前記筆跡の一部分に摩擦体を用いて摩擦すると消色して無色となった。

前記複写物は77℃以上に加温することにより感温変色像と筆跡は消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0091] 実施例 13

実施例1乃至4の感温変色性色彩記憶性トナー（予め冷却してマイクロカプセル顔料を発色させたもの）をカートリッジにそれぞれ収容した。

実施例6乃至9で得た筆記具と、前記カートリッジを組み合わせることでカートリッジセットを得た。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーしてカラフルな感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物に前記筆記具を用いて赤色、青色、黒色、黄色の筆跡を形成することができた。

前記筆跡の一部分に摩擦体を用いて摩擦すると消色して無色となった。

前記複写物は79℃以上に加温することにより感温変色像と筆跡は消色し、室温（25℃）下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

[0092] 実施例 14

可逆熱変色性マイクロカプセル顔料の調製

（A）成分として3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-4-アザフタリド1.0部、（B）成分として2,2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン3.0部、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）

ー n-デカン 3.0 部、(C) 成分として 1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンとカプロン酸とのジエステル 50 部からなる感温変色性色彩記憶性組成物を均一に加温溶解し、壁膜材料として芳香族多価イソシアネートプレポリマー 25.0 部、助溶剤 50.0 部を混合した溶液を、8%ポリビニルアルコール水溶液中で微小滴になるように乳化分散し、加温しながら攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン 2.5 部を加え、更に攪拌を続けてマイクロカプセル顔料懸濁液を得た。

前記懸濁液を遠心分離してマイクロカプセル顔料を単離した。

前記マイクロカプセル顔料の平均粒子径は $2.5\ \mu\text{m}$ 、完全消色温度は 80°C であり、完全発色温度は -7°C であり、温度変化により青色から無色に変色する。

[0093] 感温変色性色彩記憶性トナーの調製

前記マイクロカプセル顔料 15 部、結着樹脂として軟化点が 73°C のポリエステル樹脂 100 部、離型剤として低分子量ポリエチレン 3 部を混合した後、2 軸エクストルーダーにより混練温度 90°C にて熔融混練し、冷却固化後に粉碎、分級して粒径 $7\ \mu\text{m}$ の感温変色性色彩記憶性トナーを得た。このトナー粒子の軟化点は 77°C であった。

[0094] 複写物の作製

前記感温変色性色彩記憶性トナー（予め冷却してマイクロカプセル顔料を発色させたもの）をカートリッジに收容した。

前記カートリッジをレーザープリンタにセットして会議用資料をコピーして感温変色像を形成して感温変色性複写物を得た。

前記複写物は室温 (25°C) 下で青色の感温変色像が視認され、 80°C 以上に加温することにより感温変色像は消色し、室温 (25°C) 下で使用前の状態（何も複写していない記録用紙）に戻った。

再び、レーザープリンタに前記記録用紙をセットしてコピーを行なうことにより感温変色像を形成して複写物を得ることができ、繰り返し記録用紙を使用することができた。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明は、色濃度－温度曲線に関して広いヒステリシス幅（ ΔH ）を示して可逆的変色を生起させ、複写物に形成された像が発色した状態、或いは、消色した状態のいずれかを保持できる機能を備えた利便性に富む感温変色性色彩記憶性トナー及びそれを収容したカートリッジ、画像形成装置、カートリッジセット、画像形成装置セットを提供できる。

[0096] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2008年5月14日出願の日本特許出願（特願2008-126691）、2008年8月18日出願の日本特許出願（特願2008-209565）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0097] t_1 感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の完全発色温度

t_2 感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の発色開始温度

t_3 感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の消色開始温度

t_4 感温変色性色彩記憶性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の完全消色温度

ΔH ヒステリシス幅

1 筆記具

2 レフィル

21 インキ収容管

22 ホルダー

23 尾栓

- 3 チップ
- 4 インキ
- 5 インキ逆流防止体
- 6 軸筒
- 7 キャップ
- 8 摩擦体
- 9 攪拌体
- 10 インキ吸蔵体
- 11 弁機構

請求の範囲

- [請求項1] (A) 電子供与性呈色性有機化合物、(B) 電子受容性化合物、(C) 前記(A)、(B)の呈色反応をコントロールする反応媒体を含む感温変色性色彩記憶性組成物を内包させたマイクロカプセル顔料と、結着樹脂とを少なくとも含有してなり、前記マイクロカプセル顔料が色濃度－温度曲線に関して大きなヒステリシス特性を示して発色状態と消色状態の互変性を呈し、発色状態にあつて温度が上昇する過程では、温度 t_3 に達すると消色し始め、温度 t_3 より高い温度 t_4 以上の温度域で完全に消色状態となり、消色状態にあつて温度が下降する過程では、前記温度 t_3 より低い温度 t_2 に達すると、発色し始め、温度 t_2 より低い温度 t_1 以下の温度域で完全に発色状態となり、前記温度 t_2 と温度 t_3 の間の温度域で発色状態或いは消色状態が択一的に視認されるヒステリシス特性を示し、温度 t_1 は $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲にあり、温度 t_4 は $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲にある感温変色性色彩記憶性トナー。
- [請求項2] 前記マイクロカプセル顔料は、色濃度－温度曲線に関して 50°C 乃至 100°C のヒステリシス幅 (ΔH) を示す請求項1に記載の感温変色性色彩記憶性トナー。
- [請求項3] 前記マイクロカプセル顔料の温度 t_4 がトナーの軟化点を超える温度である請求項1又は2に記載の感温変色性色彩記憶性トナー。
- [請求項4] 前記トナーの軟化点 (S) と、前記マイクロカプセル顔料の温度 t_4 が下記式(1)を満たす請求項3に記載の感温変色性色彩記憶性トナー。
- $$60^\circ\text{C} \leq S + 3^\circ\text{C} < t_4 \quad (1)$$
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の感温変色性色彩記憶性トナーを容器内に収容したカートリッジ。
- [請求項6] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の感温変色性色彩記憶性トナーを収容した画像形成装置。

- [請求項7] 請求項5に記載のカートリッジを収容した画像形成装置。
- [請求項8] 請求項5に記載のカートリッジと、軸筒内に加熱により消色する着色剤を含むインキ組成物を収容し、筆記先端部にペン体を設けた筆記具とからなるカートリッジセット。
- [請求項9] 加熱により消色する着色剤が（A）電子供与性呈色性有機化合物、（B）電子受容性化合物、（C）前記（A）、（B）の呈色反応をコントロールする反応媒体を含む感温変色性色彩記憶性組成物を内包させたマイクロカプセル顔料であり、前記マイクロカプセル顔料が色濃度－温度曲線に関して大きなヒステリシス特性を示して発色状態と消色状態の互変性を呈し、発色状態にあって温度が上昇する過程では、温度 t_3 に達すると消色し始め、温度 t_3 より高い温度 t_4 以上の温度域で完全に消色状態となり、消色状態にあって温度が下降する過程では、前記温度 t_3 より低い温度 t_2 に達すると、発色し始め、温度 t_2 より低い温度 t_1 以下の温度域で完全に発色状態となり、前記温度 t_2 と温度 t_3 の間の温度域で発色状態或いは消色状態が択一的に視認されるヒステリシス特性を示し、温度 t_1 は $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲にあり、温度 t_4 は $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲にある請求項8に記載のカートリッジセット。
- [請求項10] 前記温度 t_4 が $50 \sim 95^\circ\text{C}$ の範囲にあり、且つ、摩擦体を備える請求項9に記載のカートリッジセット。
- [請求項11] 請求項6又は7に記載の画像形成装置と、軸筒内に加熱により消色する着色剤を含むインキ組成物を収容し、筆記先端部にペン体を設けた筆記具とからなる画像形成装置セット。
- [請求項12] 加熱により消色する着色剤が（A）電子供与性呈色性有機化合物、（B）電子受容性化合物、（C）前記（A）、（B）の呈色反応をコントロールする反応媒体を含む感温変色性色彩記憶性組成物を内包させたマイクロカプセル顔料であり、前記マイクロカプセル顔料が色濃度－温度曲線に関して大きなヒステリシス特性を示して発色状態と消

色状態の互変性を呈し、発色状態にあって温度が上昇する過程では、温度 t_3 に達すると消色し始め、温度 t_3 より高い温度 t_4 以上の温度域で完全に消色状態となり、消色状態にあって温度が下降する過程では、前記温度 t_3 より低い温度 t_2 に達すると、発色し始め、温度 t_2 より低い温度 t_1 以下の温度域で完全に発色状態となり、前記温度 t_2 と温度 t_3 の間の温度域で発色状態或いは消色状態が択一的に視認されるヒステリシス特性を示し、温度 t_1 は $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲にあり、温度 t_4 は $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲にある請求項 11 に記載の画像形成装置セット。

[請求項13] 前記温度 t_4 が $50 \sim 95^\circ\text{C}$ の範囲にあり、且つ、摩擦体を備えている請求項 12 に記載の画像形成装置セット。