

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3551704号

(P3551704)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 5 D 13/00

F I

C 2 5 D 13/00 3 1 0

請求項の数 18 (全 19 頁)

|           |                         |           |                     |
|-----------|-------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平9-135410             | (73) 特許権者 | 000005496           |
| (22) 出願日  | 平成9年5月26日(1997.5.26)    |           | 富士ゼロックス株式会社         |
| (65) 公開番号 | 特開平10-324994            |           | 東京都港区赤坂二丁目17番22号    |
| (43) 公開日  | 平成10年12月8日(1998.12.8)   | (74) 代理人  | 100079049           |
| 審査請求日     | 平成14年11月21日(2002.11.21) |           | 弁理士 中島 淳            |
|           |                         | (74) 代理人  | 100084995           |
|           |                         |           | 弁理士 加藤 和詳           |
|           |                         | (74) 代理人  | 100085279           |
|           |                         |           | 弁理士 西元 勝一           |
|           |                         | (74) 代理人  | 100099025           |
|           |                         |           | 弁理士 福田 浩志           |
|           |                         | (72) 発明者  | 大津 茂実               |
|           |                         |           | 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーン |
|           |                         |           | テクなかい 富士ゼロックス株式会社内  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、画像形成装置及びカラーフィルターの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な色素を少なくとも1種類含む2種以上の同極性の色素群を特定のpHで共存状態で溶解させた水溶液に浸漬された又は接触した第1電極と、前記第1電極と協働して電気化学反応を引き起こすことが可能となるように設けられた第2電極との間に電圧を印加して、前記第1電極上に前記色素群で構成された混色画像を形成する工程を有する画像形成方法。

## 【請求項2】

電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な色素を少なくとも1種類含む2種以上の異極性の色素群を特定のpHで共存状態で溶解させた水溶液に浸漬され 10  
た又は接触した第1電極と、前記第1電極と協働して電気化学反応を引き起こすことが可能となるように設けられた第2電極との間に電圧を印加して、少なくとも前記第1電極上に前記色素群で構成された混色画像、又は前記色素群で構成され且つ前記混色画像の色とは異なる混色画像若しくは単一の色素で構成された単色画像を形成する工程を有する画像形成方法。

## 【請求項3】

前記第2電極が前記水溶液に浸漬され又は接触し、両電極間に電圧を印加して、一方の電極上に前記色素群で構成された混色画像を形成し、他方の電極に前記色素群で構成され且つ前記混色画像の色とは異なる混色画像若しくは単一の色素で構成された単色画像を形成する請求項2記載の画像形成方法。

## 【請求項 4】

前記第 1 電極及び前記第 2 電極が同一の基板上に形成され、前記基板上に前記色素群で構成された混色画像、及び前記色素群で構成され且つ前記混色画像の色とは異なる混色画像若しくは単一の色素で構成された単色画像を同時に形成する請求項 2 記載の画像形成方法。

## 【請求項 5】

複数の前記第 1 電極が同一の基板上に形成され、前記基板上に前記色素群で構成された混色画像、及び前記色素群で構成され且つ前記混色画像の色とは異なる混色画像若しくは単一の色素で構成された単色画像の少なくとも一方を逐次形成する請求項 2 記載の画像形成方法。

10

## 【請求項 6】

前記水溶液がカルボキシル基を有するアニオン性の色素及び／又はイミノ基を有するカチオン性の色素を含む請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の画像形成方法。

## 【請求項 7】

画像を形成する際に、印加電圧、印加電荷量、印加電流、及びそれらの印加時間の少なくとも一つを制御して画像の濃度を制御する請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の画像形成方法。

## 【請求項 8】

画像を形成する際に、印加電圧、印加電荷量、印加電流、及びそれらの印加時間の少なくとも一つを制御して画像の色を制御する請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の画像形成方法。

20

## 【請求項 9】

前記電極上に形成された画像を被転写媒体に転写する工程をさらに有する請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の画像形成方法。

## 【請求項 10】

画像が形成された前記電極を前記被転写媒体と接触させ、圧力を加えることで前記被転写媒体に前記画像を転写する請求項 9 記載の画像形成方法。

## 【請求項 11】

画像が形成された前記電極を前記被転写媒体と接触させ、画像が形成された前記電極の極性が画像形成時の極性と反対になるように画像が形成された前記電極とこの電極と対向する電極との間に電圧を印加することで、前記被転写媒体に前記画像を転写する請求項 9 記載の画像形成方法。

30

## 【請求項 12】

画像を転写する際に、印加電圧、印加電荷量、印加電流、及びそれらの印加時間の少なくとも一つを制御して画像の濃度を制御する請求項 9～11 のいずれか 1 項記載の画像形成方法。

## 【請求項 13】

電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な色素を少なくとも 1 種類含む 2 種以上の色素群を特定の pH で共存状態で溶解させた水溶液を入れる浴と、前記水溶液に浸漬される又は接触する第 1 電極と、前記第 1 電極と協働して電気化学反応を引き起こすことが可能となるように設けられた第 2 電極と、前記第 1 電極及び第 2 電極の間に電圧を印加する電圧印加手段と、を備えた画像形成装置。

40

## 【請求項 14】

前記第 2 電極が前記水溶液に浸漬される又は接触する請求項 13 記載の画像形成装置。

## 【請求項 15】

前記第 1 電極及び前記第 2 電極が同一の基板上に形成された請求項 13 記載の画像形成装置。

## 【請求項 16】

50

複数の前記第1電極が同一の基板上に形成された請求項13記載の画像形成装置。

【請求項17】

前記電極上に形成された画像を被転写媒体に転写する転写手段をさらに有する請求項13～16のいずれか1項記載の画像形成装置。

【請求項18】

請求項1～8のいずれか1項記載の画像形成方法によって、前記第1電極としての透明電極上に前記色素群で構成された混色画像、又は前記色素群で構成され且つ前記混色画像の色とは異なる混色画像若しくは単一の色素で構成された単色画像としての電着膜が形成されたカラーフィルターを製造するカラーフィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は2種以上の色素が共存した水溶液を使用する画像形成方法、画像形成装置及びカラーフィルターの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気信号や光学信号に基づいて紙等の記録媒体に画像を記録する方法のうち、現在、プリンター等に利用されている方法としては、ドットインパクト法、熱転写法、熱昇華法、インクジェット法及び電子写真法が挙げられる。これらの方法は大きく3つの種類に分類される。

20

【0003】

第1の方法は、インクリボンやドナーフィルムなど色素分子が分散されたシートと紙等を直接接触させ、力学的なインパクトや熱により紙上に色素を転写する方法であり、このような方法としては、ドットインパクト法、熱転写法及び熱昇華法が挙げられる。しかし、これらの方法では、インク及び電力以外の消耗品が必要であり、またエネルギー効率も低いため、ランニングコストが高い。また、熱昇華法を除く他の方法では得られる製品の品質も悪い。

【0004】

第2の方法は非接触式の方法であり、このような方法としては、ヘッドから紙上へインクを噴射するインクジェット法が挙げられる。このインクジェット法はインク及び電力以外の消耗品は不要となる。しかし、ドットの大きさや飛翔方向等を完全に制御することが困難である。また、インクジェット法ではエネルギー効率は高くない。

30

【0005】

第3の方法は中間転写体を介して紙に画像を形成する方法であり、このような方法として、レーザースポットにより形成される感光体上の潜像にトナーを付着させ、これを紙に転写して画像を形成する電子写真法が挙げられる。この電子写真法では比較的繊細な像を形成することが可能である。しかし、電子写真法では、感光体上の潜像を形成したり、感光体上にトナーを吸着したり、吸着されたトナーを紙に転写するのに高電圧が必要となる。このため、消費電力が大きく、オゾンや窒素酸化物が発生するという問題点がある。

【0006】

40

また、第1、第2、第3の方法は、通常、画像形成時の作動音がかなり大きいという問題がある。

【0007】

一方、上記の方法のように汎用性はないが、他の画像形成方法も知られている。例えば、「カラー印刷装置」（特開昭60-23051号）、「カラーフィルターの製造方法」（特開平4-165306号）、「パターンニング方法及びそれに用いる電着用基板、カラーフィルターの製造方法及び光記録媒体の製造方法」（特開平7-5320号）等である。これらは電着性を有する高分子中に顔料や染料が分散された溶液を使用して電着膜を形成する。ここで形成される電着膜は支持マトリックスとしての高分子膜中に色素が固定されたものであり、電着膜における色素の含有率は30%程度にすぎない。すなわち、消費

50

されるエネルギーのわりに濃度の低い画像しか得られず、エネルギー効率上及び経済上の問題がある。また、これらの手法によりカラー画像又はカラーフィルターを得るには、減色法又は加色法で使用する原色の数に対応する数の塗布浴が必要であり、各色毎に必ず1回の電着工程が必要となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、画像の濃度や色を調整することが可能で、環境に優しく、エネルギー消費量の少ない画像形成方法を提供することにある。

【0009】

また、本発明の別の目的は、カラー画像を得るための電着操作を簡易化することが可能な画像形成方法を提供することにある。 10

【0010】

本発明の他の目的は、上記画像形成方法を利用した画像形成装置を提供することにある。

【0011】

本発明の他の目的は、上記画像形成方法を利用したカラーフィルターの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、水溶性の色素分子の中に、電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な分子があることに着目し、以下の発明を完成させた。 20

【0013】

即ち、本発明の第1の画像形成方法は、電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な色素を少なくとも1種類含む2種以上の同極性の色素群を特定のpHで共存状態で溶解させた水溶液に浸漬された又は接触した第1電極と、前記第1電極と協働して電気化学反応を引き起こすことが可能となるように設けられた第2電極との間に電圧を印加して、前記第1電極上に色素群で構成された混色画像を形成する工程を有する。

【0014】

この方法では、電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な色素（以下、電着膜形成能力がある色素と称する）が他の色素を取り込んで第1電極上に析出し、混色画像が形成される。 30

【0015】

また、色素は水溶液として提供されるため、人体はもとより環境に与える悪影響も非常に少ない。

【0016】

さらに、リボン類を用いないため、色素及び電力以外の消耗品がない。また、画像形成時の印加電圧が0.6～3V程度で済むので、極めて電力消費が少ない。このため、ランニングコストが安い。

【0017】

また、画像の色素含有率が高いので、濃度が高く、品質の良い画像の形成が可能となる。

【0018】

さらに、この方法では、両電極間に印加する電圧、印加時間などを制御することによって、画像の濃度を調整することが可能である。 40

【0019】

また、本発明の第2の画像形成方法は、電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な色素を少なくとも1種類含む2種以上の異極性の色素群を特定のpHで共存状態で溶解させた水溶液に浸漬された又は接触した第1電極と、前記第1電極と協働して電気化学反応を引き起こすことが可能となるように設けられた第2電極との間に電圧を印加して、少なくとも前記第1電極上に前記色素群で構成された混色画像、又は前記色素群で構成され且つ前記混色画像の色とは異なる混色画像若しくは単一の色素で構成された単色画像を形成する工程を有する。 50

## 【0020】

この第2の画像形成方法においては、少なくとも第1電極上に混色画像、又はこの混色画像の色とは異なる混色画像若しくは単色画像が形成される。混色画像が形成されるメカニズムの詳細は明確ではないが一方の極性の色素が他方の極性の色素を取り込んで起きると考えられる。

## 【0021】

この第2の画像形成方法では、1種類の溶液で2色の画像を形成でき、カラー画像の形成プロセスを減少させたり、形成操作を簡便化できる。

## 【0022】

また、この方法では、両電極間に印加する電圧、印加時間などを制御することによって、  
10 画像の濃度や色を調整することが可能である。

## 【0023】

本発明の画像形成装置は、電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な色素を少なくとも1種類含む2種以上の色素群を特定のpHで共存状態で溶解させた水溶液を入れる浴と、前記水溶液に浸漬される又は接触する第1電極と、前記第1電極と協働して電気化学反応を引き起こすことが可能となるように設けられた第2電極と、前記第1電極及び第2電極の間に電圧を印加する電圧印加手段と、を備える。

## 【0024】

この画像形成装置は、上記の利点を奏することができる。

本発明のカラーフィルターの形成方法は、上記画像形成方法によって、第1電極としての  
20 透明電極上に単色画像又は混色画像としての電着膜が形成されたカラーフィルターを製造する。

## 【0025】

この方法では、上記の利点を伴って、カラーフィルターが形成できる。

## 【0026】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0027】

本発明は、電気化学反応によって水溶液に溶解した状態から単独で析出可能な色素を少なくとも1種類含む2種以上の同極性の色素群を特定のpHで共存状態で溶解させた水溶液  
30 を使用する。このような色素は、一般に、酸性染料又は塩基性染料である。

## 【0028】

例えば、フルオレセイン系の色素であるローズベンガルやエオシンはpH4以上では水に溶けるが、それ未満では酸化されて水に不溶になり沈殿する。同様にジアゾ系のPro Jet Fast Yellow 2（ゼネカ社製）はpH6以上では水に溶けるが、それ未満では沈殿する。参考として、濃度が20μMのPro Jet Fast Yellow 2水溶液の吸収スペクトルを図1に示す。

## 【0029】

また、これらの色素を純水（pH6～8）中に溶解した溶液に通電すると、色素は酸化されて水に不溶になり、陽極側の電極上に色素分子からなる電着膜が形成される。さらに、  
40 電着膜が形成された電極が陰極になるように電極間に電圧を印加するか、この電極をpH10～12の水溶液に浸すことで、電着膜中の色素が還元されて水溶液中に再溶出する。参考として、透明電極ITO上に形成したPro Jet Fast Yellow 2電着膜の吸収スペクトルを図2に示す。

## 【0030】

また、キノイミン染料の一つであるオキサジン系の塩基性染料Cathilon Pure Blue 5GH（C. I. Basic Blue 3）[保土ヶ谷化学製]やチアジン系の塩基性染料メチレンブルー（C. I. Basic Blue 9）はpHが10以下では水に溶解しているが、pHが10を越えると還元されて水に不溶になり析出する。  
50 Cathilon Pure Blue 5GHは、純水に容易に溶解し、カチオンと

して水溶液中に存在しているがpHが11以上になると水に不溶になり析出する。参考として、濃度が20 $\mu$ MのCathilon Pure Blue 5GH水溶液の吸収スペクトルを図3に示す。

【0031】

また、これらの色素を純水中に溶解し、通電すると、色素は還元されて、陰極側の電極上に色素分子からなる電着膜が生成される。さらに、電着膜が形成された電極が陽極になるように電極間に電圧を印加するか、この電極をpH8以下の水溶液に浸すことで、電着膜中の色素は酸化されて水溶液中に再溶出する。参考として、透明電極ITO上に形成したCathilon Pure Blue 5GH電着膜の吸収スペクトルを図4に示す。

10

【0032】

本発明では、2種類以上の色素が錯体等を形成したり、沈殿することなく、共存できるように水溶液のpHを調整する。

【0033】

水溶液に含まれた色素が同一極性の色素（つまり、アニオン性の色素同士やカチオン性の色素同士）の場合には、この共存は、容易に達成可能である。

【0034】

一方、一般に、アニオン性又はカチオン性の色素水溶液（例えば、アニオン性のローズベンガル水溶液）と、この水溶液の極性とは異なる極性の、高分子化合物（例えば、ポリエチレンジイミン）を含む色素水溶液とを混合すると中和して沈殿物が生じるが、本発明では、電着膜形成能力を有する色素を利用して画像を形成するため、高分子化合物は必須の要件ではなく、水溶液中での異なる極性の色素の共存が容易に達成される。

20

【0035】

本発明に使用可能な電着膜形成能力を有する色素としては、酸、アルカリ等の外部からの刺激で発色構造をとるカラーフォーマーを利用できる。その例としては、トリフェニルメタンフタリド系、フェノサジン系、フェノチアジン系、フルオラン系、インドリルフタリド系、スピロピラン系、アザフタリド系、ジフェニルメタン系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、アゾメチン系、ローダミンラクタム系、ナフトラクタム系、トリアゼン系が挙げられ、より詳細にはローズベンガル、Pro Jet Fast Yellow 2、Cathilon Pure Blue 5GH、などが挙げられる。また、これらの電着膜形成能力を有する色素と共用することが可能な電着膜形成能力を有しない色素としては、イオン性を有する任意の色素を選択することが可能であり、例えば、アクリジン系、アザフタリド系、アジン系、アズレニウム系、アゾ系、アゾメチン系、アニリン系、アミジニウム系、アリザリン系、アントラキノ系、イソインドリノン系、インジゴ系、インジゴイド系、インドアニリン系、インドリルフタリド系、オキサジン系、カロチノイド系、キサンチン系、キナクリドン系、キナゾリン系、キノフタロン系、キノリン系、キノ系、グアニジン系、クロームキレート系、クロロフィル系、ケトンイミン系、ジアゾ系、シアニン系、ジオキサジン系、ジスアゾ系、ジフェニルメタン系、ジフェニルアミン系、スクエアリリウム系、スピロピラン系、チアジン系、チオインジゴ系、チオピリリウム系、チオフルオラン系、トリアリルメタン系、トリスアゾトリフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、トリフェニルメタンフタリド系、ナフトロシアニン系、ナフトキノ系、ナフトール系、ニトロソ系、ビスアゾオキサジアゾール系、ビスアゾ系、ビスアゾスチルベン系、ビスアゾヒドロキシペリノン系、ビスアゾフルオレノン系、ビスフェノール系、ビスラクトン系、ピラロゾン系、フェノキサジン系、フェノチアジン系、フタロシアニン系、フルオラン系、フルオレン系、フルギド系、ペリノン系、ペリレン系、ベンズイミダゾロン系、ベンゾピラン系、ポリメチン系、ポルフィリン系、メチン系、メロシアニン系、モノアゾ系、ロイコオーラミン系、ロイコキカンテン系、ローダミン系等の合成色素や、ウコン、クチナシ、ピプリカ、紅麴、ラック、ブドウ、ビート、シソ、ベリー、コーン、キャベツ、カカオ等に代表される天然色素が挙げられ、より具体的にはブリリアンドブルー等が挙げられる。

30

40

50

## 【0036】

なお、本発明では、高分子化合物は沈殿物を生じない場合に限り使用することができる。また、極性の異なる色素を使用する場合、単一色の画像が形成されるのか、両者が混合した混合色の画像が形成されるのかは色素の性質に依存するため、所望の色の画像を形成するのに最適な色素を組み合わせることが重要になる。

## 【0037】

本発明では、上記のように2種類以上の色素が共存した水溶液に通電することによって、画像を形成する。

## 【0038】

極性が同じ2種類の色素を混合した混合溶液に通電する場合には、色素の極性と反対の極性の電極に、混合液の色と同じ色の電着膜が形成される。例えば、電着膜形成能力があるアニオン染料であるローズベンガル（赤色）と、電着膜形成能力がないアニオン染料であるブリリアントブルー（青色）を混合した溶液に通電すると、陽極上には混合液の色と同じ紫色の電着膜が形成される。これは、ブリリアントブルーのイオンを取り込みながらローズベンガルが酸化されて陽極上に析出するためである。このように、同じ極性を持つ色素を混合すると一般に混合色の画像が得られる。また、この例からわかるように、極性が同じ2種類の色素を混合する場合には1種類の色素に電着膜形成能力があればよい。

## 【0039】

一方、極性が異なる2種類の色素を混合した混合溶液に通電する場合には、電極に印加される電圧の極性によって、異なる画像が形成される

例えば、電着膜形成能力があるアニオン染料であるPro Jet Fast Yellow 2（黄色）と電着膜形成能力があるカチオン染料であるCathilon Pure Blue 5GH（青色）とを混合した水溶液の色はこれらの混合色である緑色になる。この溶液に通電すると、図5（A）に示すように、アニオン性色素A（ここでは、Pro Jet Fast Yellow 2）がカチオン性色素C（ここでは、Cathilon Pure Blue 5GH）を取り込みながら酸化されて、陽極E1上に堆積し、混合液の色と同じ緑色の電着膜F1が形成される。一方、図5（B）に示すように、陰極E2上にカチオン性色素CであるCathilon Pure Blue 5GH単体の色と略同じ青色（製膜時にはCathilon Pure Blue 5GHが退色した薄黄色）の電着膜F2が形成される。このことからわかるように、電着膜形成能力がある極性が異なる2種類の色素を混合した混合液の場合、各色素の電着膜形成能力は失われることがなく、これに通電すると、各電極上に異なる色の電着膜を形成することができる。この例では、各極性の色素の少なくとも1種類が電着膜形成能力を有しているが、いずれか一方の極性の1種類の色素に電着膜形成能力があればよい。

## 【0040】

電極上に付着する色素の量はファラデーの法則に従うため、電着膜の厚さは、電着膜作成時の印加電圧、印加電荷量、印加電流、及びそれらの印加時間の少なくとも一つを制御することで、連続的に変化させ得る。換言すれば、印加電圧等を制御することによって電着膜（画像）の濃度を変化させることができる。

## 【0041】

また、本発明では、印加電圧等を制御することによって電着膜（画像）の色を変化させることができる。図6には、Cathilon Pure Blue 5GHとPro Jet Fast Yellow 2の1：1混合溶液に本発明を適用し、電極に印加する電圧の値及び極性と、Y peakとC peakとの比との関係を示すグラフである。ここで、Y peak及びC peakとは、図7に示されるように、電着膜の吸収スペクトルをとったときのPro Jet Fast Yellow 2の吸収極大点の高さ及びCathilon Pure Blue 5GHの吸収極大点の高さをそれぞれ表す。図6から、電極に印加する電圧の値及び極性を変えることによって、Y peakとC peakとの比が変わること、換言すれば、電着膜の色が変化することがわかる。

## 【0042】

本発明では、溶液中の色素濃度（トータル）は、通常 0.1 mM～1 M であり、各色素の割合は任意とすることができる。電着膜形成能力を有しない色素を含む場合には、電着膜形成能力を有する色素とそうでない色素の割合は、例えば、99：1～1：10 とすることができる。

#### 【0043】

図8及び図9は本発明の方法により電極上に画像を形成するための装置の概略構成を示す。

#### 【0044】

図8に示す装置では、2種類の色素が溶解した水溶液3に浸漬された第1電極である白金電極1と第2電極である白金電極2とが図示しない電源に接続されている。また、塩橋6を介して水溶液3と電氣的に接続された飽和KCl水溶液4に参照電極としての飽和カロメル電極5が浸漬され、飽和カロメル電極5は図示しない電位差計を介して前記電源に接続されている。この装置では、例えば、水溶液3がローズベンガル（赤色）とブリリアントブルー（青色）との混合液である場合には、白金電極1が陽極となるように白金電極1、2の間に電圧を印加すると、白金電極1上に紫色の電着膜が形成される。また、水溶液3がPro Jet Fast Yellow 2（黄色）とCathion Pure Blue 5GH（青色）との混合液である場合には、陽極となった白金電極上に緑色の電着膜が形成され、陰極となった白金電極上に青色の電着膜が形成される。

#### 【0045】

一方、図9に示す装置では、第1電極である白金電極1のみが上記水溶液3に浸漬され、塩橋7を介して水溶液3と電氣的に接続された飽和KCl水溶液8に第2電極である白金電極2が浸漬されており、白金電極1、2は図示しない電源に接続されている。また、塩橋6を介して飽和KCl水溶液8と電氣的に接続された飽和KCl水溶液4に参照電極としての飽和カロメル電極5が浸漬され、飽和カロメル電極5は図示しない電位差計を介して前記電源に接続されている。この装置では、例えば、水溶液3がローズベンガル（赤色）とブリリアントブルー（青色）との混合液である場合には、白金電極1が陽極となるように白金電極1、2の間に電圧を印加すると、白金電極1上に紫色の電着膜が形成される。また、水溶液3がPro Jet Fast Yellow 2（黄色）とCathion Pure Blue 5GH（青色）との混合液である場合には、白金電極1が陽極となるように白金電極1、2の間に電圧を印加すると、白金電極1上に緑色の電着膜が形成され、白金電極1が陰極となるように白金電極1、2の間に電圧を印加すると、白金電極1上に青色の電着膜が形成される。このように、電極に印加する電圧の極性を変化させるだけで1種類の混合溶液から2色の色素膜を得ることができる。

#### 【0046】

図8及び図9の装置において、白金電極1、2間に印加される電圧は、通常0.6～3Vである。

#### 【0047】

2色の画像を同一の基板上に形成するには、図10に示す基板80のように、基板上に予め正の電圧を印加する領域と負の電圧を印加する領域を分離しておく必要がある。電極基板80は、ガラス等のような絶縁性の材料で形成された支持体82を備え、支持体82上にはマトリックス状に電極（例えば、白金電極）84が形成されている。各電極84は、各々独立して正又は負のうちの所望の電圧が印加されるように配線されることが好ましい。

#### 【0048】

この基板80を用いて、図11に示すように、基板80上の2つの電極又は2つの領域を直流電源81を介して接続し、基板80を極性が異なる2種以上の色素が溶解した水溶液86に浸漬して、前記電極又は領域間に電圧を印加すれば、2色の画像、即ち、単一の色素で構成された単色画像及び2種以上の色素で構成された混色画像が同時に形成される。図11は、領域P上に単色画像が形成され、領域N上に混色画像が形成された基板80を示す。この方法は図8の装置で使用した原理と同じ原理を利用しており、基板80は第1

10

20

30

40

50



電極と第２電極とを備えている。

#### 【００４９】

一方、図１２に示すように、対向電極９２、２つの直流電源９４、９５及びスイッチ９３を用意し、スイッチ９３を対向電極９２と直流電源９４の陰極側又は直流電源９５の陽極側が接続されるように、対向電極９２及び直流電源９４、９５に接続する。直流電源９４の陽極側及び直流電源９５の陰極側と基板８０上の任意の電極又は領域とを接続し、基板８０を極性が異なる２種以上の色素が溶解した水溶液に浸漬して、スイッチ９３を直流電源９４側に倒すと、基板８０上の任意の電極又は領域上に単色画像又は混色画像が形成される。また、スイッチ９３を直流電源９５側に倒したときに、基板８０上の任意の電極又は領域上に混色画像又は単色画像が形成される。この方法は単色画像及び混色画像を逐次形成することができる。このとき、対向電極９２は基板８０と共に前記水溶液に浸漬してもよいし、塩橋を用いて基板８０が浸漬された水溶液とは異なる水溶液に浸漬してもよい。この方法では、基板８０上の複数の電極はすべて第１電極であり、対向電極９２が第２電極に相当する。

10

#### 【００５０】

本発明では、これらの装置において、電極として透明基板を使用した場合には、透明基板上に単色又は混合色の電着膜が形成されたカラーフィルタを作製することができる。

#### 【００５１】

また、本発明では、電極上に形成された画像を紙等の被転写媒体に転写してもよい。電極上に形成された画像を被転写媒体上に転写するには２通りの方法がある。一つは画像が形成された電極と被転写媒体を密着させて圧力を加えることによって、電極から被転写媒体に画像を転写する方法である。もう一つの方法は、図１３に示したように、画像が形成された基板８０と対向電極９２を互いに対向するように配置し、基板８０と対向電極９２の間に被転写媒体９６を配置して、基板８０上の電極８４の極性が製膜時の極性と反対になるように電極８４と対向電極９２との間に電圧を印加する方法である。これにより、電極８４上に付着した色素は対向電極９２に向かって移動し、電極８４と対向電極９２との間に配置された被転写媒体９６上に転写される。電極上の画像の濃度に濃淡がある場合には、この画像に対応した転写画像を形成することができる。転写画像の濃度は、前記のように製膜時に印加電圧等を制御することにより電極上の画像の濃度を調整することによって調整してもよいが、転写時の印加電圧、印加電荷量、印加電流、及びそれらの印加時間の少なくとも一つを制御することによって調整してもよい。

20

30

#### 【００５２】

図１４は、電極上に画像を形成し、形成された画像を圧力により被転写媒体に転写するための装置の概略構成を示す。図１４に示す装置は、矢印Ｂ方向に回転可能なロール１１５を備えている。ロール１１５の外周には微細に分割された複数の第１電極が形成されている。ロール１１５の下方には、色素の混合溶液１１３が入った浴１１４が、ロール１１５の底部に配置された電極が混合溶液１１３に接触する又は浸漬されるように配置されている。浴１１４内には、第２電極１１２が浸漬している。ロール１１５の上方には転写用ロール１１６が配置されており、両ロール間に紙１１７が搬送される。転写用ロール１１６よりロール１１５の回転方向下流側には、ロール１１５上に残留した色素を除くためのクリーニングブレード１１８が設けられている。また、図１４に示す装置は、ロール１１５の外周に形成された第１電極の各々、及び第２電極１１２に接続されたコントローラ１１９を備え、コントローラ１１９によりロール１１５上の個々の電極がそれぞれ独立に陽極又は陰極となるようにロール１１５上の電極と第２電極１１２との間に電圧が印加される。

40

#### 【００５３】

この装置では、ロール１１５上の電極上に形成された電着膜１１１は、この電着膜１１１が形成された電極がロール１１５の頂部に配置されたときに、この電着膜１１１と転写用ロール１１６との間に搬送された紙１１７上に転写用ロール１１６の押圧により転写される。

50

## 【0054】

また、図15は、電極上に画像を形成し、形成された画像を電圧の印加により被転写媒体に転写するための装置の概略構成を示す。図15に示す装置は、外周が導電性の材料で形成された転写用ロール120がコントローラ119と接続されている点が図14に示す装置と異なっており、この装置では、電着膜111が形成された電極の極性が画像形成時の極性と反対になるようにこの電極と転写用ロール120との間に電圧を印加することによって、紙117上に電着膜111が転写される。なお、この装置では、転写時に紙117に所望のpHの水を塗布してもよい。

## 【0055】

図14、図15に示す装置のように、複数の第1電極をローラ上に形成することによって、画像を連続的に形成することが可能になる。 10

## 【0056】

本発明を利用して3色以上のカラー画像を印刷する場合には、図14又は図15の装置が2つ組み合わされた装置、又は、1つのロールと、それぞれ2種以上の色素を含む2種の異なる混合液が入った2つの浴と、洗浄のための水が入った洗浄浴とを備える装置などを使用することができる。

## 【0057】

本発明では、第1及び第2電極の材料については特に制限はなく、金属、有機又は無機半導体などを利用することができるが、白金、金などの貴金属や、カーボンなどのように電気化学的に安定な材料が好ましい。カラーフィルターを製造するときに用いる透明基板には、ガラスや透明フィルムなどの透明な支持体上にITOや導電性ポリマーなどの電極が形成されたものを使用することができる。 20

## 【0058】

## 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

## 〔実施例1〕

図9に示す装置、及び0.02Mのローズベンガル水溶液（赤）と0.02Mのブリリアントブルー水溶液（青）とを混合した水溶液（pH=7.2）を使用した。飽和カロメル電極5と白金電極1、2間との電位差が+1.0Vになるように白金電極1、2間に電圧を30秒間印加したところ、白金電極1上には紫色（混合色）の薄膜が形成された。次いで、白金電極1を水溶液から引き上げて図13の装置を用いて対向電極92と白金電極1との間に紙を挟持し、対向電極92と白金電極1との間に-2.0Vの電圧を印加したところ、紙上に紫色の薄膜で形成された画像が得られた。 30

## 【0059】

この実施例から、電着膜形成能力がある色素と、この色素の極性と同じ極性を持つが電着膜形成能力がない色素とを含む混合液から混合色の電着膜が形成でき、さらに第1電極の極性が製膜時の極性と反対になるように第1電極と対向電極との間に電圧を印加することで紙に画像を転写できることが分かる。

## 〔実施例2〕

図9に示す装置、及び0.02MのPro Jet Fast Yellow 2（ゼネカ社製）水溶液（黄）と0.02MのCathion Pure Blue 5GH（保土谷化学製）水溶液（青）とを混合した水溶液（pH=7.2）を使用した。飽和カロメル電極5と白金電極1、2間との電位差が+2.0Vになるように白金電極1、2間に電圧を30秒間印加したところ、白金電極1上には緑色（混合色）の薄膜が形成された。次いで、白金電極1を水溶液から引き上げて紙に接触させて圧力を加えたところ、紙上に緑色の薄膜で形成された画像が得られた。 40

## 【0060】

次に、図9に示す配置の装置において、飽和カロメル電極5と白金電極1、2間との電位差が-2.0Vになるように白金電極1、2間に電圧を30秒間印加したところ、白金電極1上には薄黄色の薄膜が形成され、1分後には薄膜の色は青色に変化した。次いで、白 50

金電極 1 を水溶液から引き上げて紙に接触させて圧力を加えたところ、紙上に青色の薄膜で形成された画像が得られた。

#### 【0061】

この実施例から、2種類の極性の異なる色素の混合液から2色の画像が得られ、さらに圧力を加えることで紙に画像を転写できることが分かる。

#### 〔実施例 3〕

図 9 に示す装置、及び 0.02 M の Pro Jet Fast Yellow 2 水溶液（黄）と 0.02 M の Cathion Pure Blue 5 GH 水溶液（青）とを混合した水溶液を使用した。飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間との電位差が +2.0 V になるように白金電極 1、2 間に電圧を 30 秒間印加したところ、白金電極 1 上には緑色（混合色）の薄膜が形成された。次いで、白金電極 1 を水溶液から引き上げて図 13 の装置を用いて対向電極 9 2 と白金電極 1 との間に紙を挟持し、対向電極 9 2 と白金電極 1 との間に -2.0 V の電圧を 30 秒間印加したところ、紙上に緑色の薄膜で形成された画像が得られた。

10

#### 【0062】

次に、図 9 に示す配置の装置において、飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間との電位差が -2.0 V になるように白金電極 1、2 間に電圧を 30 秒間印加したところ、白金電極 1 上には青色の薄膜が形成された。次いで、白金電極 1 を水溶液から引き上げて図 13 の装置を用いて対向電極 9 2 と白金電極 1 との間に紙を挟持し、対向電極 9 2 と白金電極 1 との間に +2.0 V の電圧を 30 秒間印加したところ、紙上に青色の薄膜で形成された画像が得られた。この実施例から、2種類の極性の異なる色素の混合液から2色の画像が得られ、さらに第1電極の極性が製膜時の極性と反対になるように第1電極と対向電極との間に電圧を印加することで紙に画像を転写できることが分かる。

20

#### 〔実施例 4〕

第1電極としてガラス基板の上に形成されたITO電極を使用した図9に示す装置、及び0.02 M の Pro Jet Fast Yellow 2 水溶液（黄）と 0.02 M の Cathion Pure Blue 5 GH 水溶液（青）とを混合した水溶液を使用した。飽和カロメル電極 5 と ITO 電極、白金電極 2 間との電位差が +2.0 V になるように ITO 電極、白金電極 2 間に電圧を 30 秒間印加したところ、ITO 電極上には緑色（混合色）の薄膜が形成された。この時の吸収スペクトルを図 16 に示す。

30

#### 【0063】

次に、飽和カロメル電極と ITO 電極、白金電極 2 間との電位差が -1.0 V になるように ITO 電極、白金電極 2 間に電圧を 90 秒間印加したところ、ITO 電極上には青色の薄膜が形成された。この時の吸収スペクトルを図 17 に示す。

#### 【0064】

この実施例から、カラーフィルターとして利用可能な色素膜が透明電極上に形成できることが分かる。また、吸収スペクトルにより印加する電圧の極性の違いによって、形成される色素膜に違いがあることが明らかに裏付けられた。

#### 〔実施例 5〕

図 9 に示す装置、及び 0.02 M の Pro Jet Fast Yellow 2 水溶液（黄）と 0.02 M の Cathion Pure Blue 5 GH 水溶液（青）とを混合した水溶液を使用した。飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間との電位差が 0 V から +3.0 V まで +0.5 V ずつ変化するように飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間に電圧を印加し、各印加時間を 20 秒間としたところ、白金電極 1 上には印加した電圧に応じてそれぞれ色素濃度が違う緑色（混合色）の薄膜が形成された。次いで、白金電極 1 を水溶液から引き上げて紙に接触させて圧力を加えたところ、紙上に印加電圧に応じた画像濃度の緑色の薄膜で形成された画像が得られた。

40

#### 【0065】

次に、図 9 に示す装置において、飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間との電位差が 0 V から -3.0 V まで -0.5 V ずつ変化するように飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、

50

2 間に電圧を印加し、各印加時間を 20 秒間としたところ、白金電極 1 上には印加した電圧に応じてそれぞれ色素濃度が違う青色の薄膜が形成された。次いで、白金電極 1 を水溶液から引き上げて紙に接触させて圧力を加えたところ、紙上に印加電圧に応じた画像濃度の青色の薄膜で形成された画像が得られた。

#### 【0066】

この実施例から、2 種類の色素の混合液から 2 色の画像が得られ、さらに印加電圧によって色素膜の膜厚、換言すれば画像濃度が変化し、結果として画像濃度の異なる転写画像が得られることが分かる。

#### 〔実施例 6〕

図 9 に示す装置、及び 0.02 M の Pro Jet Fast Yellow 2 水溶液（黄）と 0.02 M の Cathion Pure Blue 5 GH 水溶液（青）とを混合した水溶液を使用した。飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間との電位差が +2.0 V となるように飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間に電圧を印加し、印加時間を 0 秒間から 50 秒間まで 10 秒ごとに变化させたところ、白金電極 1 上には印加した時間に応じてそれぞれ色素濃度が違う緑色（混合色）の薄膜が形成された。次いで、白金電極 1 を水溶液から引き上げて紙に接触させて圧力を加えたところ、紙上に印加時間に応じた画像濃度の緑色の薄膜で形成された画像が得られた。

#### 【0067】

次に、図 9 に示す装置において、飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間との電位差が -2.0 V となるように飽和カロメル電極 5 と白金電極 1、2 間に電圧を印加し、印加時間を 0 秒間から 50 秒間まで 10 秒ごとに变化させたところ、白金電極 1 上には印加した時間に応じてそれぞれ色素濃度が違う青色の薄膜が形成された。次いで、白金電極 1 を水溶液から引き上げて紙に接触させて圧力を加えたところ、紙上に印加時間に応じた画像濃度の青色の薄膜で形成された画像が得られた。

この実施例から、2 種類の色素の混合液から 2 色の画像が得られ、さらに電圧の印加時間によって色素膜の膜厚、換言すれば画像濃度が変化し、結果として画像濃度の異なる転写画像が得られることが分かる。

#### 〔実施例 7〕

図 9 に示す装置、及び 0.02 M の Pro Jet Fast Yellow 2 水溶液（黄）と 0.02 M の Cathion Pure Blue 5 GH 水溶液（青）とを混合した水溶液を使用した。白金電極 1 に流れる電流が 0 mA から +10 mA（電極の表面積は  $2\text{ cm}^2$ ）まで +1 mA ずつ変化するように、10 秒間通電したところ、白金電極 1 上には通電した電流に応じてそれぞれ色素濃度が違う緑色（混合色）の薄膜が形成された。次いで、白金電極 1 を水溶液から引き上げて紙に接触させて圧力を加えたところ、紙上に電流量に応じた画像濃度の緑色の薄膜で形成された画像がそれぞれ得られた。

#### 【0068】

次に、図 9 に示す装置において、白金電極 1 に流れる電流が 0 mA から -10 mA まで -1 mA ずつ変化するように、10 秒間通電したところ、白金電極 1 上には通電した電流に応じてそれぞれ色素濃度が違う青色の薄膜が形成された。次いで、白金電極 1 を水溶液から引き上げて紙に接触させて圧力を加えたところ、紙上に電流量に応じた画像濃度の青色の薄膜で形成された画像がそれぞれ得られた。

#### 【0069】

この実施例から、2 種類の色素の混合液から 2 色の画像が得られ、さらに通電する電流量によって色素膜の膜厚、換言すれば画像濃度が変化し、結果として画像濃度の異なる転写画像が得られることが分かる。

#### 〔実施例 8〕

スパッタリング法により、ガラス基板上にマトリックス状に白金電極が形成された図 10 に示す基板 80 を作成した。この基板上の電極を緑でマーキングする領域（第 1 電極）と青でマーキングする領域（第 2 電極）とに分け、図 11 に示すように、各領域の電極を接続し、0.02 M の Pro Jet Fast Yellow 2（ゼネカ社製）水溶

液（黄）と0.02MのCathion

Pure Blue 5GH（保土谷化学製）水溶液（青）との混合液中に浸漬した。次いで、緑でマーキングする領域の電極が陽極となるように両領域の電極に4Vの電圧を20秒間印加したところ、陽極側には緑（混合色）の薄膜が形成された。一方、陰極側には青の薄膜が形成された。次いで、基板80を紙に接触させて圧力を加えたところ、図18に示したように、紙上に緑と青の2色のパターンが一度に形成された。

【0070】

この実施例から、2種類の色素の混合液から2色の画像が一回の電圧印加で得られ、さらに一回の転写で2色の画像が同時に得られることがわかる。

【0071】

10

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明の画像形成方法によれば、画像の濃度を調整することが可能で、環境に対する影響が少なく、少ないエネルギー消費量で画像を形成することができる。

【0072】

また、本発明の第2の画像形成方法では、異なる極性の色素を混合した混合液に通電することによって、1種類の水溶液から2色の画像を形成することができる。

【0073】

本発明の画像形成装置も上記利点を奏することができる。

上記の画像形成方法を利用して、カラーフィルターを製造すると、その製造工程が大幅に削減される。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用したアニオン性色素であるPro Jet Fast Yellow 2の水溶液の吸収スペクトルを示す。

【図2】本発明に使用したアニオン性色素であるPro Jet Fast Yellow 2の薄膜の吸収スペクトルを示す。

【図3】本発明に使用したカチオン性色素であるCathion Pure Blue 5GH水溶液の吸収スペクトルを示す。

【図4】本発明に使用したカチオン性色素であるCathion Pure Blue 5GHの薄膜の吸収スペクトルを示す。

30

【図5】電極の極性の違いにより異なる電着膜が形成される様子を説明した本発明の原理説明図である。

【図6】Y peakとC peakとの比と電極に印加される電圧の値及び極性との関係を表したグラフである。

【図7】混色膜の吸収スペクトルである。

【図8】本発明に用いる装置の概略構成図である。

【図9】本発明に用いる別の態様の装置の概略構成図である。

【図10】本発明に使用される、支持体上にマトリックス状に電極が形成された基板を示す。

【図11】図10の基板上に2色の電着膜を同時に形成するための装置の概略構成図である。

40

【図12】図10の基板上に2色の電着膜を逐次形成するための装置の概略構成図である。

【図13】図10の基板上に形成された2色の電着膜を転写するための装置の概略構成図である。

【図14】本発明に用いられ、画像形成及び画像転写が可能な装置の概略構成図である。

【図15】本発明に用いられ、画像形成及び画像転写が可能な別の態様の装置の概略構成図である。

【図16】透明基板上に、Pro Jet Fast Yellow 2とCathion Pure Blue 5GHとの混合膜が形成されたカラーフィルターの前記混合膜

50

の吸収スペクトルを示す。

【図 17】透明基板上に、Cathion Pure Blue 5GH の電着膜が形成されたカラーフィルターの前記電着膜の吸収スペクトルを示す。

【図 18】図 11 の基板から得られた 2 色のパターンを示す。

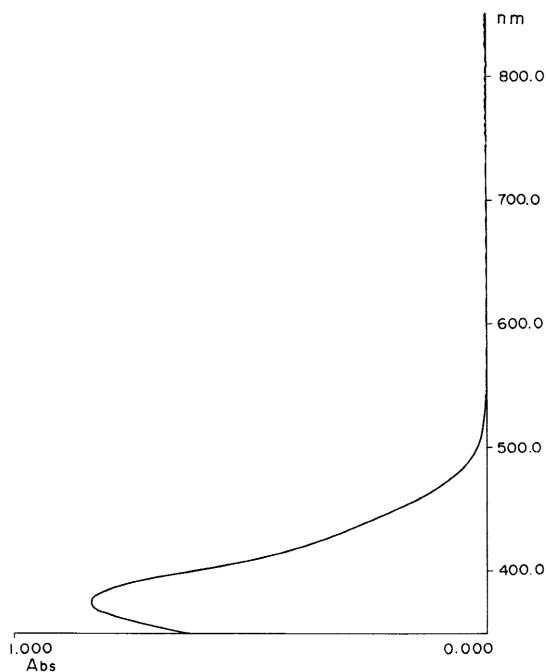
【符号の説明】

- 1 白金電極（第 1 電極）
- 2 白金電極（第 2 電極）
- 3 水溶液
- 7 塩橋
- 8 飽和 KCl 溶液
- 80 基板
- 81 直流電源
- 84 電極
- 92 対向電極
- 93 スイッチ
- 94 直流電源
- 95 直流電源
- 96 被転写媒体
- 112 第 2 電極
- 113 水溶液
- 115 ローラー（第 1 電極）
- 116 転写ローラー
- 117 紙
- 119 コントローラー
- 120 転写ローラー（対向電極）

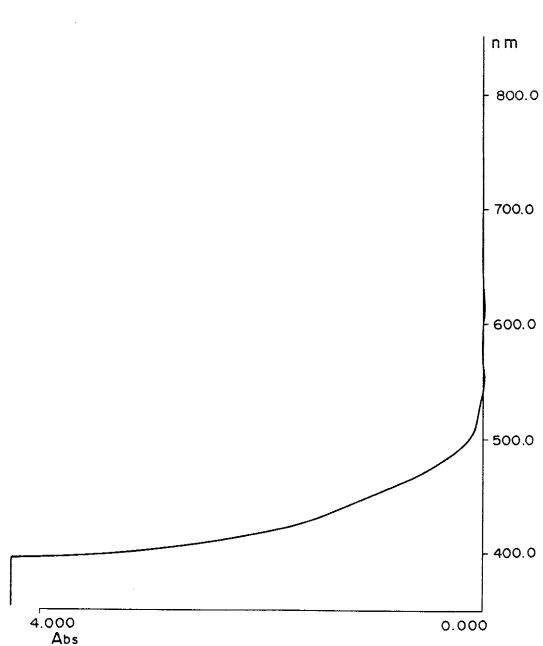
10

20

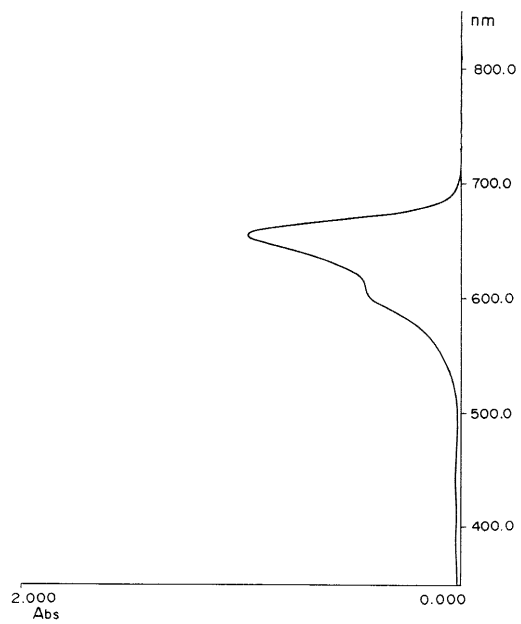
【図 1】



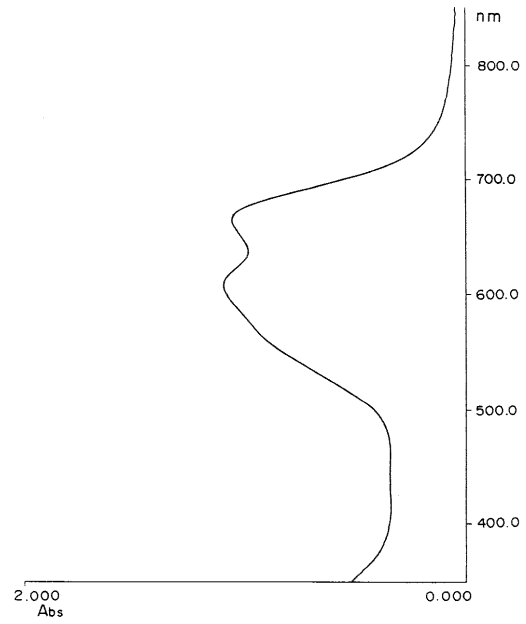
【図 2】



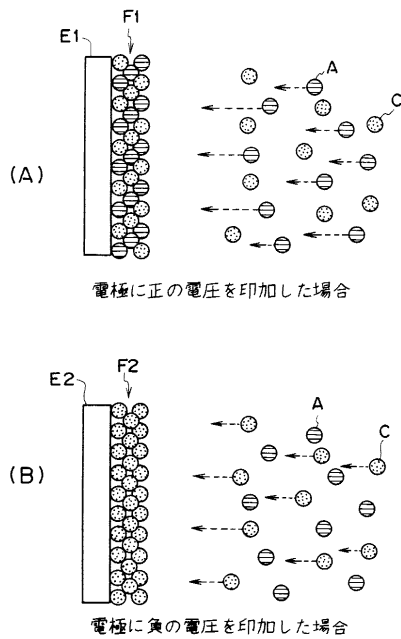
【図 3】



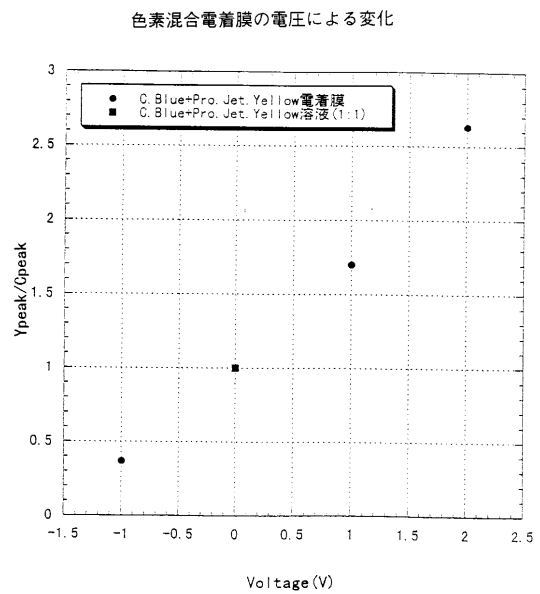
【図 4】



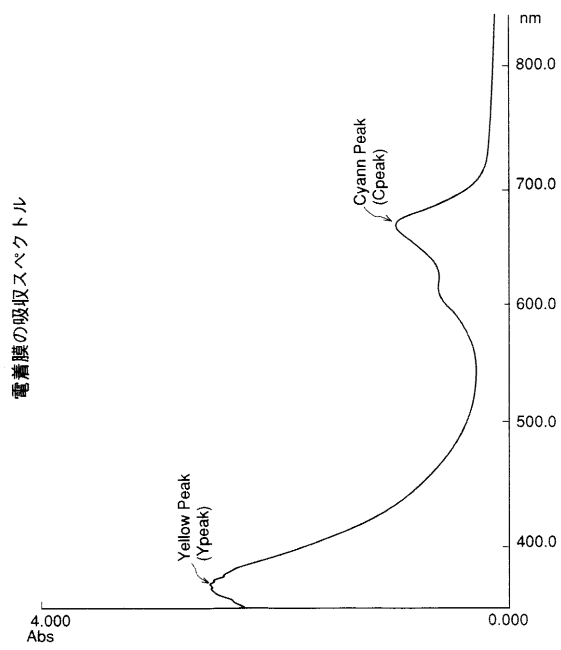
【図 5】



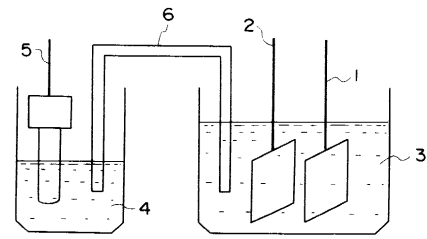
【図 6】



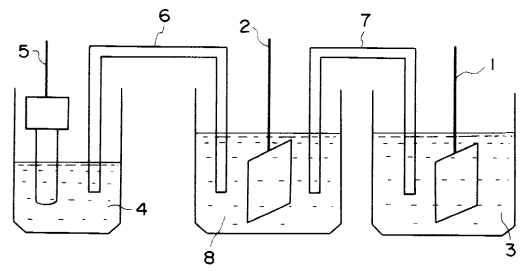
【図 7】



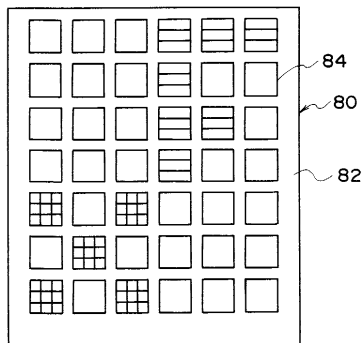
【図 8】



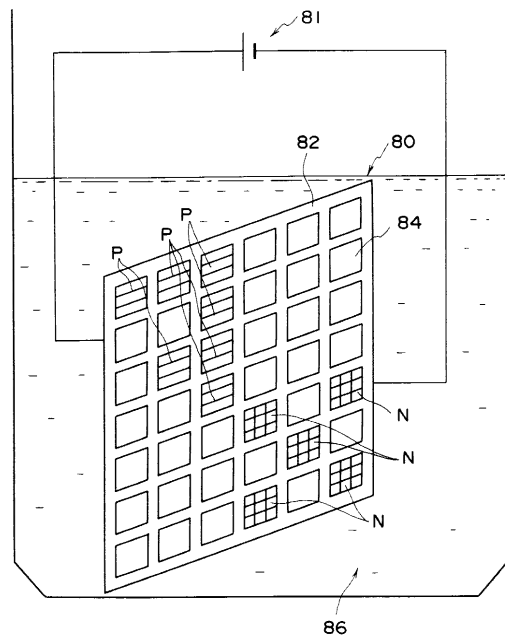
【図 9】



【図 10】

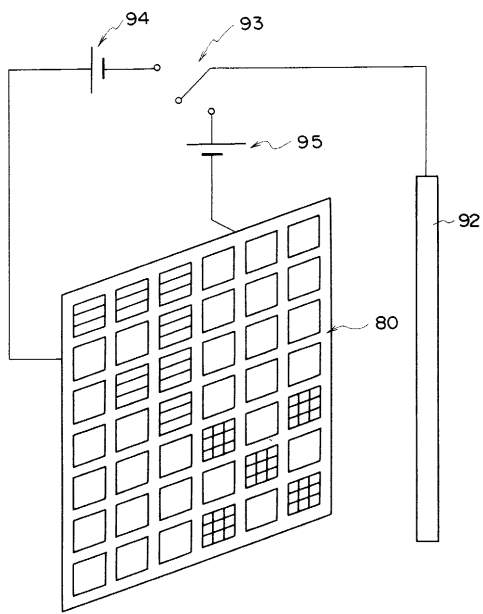


【図 11】

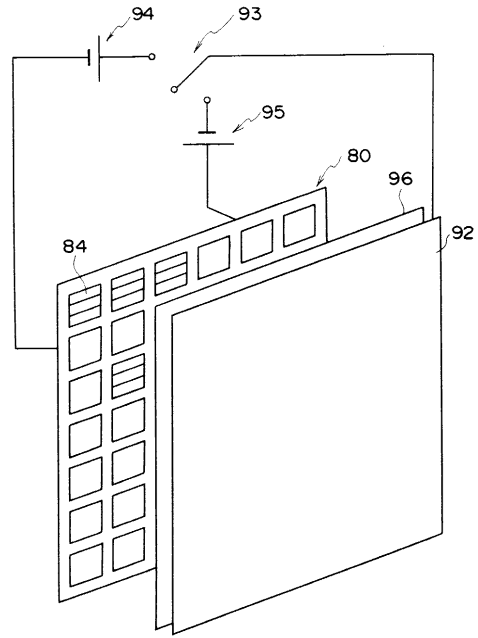




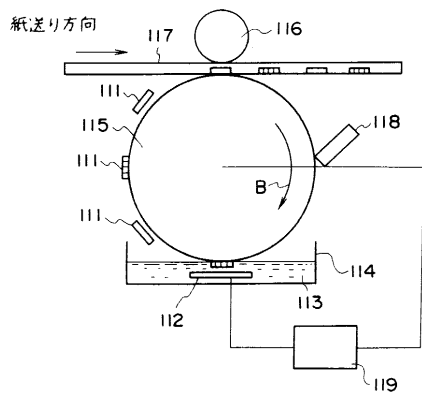
【図 1 2】



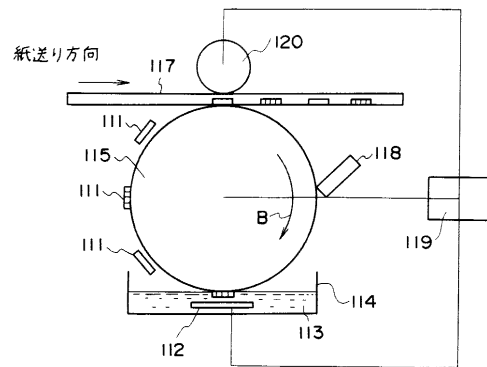
【図 1 3】



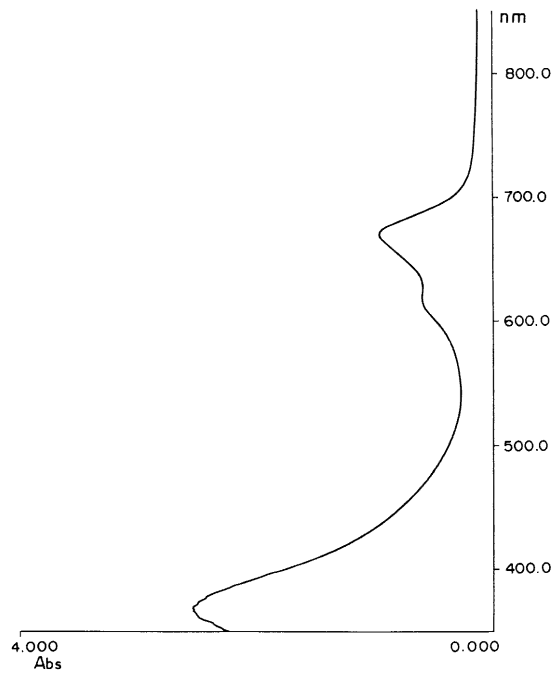
【図 1 4】



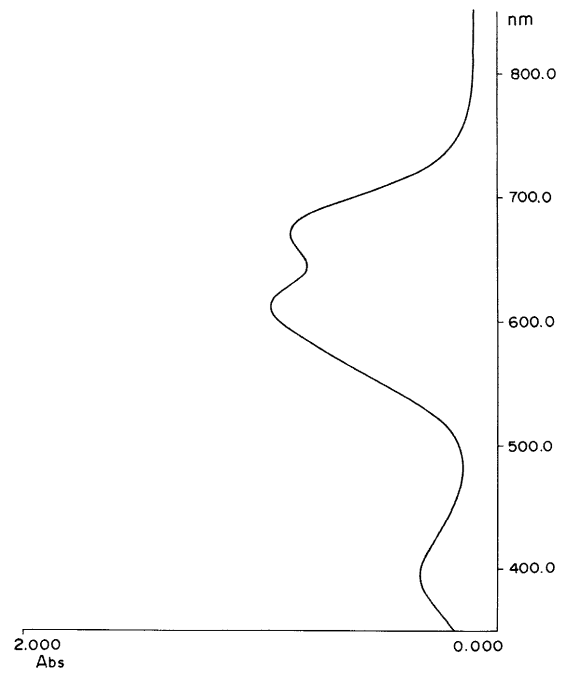
【図 1 5】



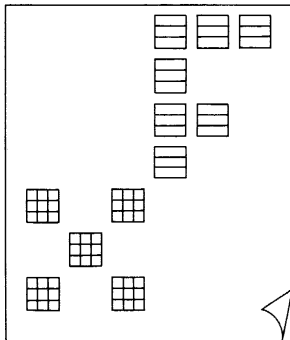
【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 8】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 辰浦 智  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 坪 英一  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 夫 龍淳  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

審査官 日比野 隆治

- (56)参考文献 特開平08-262727 (JP, A)  
特開平02-175897 (JP, A)  
特開平08-286032 (JP, A)  
特開平04-135306 (JP, A)  
特開平07-005320 (JP, A)  
特開昭60-184696 (JP, A)  
特開昭59-049967 (JP, A)  
特開昭60-023051 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C25D 13/00  
C25D 13/04  
C25D 13/10  
G02B 5/20