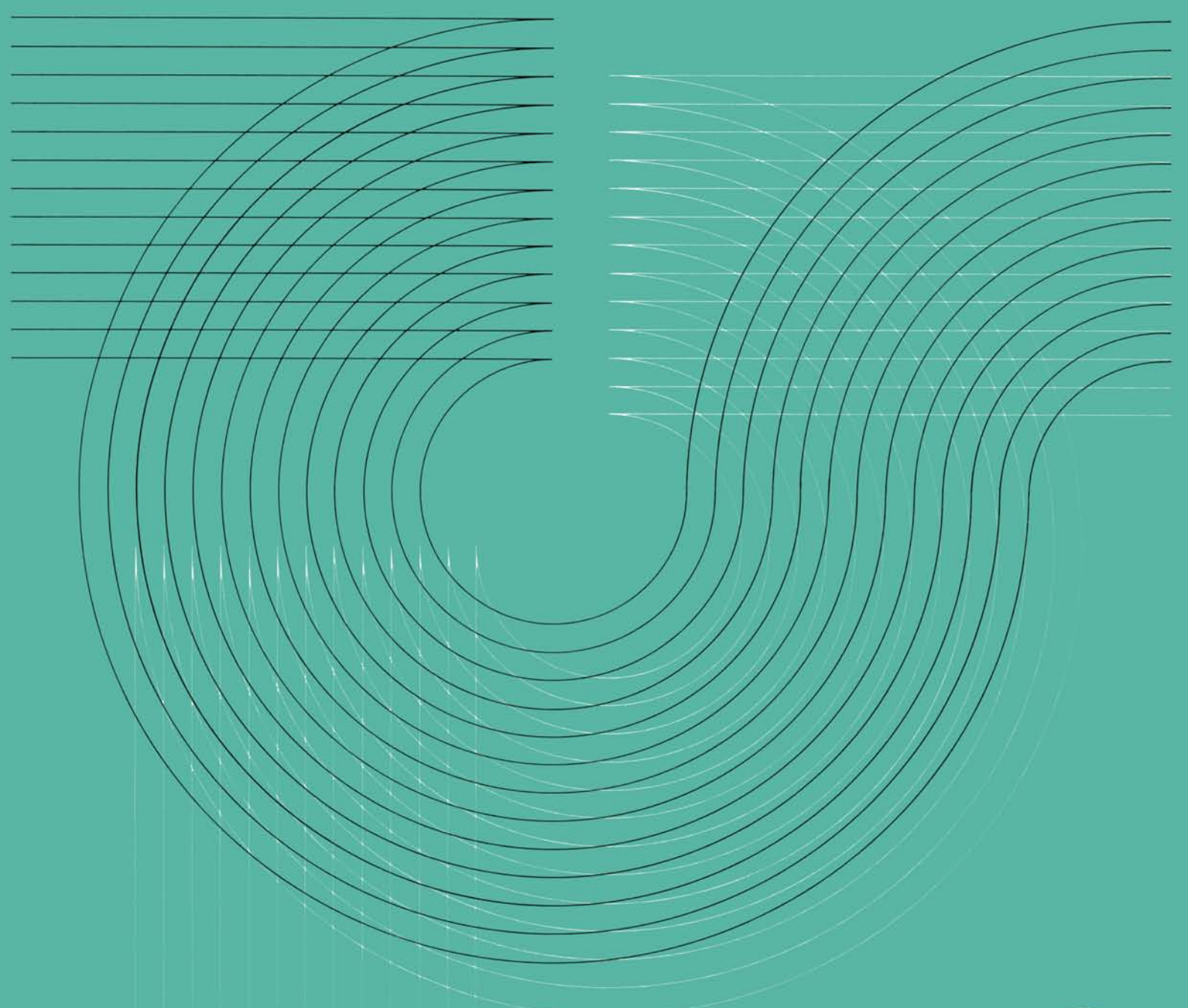


# RICOH TECHNICAL REPORT



# RICOH TECHNICAL REPORT

NO.3, 1980

## ●目次●

巻頭言	Originalityについて考える.....三川 礼	1
技術論文	新・有機光導電体材料の開発.....風見 武夫	4
	コバルト(III)錯体の配位子放出における連鎖反応機構.....山室 哲	12
	デジタル画像処理による高画質画像の再生.....江尻 公一	25
	線走査用集束性光伝送体アレイの最適条件の設定と CRT走査記録への応用.....井口 敏之	32
	ジアゾ乾式複写プロセスにおけるアンモニアの リサイクリングシステム.....松井 猛・渡辺 秀夫・高橋 典久	40
製品技術解説	オフィスコンピュータ・RICOH 2000シリーズ.....金井 莞爾・中村ハルカ	52
	コンピュータ水道メータ・リコーRCM.....阿部 剛・岩田 征一・水田 利昭	59
	一眼レフカメラ・リコーXR-2S.....堀米 博文	63
工業所有権紹介.....		69
著者紹介.....		72

## ●CONTENTS●

PREFACE	Background of originality .....	Hiroshi Mikawa	1
TECHNICAL PAPERS	Development of new organic photoconductors Materials.....	Takeo Kazami	4
	The mechanism of a chain reaction on ligand-release of Co(III) complexes.....	Tetsu Yamamuro	12
	High-quality Image Restoration dy Digital Image processing Technique.....	Kôichi Ejiri	25
	Optimum Conditions of Gradient Index Fibers Array for line scanning and its application to CRT printers .....	Toshiyuki Inokuchi	32
	Recycling System of Ammonia at Diazo-dry developing Process .....	Takeshi Matsui Hideo Watanabe Michihisa Takahashi	40
PRODUCTS EXPLANATION	Office Computer・RICOH2000 series.....	Kanji Kanai Haruka Nakamura	52
	Computer Water Meter・RICOH RCM .....	Takeshi Abe Seiichi Iwata Toshiaki Mizuta	59
	Single-lens Reflex Camera RICOH XR-2S.....	Hirohumi Horigome	63
PATENTS .....			69
AUTHORS .....			72



## ●巻頭言

# ORIGINALITY について考える

三川 礼

大阪大学工学部応用化学科教授

専門家のことを英語でスペシャリストという。スペシャリストというのは、ある分野に特に精通している人のことであるが、その周辺分野や他分野についてどうかを意味していない——周辺がいくら高くてもよいのである。しかし、専門という言葉は専ら「ある部門を」という語感を含んでいてすきになれない。この言葉を「専門でないので」という excuse に用いるとなおさらである。

わが国は、欧米を範として科学・技術の発展を計り、日本人の均一的な質のよさによって、学術的にも経済的にも世界の先進グループの地歩を確保するに至った。しかしそれと同時に、先進国の第一線にあるわが国の科学・技術に、真に original なものの重要性が問われる時代になってきた。わが国には創造的発想が乏しいとよくいわれる。膚の色が違うという遺伝的形質によるとは考えられないし、また考えたくない。私はその原因として、science をつくった国と、それを導入して100年のわが国との、真に original なものの評価に対する姿勢の差、得られた結果に有意義な価値を見出してゆこうという意識の強さの違い、ならびに、知識や考え方の幅の広さに問題があるように思われてならない。

科学・技術をつくってきた彼等の歴史と、これからもつくってゆくのだという意識が、original なものへの敬意とそれに対する評価を高める背景につながっていることは否めない事実と思われる。わが国の技術者に内外から original なものを要求する声が高くなったのは、学問的にも工業的にも世界のペースメーカーにまで成長した事実を考えると当然のなりゆきである。好むと好まざるとにかかわらず、この傾向はますます強くなってゆくであろう。否むしろ、エネルギー問題を始めとして資源的に未曾有の困難な局面に突入しつつあるわが国が、今後とも世界に寄与してゆこうとすれば、科学・技術の面から独創的な解決を示すのが最善であろう。

社会的バックグラウンドとして、米国などでは億万長者になることは成功だという考えが強い。若い頃からのような背景の中に育つことは、やはり研究開発に当たって何か有用な応用はないかと求める意識の差をもたらしているだろう。米国の大学には、Department of Chemistry はあるが、わが国のいわゆる応用化学科に相当する Department of Applied Chemistry と称する学科は無い。いつぞや研究室を訪ねてきた Professor が応用化学科というのはどういう学科かと問いかけたほどであった。Department of Chemistry でも、研究成果が何か有用な発想に繋がらないかを考えることは潜在的に当然だということではないだろうか。このことは、大学が研究者、技術者を育てる教育の場であり、しかも研究を初めて体験する場であることを考えると、大きな相違のような気がする。

最近、学会誌における総説、展望、解説、紹介の果たす役割が重要さを増している。学問分野がますます多岐にわたり、進歩のテンポが早く、また情報量が増加したのであるから当然の結果であろう。Review もの、Advance ものなどは、特定分野は勿論、その周辺の分野を相当専門的に知るに重要であり、わが国にも優れたものが最近多くなり喜ばしい次第である。スペシャリストとして専門分野をもち、なおかつ広い裾を広げるには解説～展望の類が重要である。私は、このような総説～紹介は学会のいわば幅を広げるための成人教育だと思う。Scientific American, Physics Today など海外にはすばらしいものがある。それにひきかえわが国のそれは、

最近ずいぶんよくなってきたとはいえ、むずかしすぎたり専門外の者に対する配慮が不十分であると思う。

最近のように学問分野が細分化してくると、幅を広げるのにロコミがますます重要になってくる。特にこの場合は、自分の知りたいことを討論することになるので非常に効果的なわけである。もっとも、このためには対人処理のうまさが必要であり、多分に性格的な面もからみむずかしいところもある。自分から問いかける形をとるのであるから、積極的な姿勢にあることが必須であること勿論である。立場を変えると、話に応ずるほうの心構えとしては平易に要点を表現することが必要で、解説～紹介記事を書くときと全く同じことになる。我々日本人は一般的に対話が下手だといわれているが努力次第ではかなりよくなるものである。

学会における口答発表の場もロコミの一種と考えられよう。「Symposium on 何々」というような国際学会で、比較的狭い分野の会合であっても、スピーカーが話に適切な導入部を置いて、同じ問題を研究していない者をも引き込んでゆく巧妙な話し方をするのに接することがある。また非常にディスカッションが多い。わが国の学会では残念ながらこれが非常に少ない。話をするほうにも多少の問題があろうけれども、聞くほうの問題としては引込み思案のほか、何でも知っておこうという姿勢の差、聞くほうの幅の問題、興味の狭さなど学問的にも心理的にも分析すべき点が多い。あるとき外国の学者が子息をつれて私共の研究室を訪ねてきたので、その子に中学校を見学させたことがあったが、印象を聞くと、(1)ユニホームを着ていた（自分の国ではごくごく特殊校のみ）、(2)生徒が obedient であった（自国ではもっと教室が noisy）とのことであった。ロコミの場である 1対1 対話でも、また口答発表の学会の場についても、やっぱり学校教育に始まるその人の育った——出る釘はたたき、落ちこぼれは拾いあげるユニホーム化という教育背景も重要な要因となっているのではなからうか。このことは、真に original なものを求める立場からは問題が多いように思われる。

幅の広さに関連して専門を変える問題がある。わが国の研究者で専門を大きく変える人は、欧米に比べて極端に少なく、文字どおり専門が多い。欧米の研究者には、あつというまに分野を転向する者をしばしばみかける。この問題にも社会的背景まで立ち戻るいろいろな要因があることに気づく。個人が幅広いこともあろうし、また職を変えること——または変わること——がその人の評価につながるという社会的背景もあろう。いたずらに分野を変えることがよいとは思わないが、必要に応じて変わる積極性、または変われる幅の広さは必要なことにちがいない。研究者はとにかく研究そのものに留まりたがるものだし、また周囲もとにかく誰々は何々の専門家だというレッテルを貼りがちである。結果的に、分野を広げたり変わったりすることに非常に抵抗が大きい。このことが全面的に悪いこととは思わないが、開拓、冒険、積極というような言葉とは相反することで、original なものを求める立場からは好ましいこととは言えない。一つの道に徹することが綺麗なことだという感情が欧米に比べわが国に多いことは否めないと思われる。日本にも職人気質という言葉があるが、ある意味では、欧米の場合の科学をつくった人々の一つに徹し方は、また強烈で恐ろしいような場合があるのも事実である。ただ、この場合は往々にして狂信的なまでの没入であって、少なくとも周辺に手を伸ばすことを逃避することから一つの分野に自己を限るといような傾向は微塵も無いことは確かであり、必要を感じればまた別の方向に没入してゆく性格のものであろう。この意味で、徹底的な性格は幅を広める資質に繋がっていると思われる。

専門の分野から相当離れた分野については、何々はこうすればこうなるものだというようないわばブラック・ボックス的な理解でもよいであろうが、とにかく幅の広い裾をもったスペシャリスト、積極的な姿勢、真に original なものが評価され求められる背景が開拓的な仕事には必要のようである。

本誌の技術論文が、またその集積としての製品技術が、真に original なものに満ち、リコーの技術が多岐な学問技術分野にわたる情報産業の幅ひろい frontier となることを祈って巻頭の言葉に代えさせていただきたい。

**技術論文**

**TECHNICAL PAPERS**

# 新・有機光導電体材料の開発

Development of new organic photoconductors materials

風見武夫\*

Takeo Kazami

## 要 旨

電子写真式複写機に用いられる光導電体として、近年無機物に代わって有機物の研究が盛んである。筆者らは積層型の高感度有機光導電体を開発すべく電荷担体発生剤および電荷担体輸送剤の探索を行ない、新たに電荷担体発生効率の高いスチリルスチルベン系のアゾ顔料およびホール移動度の大きいスチリルアンソラセン系およびフェニルヒドラゾン系の移動剤を合成した。これらの化合物を用いて作成した積層感光体は可視域で高い光減衰速度を示し(480~700 nm で 100~600 V・cm<sup>2</sup>/μw・sec)、帯電に対する電位の保持能力も高く(約 70 V/μm までオーム則に従う)、十分実用化できる特性を示した。

## ABSTRACT

Recently, as the photoconductors for use with electrophotographic copying machines, a number of organic materials are being studied to substitute inorganic substances.

To develop a high sensitive double layer organic photoconductor we have carried out an extensive study on carrier generation and carrier transport materials in our laboratory.

As the result, we have succeeded in synthesizing an azo pigment of styrylstilben derivatives having a high carrier generation efficiency, and two carrier transport materials with high mobility belonging to styryl anthracene devivatives and phenyl hydrazone derivatives respectively.

Due to its high photodecay in the visible spectra range (at 480~700 nm, 100~600 v・cm<sup>2</sup>/μw・sec) and high charge acceptance (complying with the Ohmic rule up to about 70 v/μw), the double layer organic photoconductors composed of these materials proved to be ideal for the image retention device in copying machines.

## 1 はじめに

近年、電子写真式複写機の感光体として、Se, ZnO, CdS 等の無機光導電体に代わる、有機物を用いたいわゆる有機光導電体の開発が広く行なわれている。この理由としては、感光体製造が容易である、感光波長の選択の可能性が広い、感光体の形状がいろいろとれる、取り扱いが容易、資源上入手が容易、などがあり、今後ますますこの傾向は強まるものと予測される。

有機光導電体は次の三種に分類して考えることができる。

- (1) 光導電性化合物および染料等の増感剤からなる感光体
- (2) 電荷移動錯体型光導電性化合物からなる感光体

- (3) 電荷体発生層と電荷担体輸送層とからなる機能分離型感光体

これらのうち(1)の感光体は高感度にすることができず、複写機内で多数回繰り返して使う静電気の蓄像体としては不適當である。また(2)の感光体は、PVK/TNFの電荷移動錯体<sup>1),2)</sup>が実用化されているが、最近、TNFをはじめとする強い電子受容性を示す物質の、人体に対する安全性に疑いが持たれたため、当社では開発もストップしている。(3)に属する感光体は、1953年のParisのSe-Te/Se積層感光体<sup>3)</sup>に端を発し、無機物と有機物および有機物と有機物の多数の組み合わせが試みられている。現在市販されているこの分類の感光体としては、パナ感光体<sup>4)</sup>、Kalle積層感光体<sup>5)</sup>、IBM(III)用感光体<sup>6)</sup>、Kodak感光体<sup>7)</sup>がある。これらのうち前三者は図1(a)に示す如き電荷担体発生層(Carrier Generation Layer:以下CGLとする)と電荷担体輸送層(Carrier Transport Layer:以下CTLとする)との二層からなる積層

★技術本部 材料技術部  
Materials Technology Department, Technical Division

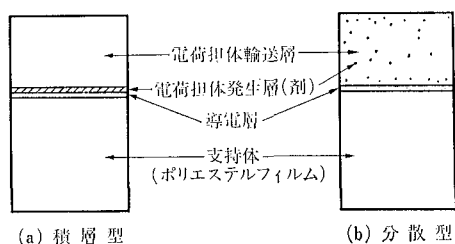


図1 機能分離型感光体

型であるが、Kodak社の感光体は図1(b)の如きCTL中にCGLとして機能する粒子を分散させた分散型である。

積層感光体は、CGL、CTLを機能面から別個に考えやすく、材料検討の幅も広がることから今後の有機光導電体開発の主流となると予測され、特性上からも無機光導電体をしのぐものが開発される可能性が大きい。

筆者らは各種のCGL、CTL用材料を合成し、積層型感光体の開発を行ってきたが、白色光に対し、Se以上の感度を示す感光体を完成したので以下に報告する。

## 2 電荷担体発生剤および電荷担体輸送剤の合成

### 2-1 電荷担体発生剤の合成

CGLに用いる電荷担体発生剤は、可視部に吸収を有

する顔料が用いられる。顔料の化学的構造と光導電性との関連はまだ明確には求められていない。しかし、筆者らは多数の顔料を合成し、その光導電性を調べた結果から、理論的に取り扱えるまで整理はされていないが、光励起されやすいある長さのπ電子共役系と、結晶状態において、最適な間隔で重なるための分子の型とが必要であるという傾向を得たので、(I)で示される化合物を合成した。

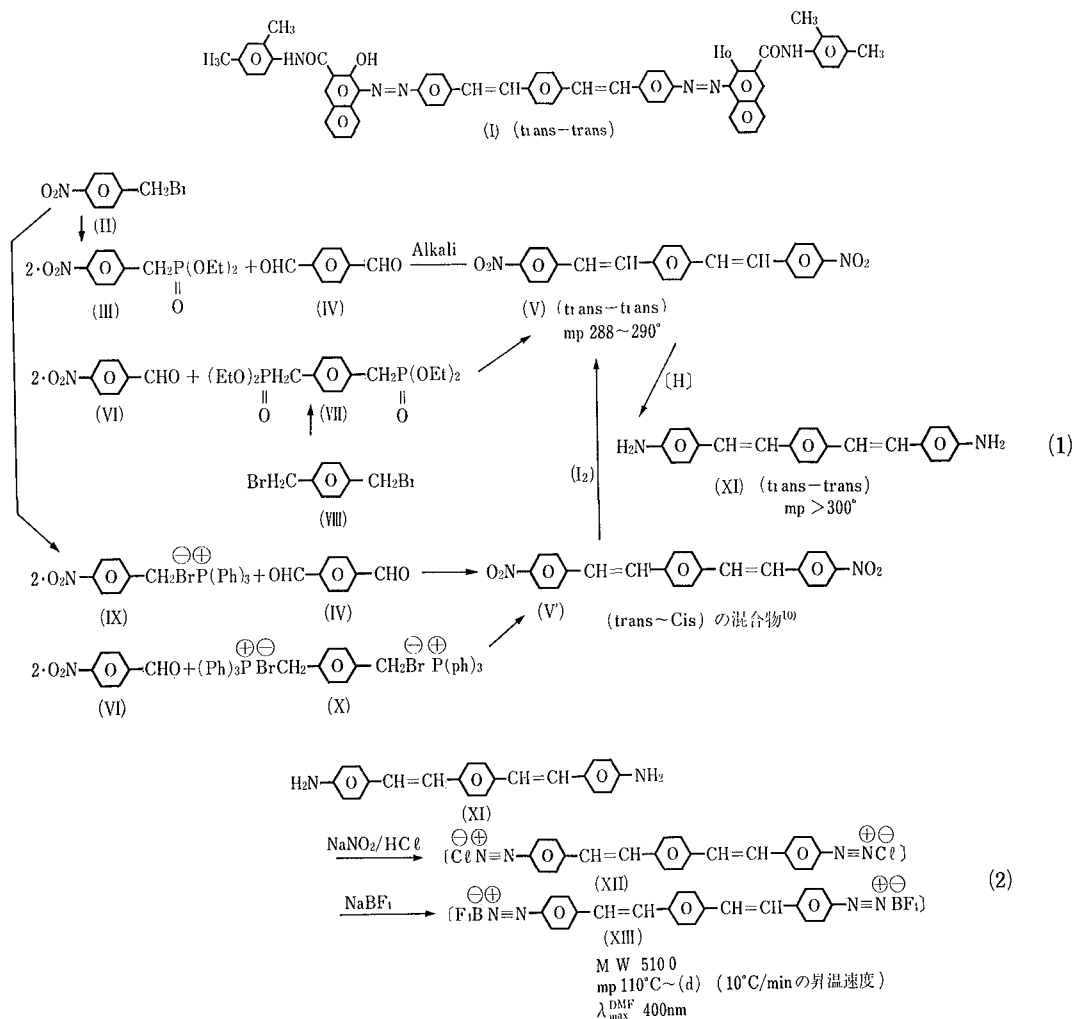
以下に合成法を示す。

#### 2-1-1 1,4-ジ(4-アミノチリル)ベンゼン(XI)の合成

ここでは詳細については省略するが、Wittig反応<sup>8)</sup>または、変法Wittig反応<sup>9)</sup>により(1)式の如く合成される。

#### 2-1-2 1,4-ジスチリルベンゼン-4',4''-ビスジアゾニウムビステトラフルオロボレート(XIII)の合成

(2)式に示す如く、1,4-ジ(4-アミノチリル)ベンゼンを亜硝酸ソーダ/塩酸により、水溶液中でジアゾ化し、ついで塩交換して、テトラフルオロボレートとして結晶状態で濾別する。これは、次工程の顔料合成を有機溶剤中で行なうために、有機溶剤可溶性の塩にしておくものである。



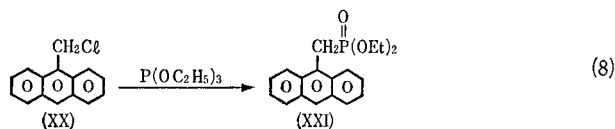






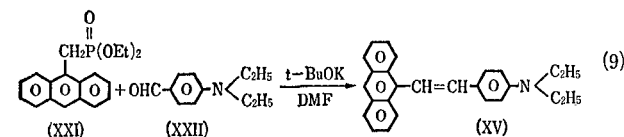
々に加熱し、還流する。反応終了後ジオキサンおよび未反応の塩化チオニルを減圧下留去し、残渣をシクロヘキサンから再結晶する。〔淡黄色針状結晶，融点 141.5～20°C，収率 81%（精製）〕

#### 2-2-1-4 9-アンスリルメチルジエチルホスホネート (XXI) の合成

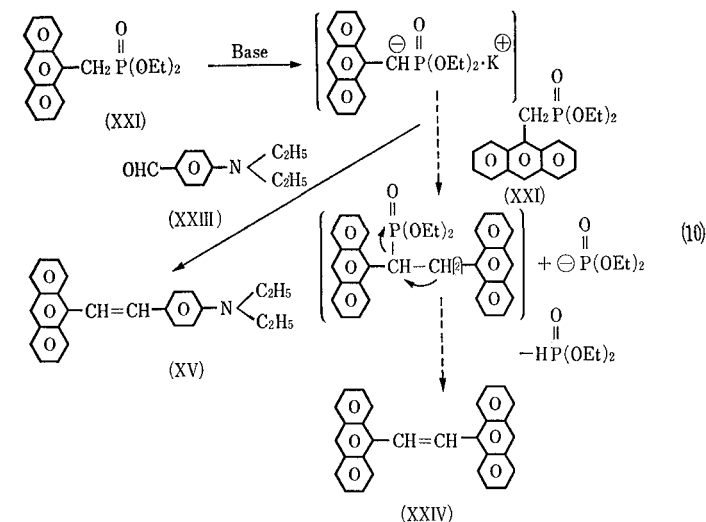


(XX) および亜りん酸トリエチルを混合し、かきまぜながら徐々に加熱する。約 120°C で反応生成物であるクロルエタンが激しく発生するので、十分にかきまぜると共に温度を上げすぎないように 120～130°C に保つ。クロルエタンが発生しなくなったら反応温度を 140°C まで上げて反応を完結させる。放冷後結晶を濾別乾燥し、*n*-ヘキサン—ベンゼン混合溶媒から再結晶する。〔淡黄色針状結晶（けい光あり），融点 103.0～4.5°C，収率 61%（精製）〕

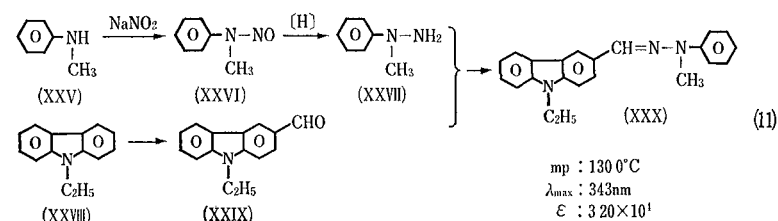
#### 2-2-1-5 9-(4-ジエチルアミノスチリル) アンスラセン (XV) の合成



水浴上 DMF 中に *t*-ブトキシカリを分散し、はげしくかきまぜながら (XXI) と (XXII) の混合 DMF 溶液を滴下する。反応温度は 40°C をこえないように注意し、



全量加え終わった後、さらに反応をつづける。反応終了時には黄橙色針状結晶が析出してくる。反応終了後、酢酸を加えて pH を 5～6 としたのちメチルアルコールで希釈して室温で放置する。結晶を濾別乾燥し、酢酸エチルから再結晶して黄橙色板状結晶



を得る。〔融点 133.5～4.5°C，収率 83%（精製）〕

この反応時に副反応として (10) 式の如く、ビスアンスリルエチレン (XXIV) の生成がみられるので、*t*-ブトキシカリと (XXI) とからまずカルボアニオンを形成させ、次いでアルデヒドを反応させる方法は用いることができない。ビスアンスリルエチレン (XXIV) は難溶性で感光体形成時に、CTL に用いる結着用樹脂に溶けず感光体特性を劣化させる。

得られた (XV) の紫外可視スペクトルおよび赤外吸収スペクトルを図 12, 13 に示す。

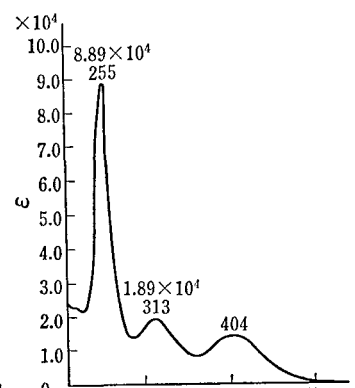


図 12 (XV) の紫外・可視吸収スペクトル

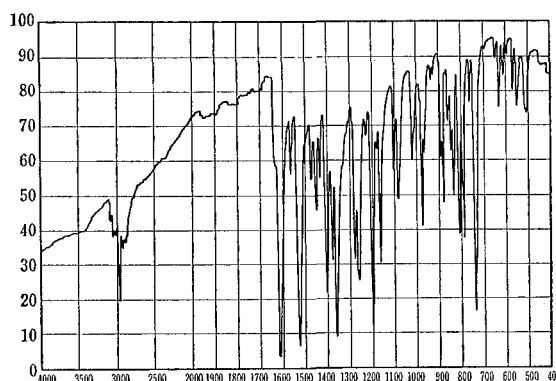


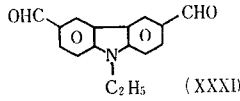
図 13 (XV) の赤外線吸収スペクトル

#### 2-2-2 N-メチル-N-フェニルヒドラゾノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール (XXX) の合成

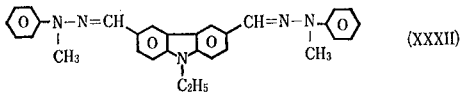
この合成は、ヒドラジン (XXVII) とアルデヒド (XXIX) との脱水によるヒドラゾンの合成反応であり、アルコール中酸触媒を用いて、きわめて容易に合成できる。(11)式に合成ルートの

概略を示す。

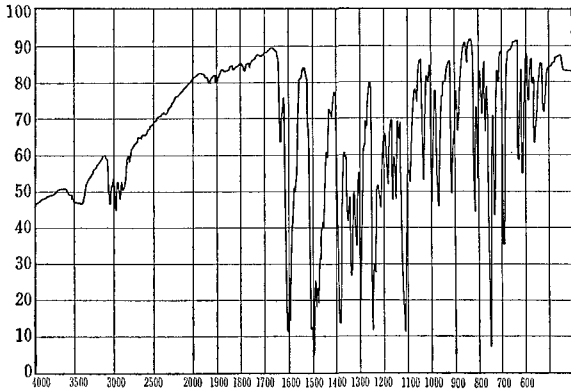
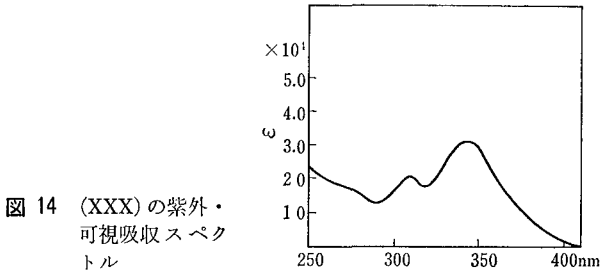
ここで、カルバゾールのホルミル化の際に、ジホルミル体 (XXXI)、



が混入すると縮合反応時に (XXXII) が生成し、この化合物は感光体作成時樹脂に対する溶解性が悪く感光体特性を劣化させるので、十分除いておかなければならない。

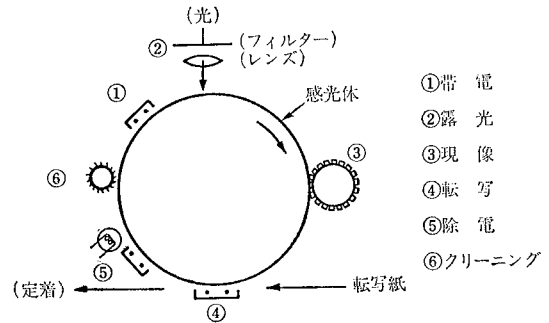
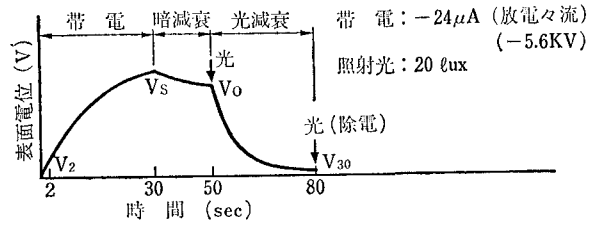
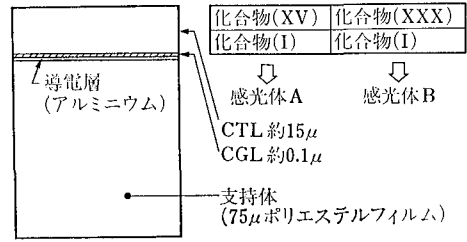


得られたヒドラゾン (XXX) の紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトルを図 14, 15 に示す。



### 3 感光体の特性

上記の合成化合物を用いて図 16 の如き積層感光体を



作成した。CGL, CTL は電荷担体発生剤あるいは電荷担体輸送剤を結着剤と共に塗布した層である。

この感光体を川口電機製静電複写紙試験装置 SP-428 を用いて表面電位変化を測定すると図 17 のカーブを示し、表 1 の結果が得られる。

この感光体を図 18 の如く複写機の静電潜像の蓄像体として用いる際の基本特性のうち最も重要な帯電と感度についての測定結果を以下に述べる。

#### 3-1 帯電

電子写真プロセスでは、コロナ放電により感光体全面を帯電し、ついで画像露光を行ない、露光部の感光体表面電位を中和してから表面の電位差を着色粉体で顕像化

表 1 A, B感光体の特性

感光体	表面電位 (volt)				感度 (lux·sec)		
	帯電立上り $V_2$ (2秒後の電位)	飽和電位 $V_s$ (30秒後の電位)	光照射開始時の電位 $V_0$	残留電位 $V_{30}$ (露光30秒後の電位)	$V_0/2$ になるまでの露光量 $E_{1/2}$	$V_0/5$ になるまでの露光量 $E_{1/5}$	$V_0/10$ になるまでの露光量 $E_{1/10}$
A (CTL 11.5 $\mu$ )	-660	-1120	-970	-4	2.8	5.6	7.1
B (CTL 11.7 $\mu$ )	-495	-1087	-1008	0	2.2	3.6	4.4

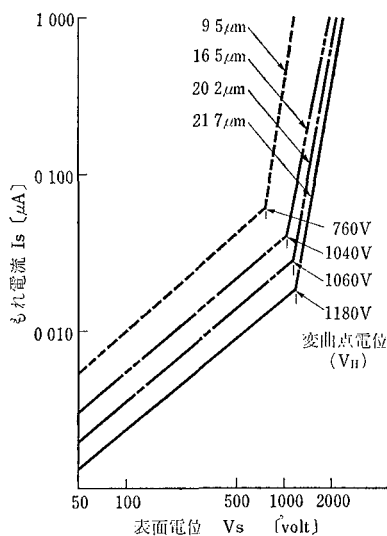


図 19 電圧 (Vs) — 電流 (Is) 特性の感光体膜厚依存性

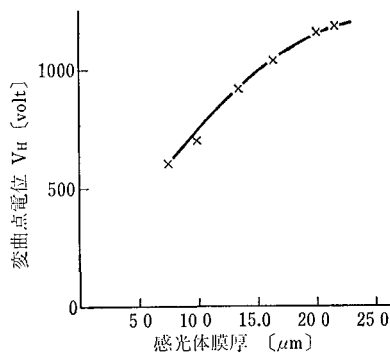


図 20 オーム則をはずれる変曲点電位 (VH) の感光体膜厚依存性

する。そのため、帯電し易いことが感光体の基本特性として要求される。

感光体に帯電を行なうとモレ電流が観測されるが、その際、一般の絶縁体の電圧 (V) — 電流 (I) 特性と同様に低電界においてはオーム則に従い(線形域)、高電界になるとオーム則に従わなくなり(非線形域)、電圧と電流の関係を対数グラフで示すと、その間に明瞭な変曲点 (VH) を示す。この変曲点 (VH) は膜厚依存性があり、CTL が輸送剤/結着樹脂 (ポリカーボネート) = 9/10 の場合、A, B 感光体ともほとんど同じ値を示す。図 19, 20 には B についての測定結果を与えてある。

感光体が放電破壊を起こす電圧は、変曲点よりもさらに高電界においてであるが、画像形成過程を繰り返す複写機用感光体としては変曲点電位 (VH) 以下で帯電を行なうことが望ましく、例えば表面電位を -800V に帯電しようとする場合には、感光体の膜厚は 11 μm 以上にすべきである。

### 3-2 感 度

感度は感光体にとって最も重要な特性の一つであるが、

積層感光体の場合の感度は、露光光子数により感光体表面の電荷が何個中和されるかで示されるため、光が CGL に到達する量、CGL でキャリアが発生する効率、CGL から CTL へキャリアが注入される効率および CTL 中でキャリアが移動し表面電荷を中和する効率の総合結果として求められる。今回合成した輸送剤のホール移動度は PVCz より 1 桁大きいので、感光体の感度はこのうち前 3 項の和で決まる。

図 21 に A, B 感光体の分光感度を示す。感光体 A では 500 nm 以下で感度が落ちているが、これは図 12 の電荷担体輸送剤の吸収曲線からみて、CTL が光を吸収してしまい、CGL でのキャリア発生量が低下するためである。460 nm 以上で吸収を示さない CTL を用いた感光体 B の場合に、感光体の実効的量子効率  $\eta'$  として表面電荷の中和の効率を CGL 単独および CTL/CGL 積層について求めた結果を図 22 に示す。

ここで実効的量子効率  $\eta'$  は次式から求めた値である。

$$\eta' = \frac{\text{中和された表面の電荷の数 (個/cm}^2\text{)}}{\text{吸収光子数 (個/cm}^2\text{)}} \\ = \frac{N}{n_0} = \frac{\Delta Q/e}{n_0} = \frac{C \cdot \Delta V / \Delta t / e}{n_0} = \frac{C \cdot \Delta V}{n_0 e \Delta t} \dots \dots \dots (12)$$

N : 光照射により生成したキャリアのうち表面まで到達した数 (個/cm<sup>2</sup>·sec)

n<sub>0</sub> : 吸収光の光子数 (個/cm<sup>2</sup>·sec)

ΔQ : 光照射による中和電荷量 (クーロン/cm<sup>2</sup>·sec)

C : 静電容量 (F/cm<sup>2</sup>)

ΔV : 光照射による減衰表面電位 (V)

ここで、

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S / d \dots \dots \dots (13)$$

ただし  $\epsilon_0$  : 真空の誘電率 (8.854 × 10<sup>-4</sup> F/cm)

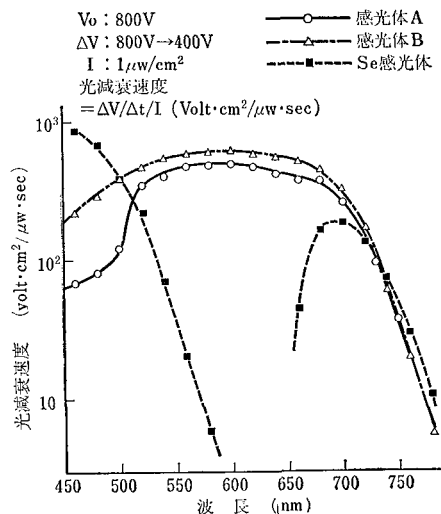


図 21 感光体の分光感度

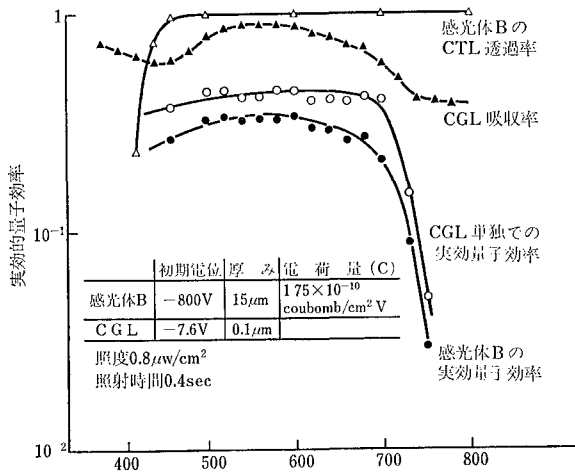


図 22 感光体BおよびそのCGL 実効的量子効率

$\epsilon_r$  : CGL または感光体の比誘電率

S : 光照射部面積 (cm<sup>2</sup>)

d : CGL または感光体の膜厚 (cm)

で, 0.1  $\mu$ m の CGL の  $C = 7.5 \times 10^{-8}$

クーロン/cm<sup>2</sup> · V

15  $\mu$ w の CTL の  $C = 1.7 \times 10^{-10}$

クーロン/cm<sup>2</sup> · V

と求められている。

また (12) 式の  $n_0$  は (13) 式で計算される。

$$n_0 = \frac{(1-R) \cdot E_e \cdot S}{(\lambda_0/\lambda) \times 1.6 \times 10^{-19}} \dots \dots \dots (13)$$

ただし  $E_e$  : 照度 (W/cm<sup>2</sup>)

R : 反射率/100

$\lambda$  : 照射光波長 (nm)

$\lambda_0$  : 1eV の波長 : 1240 nm

(1eV =  $1.6 \times 10^{-19}$  joule)

図 22 の結果から, 今回の感光体の CGL は電子写真的な実効的量子効率として可視域で約 0.4 前後を示し, 積層感光体にした場合にはそのおおよそ 8 割が表面電荷の中和に役立っていることがわかった。

## 4 おわりに

電荷担体発生剤および電荷担体輸送剤の化学構造と, 感光体の帯電あるいは感度との関連を求めることは, 合成を担当する筆者らの部門としては最も興味あるテーマである。実用的な感光体を考えた場合には, 例えば感度にしてもその電界依存性が, さらに重要な特性になってくるが, 筆者らはすでに感光体の諸特性と化学構造との間にある程度の相関がある結果を得ているので, 次の機会に発表したいと考えている。

おわりに, 本研究の初期に 6 グループを指導していただいた技術本部の方々, また化合物の分析を担当された分析技術センターの諸氏に深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 特公昭 50-10496 (IBM)
- 2) R. M. Schafert, IBM Res. Develop., 15, 75 (1971)
- 3) U. S. Patent 2,803,541 (Haloide Company)
- 4) 林美樹, 写真工業 8, 97 (1972)
- 5) E. G. Schlosser, Appl. Photog. Eng. 4, 3, 118 (1978)
- 6) P. J. Melz, R. B. Champ, L. S. Chang, C. Chiou, G. S. Keller, L. C. Liclian, R. R. Neiman, M. D. Schattuck, W. J. Weiche, Photog. Sci. Eng., 21, 73 (1977)
- 7) R. Borsenberger, A. Chowdry, W. Dalmage, D. Hoestery, W. Light, S. Marino, W. Mey, C. Smith, C. Salzberg, W. Staudenmeyer, 3rd International Conference on Electrophotography SPSE Washington D. C., 1977, 31.
- 8) G. Wittig, G. Geissler, Ann. 580, 44 (1953)  
G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber., 87, 1318 (1954)  
U. Schöllkopf, Angew. Chem., 71, 260 (1959)
- 9) L. Horner, H. Hoffmann, H. Whippel, G. Klabre, Chem. Ber., 92, 2499 (1959)  
W. S. Wordsworth, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 83, 1733 (1961)
- 10) R. Ketcham, D. Jambotkar, L. Martinelli, J. Org. Chem., 27, 4666 (1962)
- 11) E. Campaigne, W. L. Archer, J. Am. Chem. Soc., 75, 989 (1953)

# コバルト(III)錯体の配位子放出における連鎖反応

The mechanism of a chain reaction on ligand-release of Co(III) complexes

山室 哲<sup>\*</sup>  
Tetsu Yamamuro

## 要 旨

最近コバルト(III)アンミン錯体を利用した高感度な記録部材が開発され注目されている。しかし、そのアンモニア放出における連鎖反応機構はほとんど明らかにされていない。

本報告は、ヘキサアンミンコバルト(III)塩化物/p-ベンゾキノン/1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールのエタノール/水(≈1:1)混合溶液において、コバルト(III)アンミン錯体のアンモニア放出における連鎖反応に関する機構について定量的に検討したものであり、次のような結論を得た。

- (1) コバルト(III)アンミン錯体は、増殖型の連鎖反応によってアンモニアを放出する。
- (2) その反応の中には、p-ベンゾキノンの可逆的酸化還元サイクルと1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールの促進効果とを含んでいる。

## ABSTRACT

Recently, highly photosensitive imaging material based on cobalt(III) ammine complexes are attracting attention. The mechanism of a chain reaction on ammonia-release of cobalt(III) ammine complexes is, however, still unknown.

This paper describes the quantitative study on the mechanism of the chain reaction decomposing cobalt(III) ammine complex in the ethanol aqueous solution containing hexaammine cobalt(III) chloride/p-benzoquinone/1-(2-pyridylazo)-2-naphthol.

As the result of the study the following conclusion was obtained:

- (1) Cobalt(III) ammine complex releases ammonia by the mechanism of a breeding-style chain reaction.
- (2) The reaction includes both the reversible oxidation-reduction cycle of p-benzoquinone and the acceleration effect by 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol.

## 1 はじめに

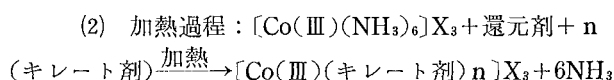
無現像非銀塩記録部材の大きな問題点は銀塩に比較して光感度が著しく低いことである。過去においてフリーラジカル法<sup>1)</sup>、あるいはフォトポリマー法<sup>2)</sup>等、いくつかの高感度感光部材<sup>3)</sup>が開発されたが、技術上あるいは実用上の問題のため特殊な用途にしか使用されていない。

最近コバルト(III)アンミン錯体を利用した感光感熱型記録部材が発表され、ジアゾに較べて $10^3$ 倍の光感度を持っていることから注目をあびている<sup>4),5)</sup>。

この基本構成材料はコバルト(III)アンミン錯体(例えば、 $[\text{Co}(\text{III})(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ )、光還元剤(光照射により還元剤に変化する材料で、例えばキノン類)および $\text{Co}^{2+}$ とキレート形成を行なうキレート剤からなり、その画像形成方式は、まず、



この後、



の2行程からなり、(2)の加熱過程でコバルト(III)アンミン錯体が連鎖的に多量の $\text{NH}_3$ を放出することが高感度化の鍵とされている。

しかしながら、その反応機構は、定性的に説明されているにすぎず、定量的に解析されていないので、確立されたものは存在していないといつてよい。

上記の反応機構を定量的に明らかにできるなら、その連鎖反応を利用した高感度な記録部材の開発など、その応用範囲は広い。

そこで本研究では、コバルト(III)アンミン錯体には $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ を、還元剤形成物質としてはp-ベンゾキノン〔以下BQと略〕を、またキレート剤としては、

<sup>\*</sup>技術本部 材料技術部  
Materials Technology Department, Technical Division

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール〔以下 PAN と略〕を用い、溶媒としてはエタノール/水(≈1:1)混合溶液を用い、キレート抽出法を主要な方法として、その系における加熱過程の反応機構の定量的解析を目的に、以下、さまざまな条件、すなわち、各還元剤種、pH 効果、BQ の濃度依存性、溶存酸素の影響、PAN の効果、温度効果などについて実験を行なったのでここに報告する。

## 2 実 験

### 2-1 試 薬

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> は、日本化学会編実験化学講座 11 の合成法および精製法によった。BQ は、試薬特級(和光純薬 K・K)を昇華法で精製して使用した。PAN は市販試薬(和光純薬 K・K)をそのまま使用した。オキシソキレート法でのオキシソは市販試薬(関東化学 K・K)をそのまま使用した。

エタノールおよびクロロホルムは試薬特級(エタノールは和光純薬 K・K、クロロホルムは和光純薬 K・K と関東化学 K・K)を使用し、水は再蒸留水を使用した。

緩衝溶液については、pH 4.01 (25°C) フタル酸標準液(関東化学 K・K)を使用し、またアルカリ性緩衝液としては Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 緩衝液および NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 緩衝液を調整して使用した。

### 2-2 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 変化率の測定方法

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の NH<sub>3</sub> 放出率は [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 変化率に対し比例的に増加すると考えられるので、その NH<sub>3</sub> 放出率の測定は Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 変化率の測定に代えて行なった。Co<sup>2+</sup> の濃度測定は①オキシソキレート法および、②PAN キレート法によった。なお、オキシソキレート法は [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-BQ の系に、また、PAN キレート法は [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-BQ-PAN の系に使用した。

#### ① オキシソキレート法：

Co<sup>2+</sup> とオキシソは、弱アルカリ性のもとでオキシソキレートを形成することが知られているので、Co<sup>2+</sup> の濃度とオキシソキレートの光学密度(λ<sub>max</sub>=420nm)とに関する検量線を作成して、目的の Co<sup>2+</sup> の濃度を測定した<sup>6)</sup>。なお抽出溶媒にはクロロホルムを使用した。

#### ② PAN キレート法：

Co<sup>2+</sup> は溶液中に PAN が存在すると、Co<sup>II</sup>(PAN)<sub>2</sub> を形成しそれは直ちに酸化されて、Co<sup>III</sup>(PAN)<sub>2</sub> となることが知られている<sup>7)</sup>。



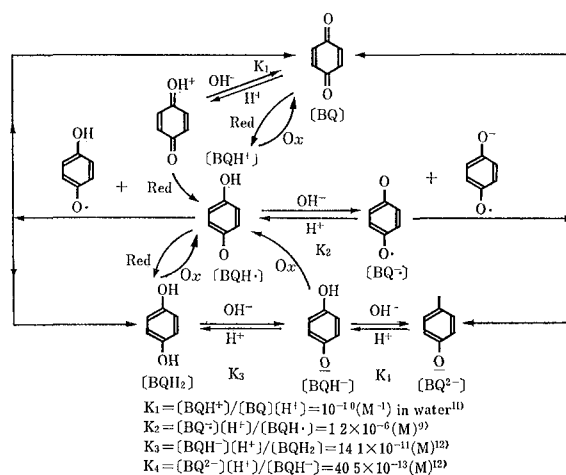
Co<sup>III</sup>(PAN)<sub>2</sub> のアルコール水溶液中に pH 4.01 (25°C) 緩衝液とクロロホルムを加え、pH 4~5 のもとで抽出した。次に Co<sup>III</sup>(PAN)<sub>2</sub> のクロロホルム抽出液の吸収スペクトルを測定し、λ<sub>max</sub> (629 nm) での吸光係数 ε<sub>max</sub> を用いて、Co<sup>III</sup>(PAN)<sub>2</sub> の濃度を定量した<sup>8)</sup>。

ε<sub>max</sub> の値決定については一定濃度の CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O に対し、各種の PAN 濃度を用いて Co<sup>III</sup>(PAN)<sub>2</sub> を形成し、CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を完全に Co<sup>III</sup>(PAN)<sub>2</sub> とする。これを、pH 4.01 (25°C) 緩衝液で pH 4~5 に調節して、一定容積のクロロホルムを注ぎ抽出したのちスペクトルを測定した。最大吸光係数として、ε<sub>max</sub>(629nm)=19,729≈19,800(M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)を得た。なお、PAN はいったんクロロホルムに溶けてしまうと、水溶液中の Co<sup>2+</sup> と混合させても全く反応は起こらない。

## 3 結 果

### 3-1 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の BQ の光生成物、ヒドロキノン (BQH<sub>2</sub>)、および、BQ による加熱 Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 反応

BQ は、その還元体種との間で、下記の酸化還元サイクルを行なう<sup>9),10),11),12)</sup>。



#### <スキーム [I]>

この中で、還元体種 BQH<sub>2</sub>, BQH<sup>•</sup>, BQH<sup>•-</sup>, BQ<sup>•-</sup> が [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> に還元すると考えられるが、これら還元体種が BQ の照射によって生じることがよく知られている<sup>13),14)</sup>。

さきに「はじめに」でも述べた、(2)の加熱過程、すなわち、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-「BQ からの還元剤」-PAN 系において、もし、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> が連鎖的に Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 反応するというものであるなら、ここから次のようなことが予想される。すなわち、

- 1) 「BQ からの還元剤」は、スキーム I で示されるような BQ ⇌ 「BQ からの還元剤」サイクルを行なうので、それは [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の熱 Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 反応に反復して使用されるであろう。そして、そのことも関連して、
- 2) もし BQ が、熱的にも還元剤に変わることができれば、それを「BQ からの還元剤」の代わりにそのまま用いたとしても、熱反応の傾向は全く同じこととなるであろう。

図 1 は、以上のことを考慮に入れて実験した結果であ

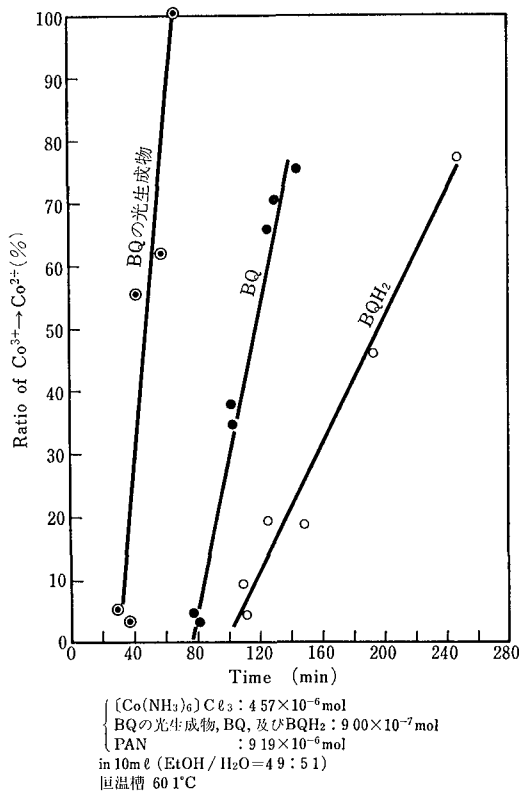


図1 BQの光生成物, BQ, BQH<sub>2</sub>を用いたときの [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>のCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>変化率の時間変化

る。ここでは、「BQからの還元剤」として、BQの光生成物とBQH<sub>2</sub>を用い、これら「BQからの還元剤」、および、BQそれぞれの濃度はいずれも [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>の20%相当量とした。この図から次のことがいえる。すなわち、この系では、

- 1) その反応は顕著な“誘導期間”と“活性剤による反応期間”とをもっている。しかも、
- 2) BQの光生成物, BQH<sub>2</sub>など「BQからの還元剤」、および、BQのいずれを用いても全く同じ傾向をもち、BQが熱的にもその還元体となることのできることを示している。
- 3) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>のCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>変化率が20%を超えることから、BQ光生成物, BQH<sub>2</sub>, および、BQのいずれもが反復してCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>反応に関与しており、BQ ⇌ 「BQの還元体種」なる酸化還元サイクルがCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>反応を連鎖的に進行させていることを示唆している。

この実験結果から、以後、「BQからの還元剤」を前もって光照射によってつくるようなことはせず、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-BQ-PANの系をそのままに、その熱反応過程の追求を行なった。

### 3-2 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>を熱的にCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>する反応活性剤

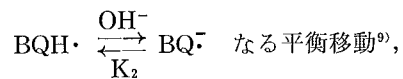
BQはその還元体種と可逆的な酸化還元サイクルを行なうが、その還元体種のどれが活性剤として作用してい

るかを確かめるための一連の実験を行なった。その結果を以下に述べる。

#### 3-2-1 強い還元剤 BQ<sup>-</sup>について

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>のCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>反応の進行にともない、NH<sub>3</sub>が放出されることは、その反応セルの口元にpH試験紙、あるいはジアゾ紙を置いて、そのガスの確認を行なった。反応の進行とともに、溶液内にNH<sub>3</sub>濃度が高まり、それはpHの上昇となって現われる。

スキーム [I] からすると、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>を熱的にCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>する還元剤種は、この実験のpH条件のもとでは、BQH<sub>2</sub>, BQH<sup>•</sup>, BQ<sup>-</sup>であると考えられる<sup>15)</sup>。この中で、BQH<sup>•</sup>、およびBQH<sub>2</sub>は溶液のpHが高まると、



$$(\text{K}_2 = [\text{BQ}^{\ominus}][\text{H}^+]/[\text{BQH}^{\bullet}] = 1.2 \times 10^{-6} \text{ M})$$

また、BQH<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{OX}}$  BQH<sup>•</sup>  $\xrightleftharpoons[\text{K}_2]{\text{OH}^-}$  BQ<sup>-</sup>なる酸化と平衡移動<sup>16), 9), 10)</sup>、とを通じて、すべてBQ<sup>-</sup>となってしまう。

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>のCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>反応の進行→溶液のpH上昇→BQ<sup>-</sup>の濃度上昇という関係からみて、BQ<sup>-</sup>こそが反応活性剤であると推定し、実際それが[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>を還元し、Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>するかどうかを調べるための実験を行なった。

BQ<sup>-</sup>はBQをアルカリ水溶液中に放置すると生じる。ここでは、pH 8.86(21°C)のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>緩衝液をつくり、その中にBQを溶かして長時間室温下に放置して安定なBQ<sup>-</sup>を生成した。BQ<sup>-</sup>の確認はE. S. R. スペクトルを測定し、文献との照合によって行なった<sup>17)</sup>。

図2は、この緩衝溶液中における[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-BQ系での、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>のCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>変化率を調べたものである。

この図は、BQ<sup>-</sup>が[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>を室温でもCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>できる“強い還元剤”であり、したがって反応活性剤である可能性の強いことを示している。

しかし、この系ではPANが存在するのでCo<sup>II</sup>(PAN)<sub>2</sub>

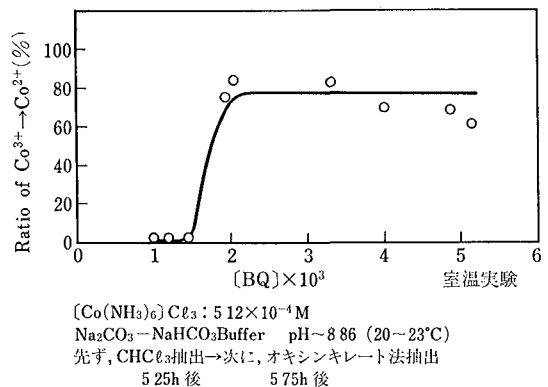


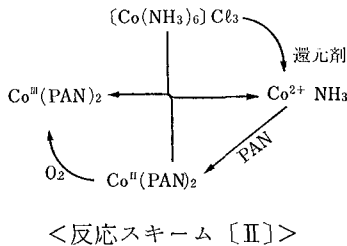
図2 アルカリ緩衝溶液中における [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>のCo<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>変化率のBQ濃度依存



も活性剤として寄与している可能性があるため、この可否を検討した。その結果を次節に述べる。

### 3-2-2 還元剤 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{PAN})_2$ の反応活性剤としての可能性について

$\text{Co}^{\text{II}}(\text{PAN})_2$  は一旦形成されると、それは  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cl}_3$  との間で酸化還元反応を行ない、以下のような反応スキーム (II) で連鎖反応が進行することが提案されていた<sup>18)</sup>。



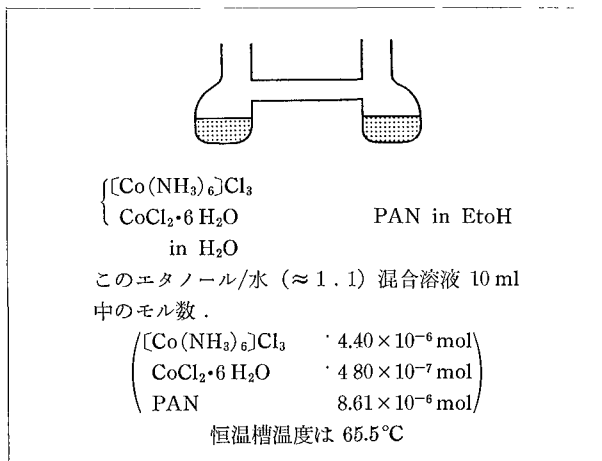
この機構が正しいとすると、一定量の  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{PAN})_2$  が存在するもとの場合は、BQ を全く必要とせずに連鎖反応が進行すると考えられる。この検討のため、以下の実験を試みた。まず表 1 に示されるサンプル濃度、および反応条件で熱反応させたところ、反応時間 6, 8, 10, 12 分に対し  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  の変化率は各々 6.82, 27.5, 60.7, 100% であり、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  の全量は約 12 分間で  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{PAN})_2$  に変化した。

表 1

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	BQ	PAN
$4.40 \times 10^{-6} \text{ mol}$	$3.10 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$8.78 \times 10^{-6} \text{ mol}$

in 10 ml EtOH-H<sub>2</sub>O (4.9 : 5.1) 混合液  
恒温槽 65.5°C

次に、表 1 において BQ のみを除き、その代わりに  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  の約 10% 相当量の濃度で使用した。混合により  $\text{Co}^{2+}$  は PAN と直ちにキレート化反応するので、まず下図のような反応セルを作成して  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3 - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in H<sub>2</sub>O の系と PAN in EtOH とを分離し 65.5°C の恒温槽中で調整液を湯浴



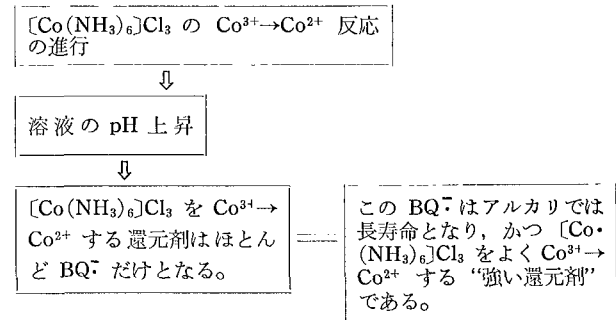
温度と平衡にした。次に反応セルを湯浴中で注意深く混合してから 12 分間反応させた。その結果生成した  $\text{Co}^{\text{III}} \cdot (\text{PAN})_2$  は、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  の初濃度に対してわずか 13% にすぎなかった。このことは、表 1 の条件の場合の結果と比較すると、スキーム [II] なる連鎖反応の可能性がないことを示唆している。

### 3-3 pH 効果

#### 3-3-1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ の $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 変化率と pH 変化

前節では、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  の熱  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応が進行するとともに、溶液内には  $\text{NH}_3$  濃度が高まりその pH が上昇するであろうということ、また、それに伴って、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  を  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  する還元剤はほとんど  $\text{BQ}^-$  だけとなってゆくであろうこと、さらには、 $\text{BQ}^-$  はアルカリのもとでは安定して存在し、しかも  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  をよく  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  する強い還元剤であることもわかった。

このことを図示すると次のようになる。



このことから、図 1 に示された反応の“誘導期間”から“活性剤による急速な反応期間”への移行は、溶液の pH が酸性からアルカリ性へと移行する時期と全く対応するであろうことが予想される。

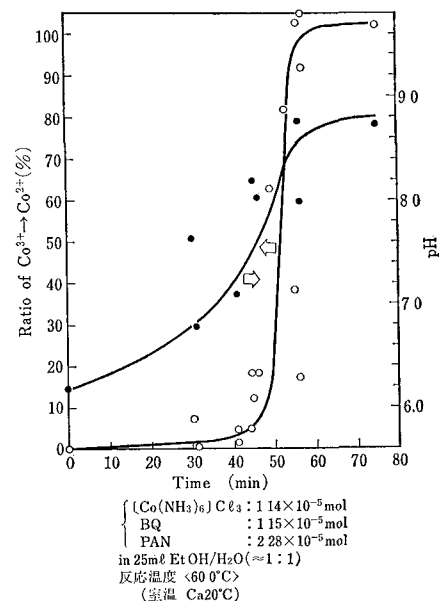


図 3  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率と溶液 pH の時間変化

このことを調べるために、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率と溶液の pH 変化とを時間に対し、同時測定した。図 3 がその結果である。これは、pH が酸性からアルカリ性へと移行してゆく時期が、反応の“誘導期間”から“活性剤による急速な反応期間”への移行期と全く対応していることをよく示している。このことから、この活性剤の正体は、“強い還元剤  $\text{BQ}^-$ ”であると推定することができる。

### 3-3-2 アルカリ条件下における $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ の熱的 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 反応

前記図 3 の結果からするなら、溶液をはじめからアルカリとしておけば誘導期間は存在せず、反応はどんどん進行するはずである。

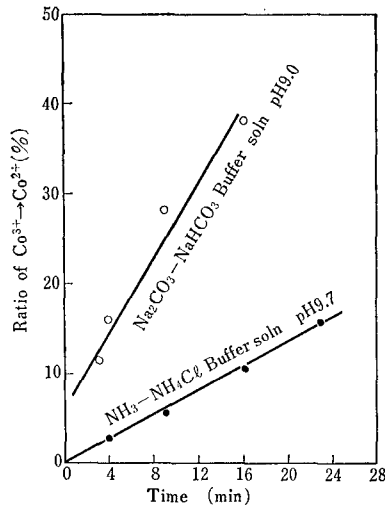


図 4 アルカリ条件下における  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率の時間変化  
 (恒温槽  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$  / 室温  $14 \sim 16^\circ\text{C}$ )  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ :  $2.30 \times 10^{-6} \text{ mol}$   
 BQ:  $4.50 \times 10^{-7} \text{ mol}$   
 PAN:  $4.59 \times 10^{-6} \text{ mol}$   
 in 5ml (EtOH/Buffer soln  $\approx 1:1$ )

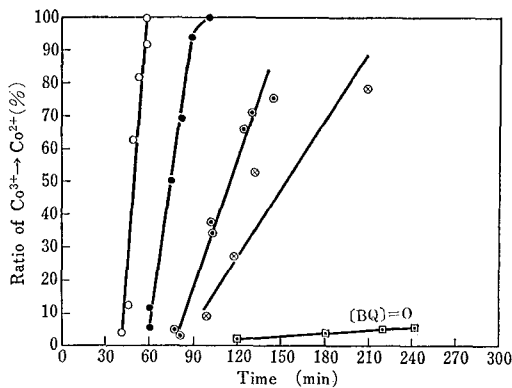


図 5  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率の時間変化における BQ の濃度依存性  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ :  $4.58 \times 10^{-6} \text{ mol}$   
 PAN:  $9.22 \times 10^{-6} \text{ mol}$   
 in 10ml EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  ( $\approx 1:1$ )  
 反応温度  $59.9^\circ\text{C}$

注: [BQ]=0 の場合のみ、縦軸を  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{PAN})_2$  (%) で示した。

そのことを調べたのが図 4 である。この結果は以上のことをよく説明している。

### 3-4 BQ の濃度依存性

3-3-2 までの結果から、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+}$  を  $\text{Co}^{2+}$  にかえる反応活性剤は  $\text{BQ}^-$  であるとされたわけだが、そのことから当然、反応全体が BQ の濃度依存性をもつものと考えられる。そこで、その濃度依存性を調べたものが、図 5 である (この図で、BQ の存在しない系:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -PAN 系については、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{PAN})_2$  への変化率で示した。)

この図からは、BQ の濃度を増加してゆくと、“誘導期間”は短縮してゆくが、同時に、活性剤による反応速度はほとんど比例的に増加していくことが明確である。活性剤による反応速度が BQ 濃度に比例的であるということは、活性剤が BQ のみから生じることを意味し、前節までの「活性剤は  $\text{BQ}^-$  である」と推定した結論を、ほぼ確定的なものとする。

### 3-5 溶存酸素の影響

還元剤種  $\text{BQH}_2$ ,  $\text{BQH}^\cdot$ ,  $\text{BQ}^-$  などは、溶存酸素に強く影響をうけることが考えられる。そのことを調べるために、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -BQ-PAN の系に  $\text{N}_2$ -bubbling をして、溶液中の酸素を  $\text{N}_2$  で除いたものと、そうでないものとの比較実験を行なった (この実験は、両者比較のため、同一条件、同一方法のもとで行なった)。

図 6 がその結果で、これからみると、溶存酸素は“誘導期間”には著しく影響して、それを大幅に延ばすが、活性剤による反応速度にはあまり大きい影響はないように思われる。

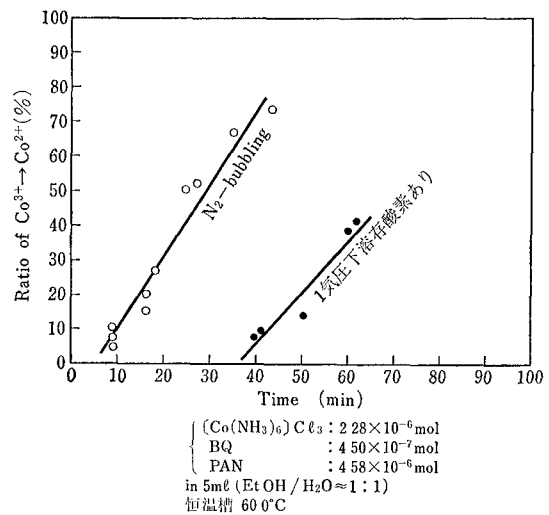


図 6  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率の時間変化における溶存酸素の影響

これは、“誘導期間”ではまだ pH が低く、還元剤種  $\text{BQH}_2$ ,  $\text{BQH}^\cdot$ ,  $\text{BQ}^-$  は溶存酸素に食われるだけだが、“活性剤による反応期間”では、pH が高く、活性剤  $\text{BQ}^-$  は溶存酸素によって食われるだけではなく  $\text{OH}^-$  によ

て BQ から生成もして、その濃度をあまりかえないためと考えられる。

### 3-6 PAN の効果

#### 3-6-1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -BQ-PAN 系における PAN の反応促進効果

系の中で PAN が果たしている役割を調べるために、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -BQ-PAN の系と、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -BQ の系とを比較した。図 7 がその結果である。

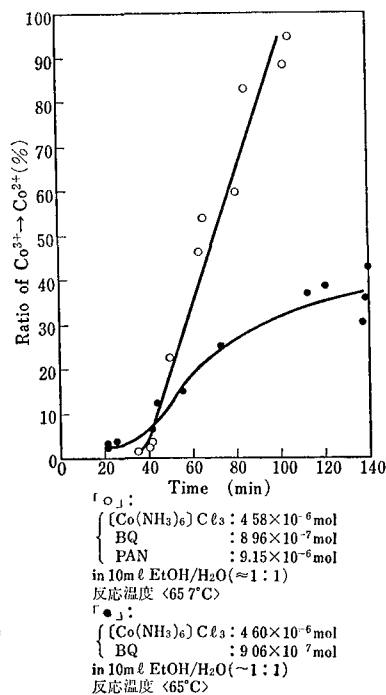


図 7  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率の時間変化における PAN の促進効果

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -BQ-PAN の系では、PAN が存在しない系と較べて、

(a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率は途中で飽和するようなことはなく、全量の 100% まで反応が進行する。

また、

(b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応速度が大きくなる。

など、ここに、PAN が促進効果の役割を果たしていることが明らかである。

ここで、この PAN が果たしている促進効果を定性的に説明するため、以下の二つ、すなわち、

- ①  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -BQ の系における飽和現象
- ② PAN の反応促進効果

についての考察を行なっておく。

①  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -BQ の系における飽和現象について

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  は還元されると  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  となるが、それは、直ちにアコ化して、 $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{NH}_3$  とを放出する。

ところ  $\text{NH}_3$  の濃度が高まってくると次のような後退

反応<sup>19)</sup>と、複核錯体形成反応<sup>20)</sup>が生じてくる。

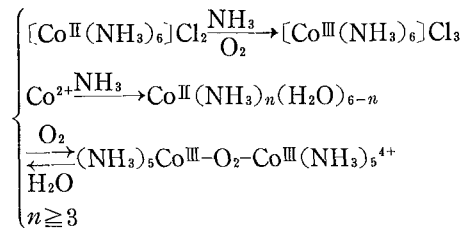


図 8 は、この系における溶存酸素と  $\text{NH}_3$  濃度との影響を調べるために、以下の 3 条件、すなわち、

(i) 溶液中に  $\text{N}_2$ -bubbling をし、溶存酸素を排除した後、 $\text{N}_2$ -bubbling を続けながら反応セルを封じ切った場合

(ii) 大気圧下の場合

(iii) エタノール/水 ( $\approx 1:1$ ) の混合溶媒の  $\text{H}_2\text{O}$  の代わりに、 $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  緩衝液を用いた場合

について実験を行なったものである。

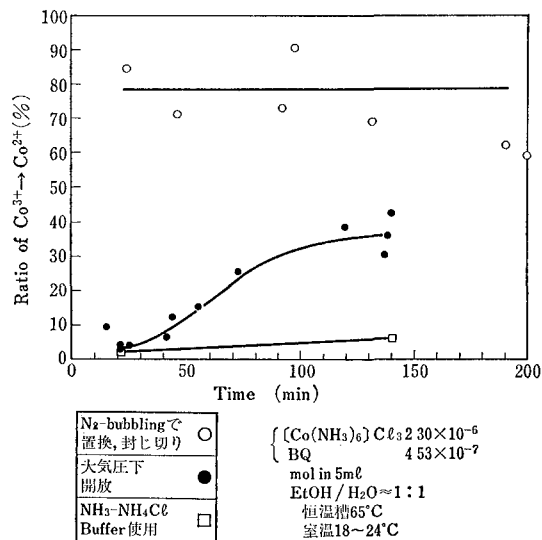


図 8  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -BQ の系における  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率の時間変化

この図からはっきりと溶存酸素と  $\text{NH}_3$  による影響をみることができる。

溶存酸素の存在しない場合は、反応は約 35% で飽和することはなく、約 80% へと増大する。同時に、“誘導期間”も大幅に短縮される。そして、濃い  $\text{NH}_3$  の存在する場合、今度は、反応は約 6% 以下にも減少しほとんど停止した。

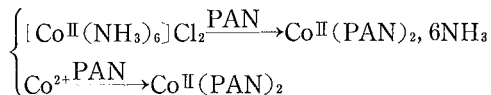
このように、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の最終  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率が、溶存酸素および  $\text{NH}_3$  のそれぞれの濃度でコントロールされているということは、その反応が上記の後退反応と複核錯体形成反応とによって抑制されているものであることを十分に示唆するものである。

それゆえ、この系における飽和現象とは、 $\text{NH}_3$  濃度の上昇とともに、それが溶存酸素と協同して上記の後退

反応と複核錯体形成反応とによる抑制効果を十分働かした結果である。

② <PAN の反応促進効果について>

PAN が存在する系では、(a) 「飽和現象は存在せず全量の 100% までも反応が進行する」が、これは次の PAN によるキレート化反応：



が、上記の後退反応、および複核錯体形成反応より速く進行するためと考えられる。

次に、(b) 「 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応速度が大きくなる」ことについては次のように説明される。すなわち、それは、上記のキレート化反応で生成した  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{PAN})_2$  が、その強い還元力故に、BQ と酸化還元反応を行って、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  を  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  する活性剤“ $\text{BQ}^-$ ”を新たに生成するためである。

こうして、PAN による促進効果は、 $\text{Co}^{2+}$  と PAN の速いキレート化反応、また、 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{PAN})_2$  と BQ の酸化還元反応の 2 つによって説明される。

3-6-2 PAN の濃度依存性

図 9 より、PAN の濃度は、その誘導期間、および、「活性剤による反応期間」のどちらにも影響していない。

これは、PAN が  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応には直接関係してないこと、また、PAN の関与する反応は極めて速く、反応全体の律速には関与してないため考えてよい。

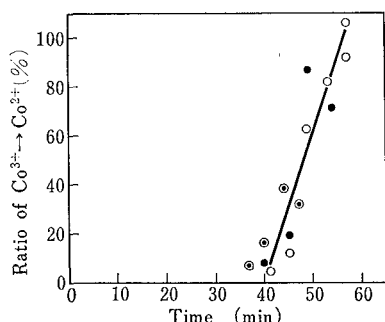


図 9  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率の時間変化における PAN の濃度依存性

$\begin{cases} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 : 4.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ \text{BQ} : 4.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ \text{in } 10 \text{ ml EtOH}/\text{H}_2\text{O} (\approx 1:1) \\ \text{反応温度 } 59.7 \sim 60^\circ\text{C} \end{cases}$   
 $[\text{PAN}] = \begin{cases} \text{○} 4.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ \text{○} 9.16 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ \text{●} 1.84 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{cases}$

3-7 温度効果

この反応の活性化エネルギーを調べると、反応の性格を判断できる。そこで、各温度における  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率を調べた (図 10)。

図からわかるように、温度が高ければ高いほど、「誘導期間」は短縮されるし、また、「活性剤  $\text{BQ}^-$  による反応」の速度も速くなる。

以上の実験結果をもとに、反応機構についての解析

を行なった。その結果を次節に述べる。

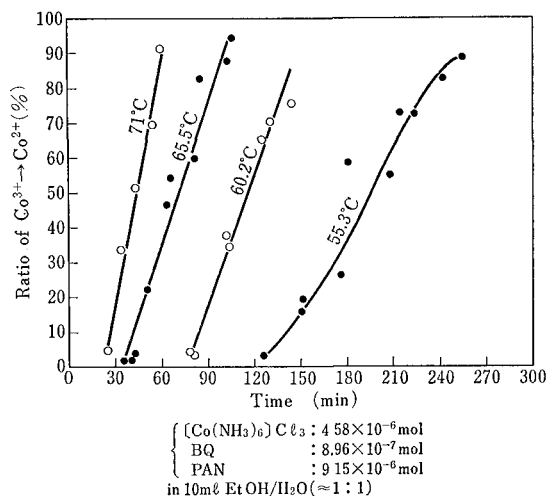


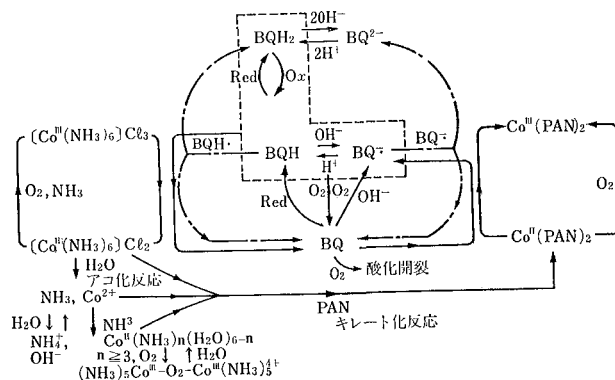
図 10  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率の時間変化における温度依存性

$\begin{cases} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 : 4.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ \text{BQ} : 8.96 \times 10^{-7} \text{ mol} \\ \text{PAN} : 9.15 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ \text{in } 10 \text{ ml EtOH}/\text{H}_2\text{O} (\approx 1:1) \end{cases}$

4 考 察

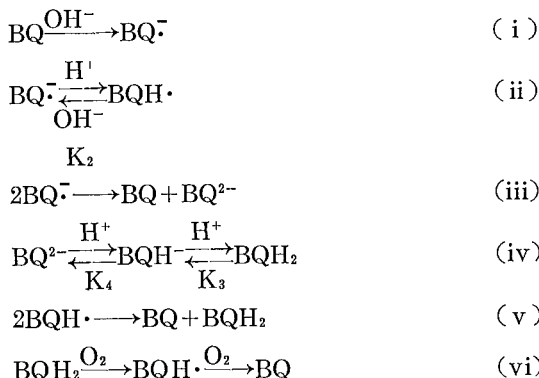
4-1  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  熱  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応の反応速度式

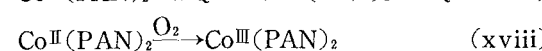
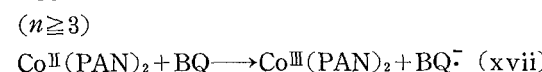
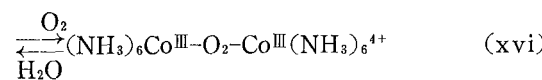
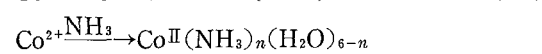
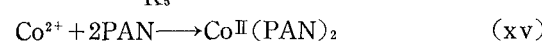
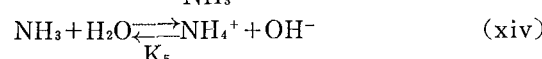
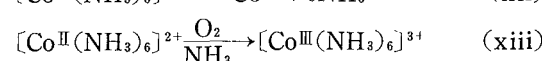
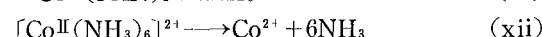
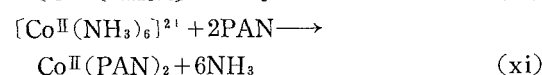
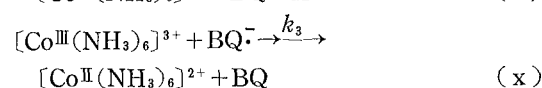
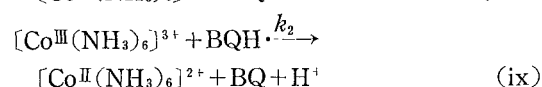
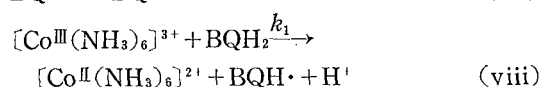
今までの結果にもとづき、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  熱的に  $\text{NH}_3$  放出反応の全容について、次のような反応スキーム [III] を提案できる。



<反応スキーム [III]>

この反応スキーム [III] から、次のような化学式による反応スキーム [IV] が書ける。





<反応スキーム [IV]>

この反応系全体において、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  は、還元剤種  $\text{BQH}_2$ ,  $\text{BQH}^{\cdot}$ ,  $\text{BQ}^{\cdot-}$  などによって  $\text{NH}_3$  放出を伴った  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応する。そして、その反応生成物として、また、これら還元剤種を産出して、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応を繰り返して連鎖反応することになる。そして、この連鎖反応は、その中に、 $\text{BQ}$  がその還元体種との間で行なう可逆的酸化還元サイクルと、また、 $\text{PAN}$  と  $\text{Co}^{2+}$  との速いキレート化、あるいは、 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{PAN})_2$  と  $\text{BQ}$  とによる酸化還元反応での  $\text{BQ}^{\cdot-}$  生成などによる  $\text{PAN}$  の反応促進効果とを特徴として含んだ連鎖反応機構である。

今までの結果から、 $\text{pH}$  の酸からアルカリへの変化は、還元剤の、 $\text{BQH}_2$ ,  $\text{BQH}^{\cdot}$ ,  $\text{BQ}^{\cdot-}$  種から、反応活性剤  $\text{BQ}^{\cdot-}$  だけへの移行、かつまた、反応の“誘導期間”から“活性剤  $\text{BQ}^{\cdot-}$  による反応期間”への移行と全く対応していることも示された。

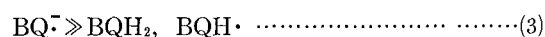
以上のことに  $\text{PNA}$  が反応全体の律速に関与しないことなども考慮に入れて、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応の反応速度式は、

$$\begin{aligned} &\text{“誘導期間”} \\ &-\frac{d[a_0-x]}{dt} = \{k_1[\text{BQH}_2] + k_2[\text{BQH}^{\cdot}] \\ &+ k_3[\text{BQ}^{\cdot-}]\} [a_0-x] \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{“活性剤による反応期間”} \\ &-\frac{d[a_0-x]}{dt} = k_3[\text{BQ}^{\cdot-}][a_0-x] \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

と書ける。ここに、 $[a_0]$ ,  $[x]$  はそれぞれ、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の初濃度、およびその  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応した濃度を表わしている。

溶液の  $\text{pH}$  がアルカリとなり、還元剤種が、 $\text{BQ}^{\cdot-}$  だけとなったとき、反応が急速に進行するということは、還元剤種の間、



という、還元力についての不等式が成立する。

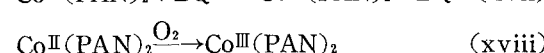
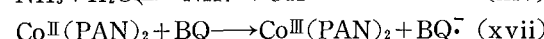
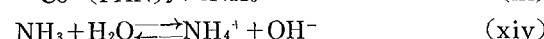
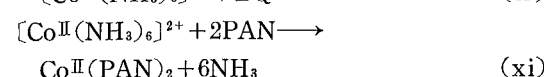
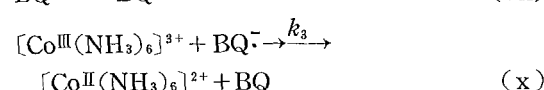
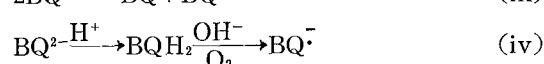
$\text{pH}$  が低い段階 ( $6.2 < \text{pH} < \text{Ca. } 7.4$ ) (図3参照) では、活性剤  $\text{BQ}^{\cdot-}$  の濃度は低く、寿命も長くない。かつ、 $\text{BQH}_2$ ,  $\text{BQH}^{\cdot}$  の還元力は弱いので、連鎖反応は極めてゆっくりと進行する。この期間を“誘導期間”という。それに対し、 $\text{pH}$  が高い段階 ( $\text{Ca. } 7.4 < \text{pH} < \text{Ca. } 8.8$ ) (図3参照) では、還元剤種は、ほとんど活性剤  $\text{BQ}^{\cdot-}$  だけとなり、その濃度も高かつ寿命も長くなって、今度は急速に反応は進行してゆく。この期間を“活性剤による反応期間”という。

図4のアルカリ Buffer 中のもとでは、誘導期間を持たなかった理由も、これで判明しよう。

#### 4-2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 熱的 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 反応における連鎖反応機構の解析——活性剤増殖型の連鎖反応機構について——

$\text{pH}$  の高い ( $\text{Ca. } 7.4 < \text{pH} < \text{Ca. } 8.8$ ) 段階では、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応は方程式(2)に従って急速に進行した。

この  $\text{pH}$  条件と、 $\text{PAN}$  の促進効果とを考慮に入れて、前節の反応スキーム [IV] を書きあらためると“活性剤による反応期間”での反応スキーム [V] は次のようになる。単純化される。



<反応スキーム [V]>

ここで、 $\text{BQ}$  は  $[\text{OH}^-]$  に対し比例的に  $[\text{BQ}^{\cdot-}]$  を産出すると仮定すると、

$$[\text{BQ}^{\cdot-}]/[\text{BQ}_0] = \alpha \cdot [\text{OH}^-]/[a_0] \dots\dots\dots(4)$$

とおける。ここに、 $[\text{BQ}_0]$  は、 $\text{BQ}$  の初濃度を表す。そして、 $\alpha$  は  $[\text{OH}^-]$  の対  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  初濃度比に対

して、 $[BQ\cdot^-]$  の対  $BQ_0$  濃度比を表わした係数である。 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  の  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応が進むと、すなわち、 $[x]$  が増加すると、それに伴い  $NH_3$  が放出されることによって、 $[OH^-]$  も増加する。すなわち、 $[OH^-] = f([x])$  の関係にある。

この関係を調べるため、図3から、 $([x]/[a_0], [OH^-]/K_w)$  を図示した(図11)。

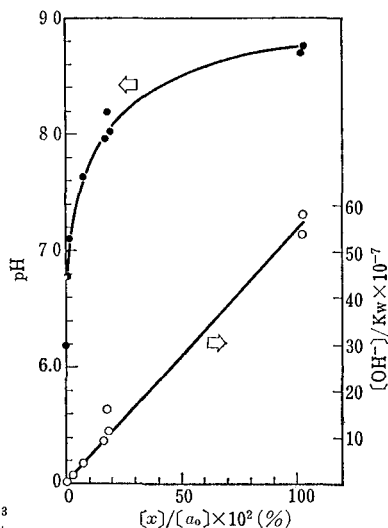


図11  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  の  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  変化率に対する溶液 pH, 及び  $[OH^-]$  (図3からのプロット)

$\left\{ \begin{array}{l} [Co(NH_3)_6]Cl_3 : 1.14 \times 10^{-5} \text{ mol} \\ BQ : 1.15 \times 10^{-5} \text{ mol} \\ PAN : 2.28 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{array} \right.$   
in 25ml EtOH/H<sub>2</sub>O (≈1:1)  
反応温度 <60°C>  
(室温 Ca. 20°C)

図から、

$$[OH^-] = \beta[x] \quad \dots\dots\dots(5)$$

と近似できる。そして、 $\beta = 1.21 \times 10^{12} K_w$  を得る。

ここに  $K_w$  は水の解離定数である。エタノール/水 (≈1:1) 混合溶液においては、水溶液中での値をそのまま使えないが、参考のため、 $K_w = 10^{-14}$  とおいて  $\beta$  を求めると、 $\beta = 1.21 \times 10^{-2}$  となり、ここに  $[OH^-]$  は、 $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応した  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  濃度のだいたい 1/100 程度であることがわかる。

上記、仮定式(4)と、実験式(5)とから次のことがいえる。

実験的には、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  の  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応した濃度  $[x]$  は、時間と共に増加する。そしてそれに伴わない、 $[OH^-]$  も  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  の  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  による  $NH_3$  放出によって、実験式(5)で、これまた時間と共に増加する。それ故、ここで仮定式(4)をおいたということは、活性剤  $[BQ\cdot^-]$  が時間と共に増加するということが、すなわち、かかる系における  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  の熱的  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応は、活性剤増殖型連鎖反応で進行するということを仮定したことにほかならない。

そのことを実証するために、以下の計算を行なった。

(4)(5)式より、

$$[BQ\cdot^-]/[BQ_0] = \gamma \cdot [x]/[a_0] \quad \dots\dots\dots(6)$$

となる。ここに、 $\gamma = \alpha\beta$  であり、それは、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  の  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  変化率に対して、 $[BQ\cdot^-]$  が  $[BQ_0]$  からどのくらいの割合で生じたかを表わす係数である。

(6) を  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  熱的  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  の反応速度式(2)に代入すると、

$$\begin{aligned} -\frac{d[a_0-x]}{dt} &= k_3 \gamma \frac{[BQ_0]}{[a_0]} [x][a_0-x] \\ &= k_{app} [x][a_0-x] \quad \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

となる。ここに、

$$k_{app} = k_3 \gamma \cdot [BQ_0]/[a_0] \quad \dots\dots\dots(8)$$

であり、それは、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  が、その「残存濃度」と  $[Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応した濃度」とによって  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応してゆくときの「見かけの速度定数」を表わしている。

(7)式の微分方程式を解くと、

$$\ln \frac{[x]}{[a_0]} \Big/ \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\} = k_{app} [a_0] (t - t_0) \quad \dots\dots\dots(9)$$

となる。ここに、 $t_0$  は  $[x]/[a_0] = 1/2$  のときの時間  $t$  であり、

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$  が急速に  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応し始めてからの半減期に相当する。この(9)式から、 $\ln \frac{[x]}{[a_0]} \Big/ \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\}$  が  $t$  に対して、直線となることが予想される。

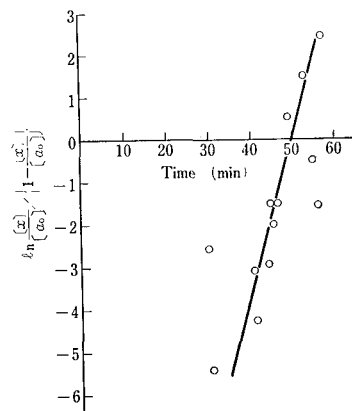


図12

$\ln \frac{[x]}{[a_0]} \Big/ \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\}$  の時間変化 (図3からのプロット)

$\ln \frac{[x]}{[a_0]} \Big/ \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\} = k_{app} [a_0] (t - t_0)$   
 $\left\{ \begin{array}{l} [Co(NH_3)_6]Cl_3 : 1.14 \times 10^{-5} \text{ mol} \\ BQ : 1.15 \times 10^{-5} \text{ mol} \\ PAN : 2.28 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{array} \right.$  in 25ml EtOH/H<sub>2</sub>O (≈1:1) 反応温度 <60°C> (室温 Ca. 20°C)

そこで、図3をプロットし直してみた(図12参照)。予想通りよい直線関係が得られ、(9)式の考察の正しさを裏づけている。

次に、(8)式からは、一定条件のもとでは、 $k_{app}[a_0]$  は、 $[BQ_0]$  に対して比例しなければならない。

実際、図5をまず  $t$  と  $\ln \frac{[x]}{[a_0]} \Big/ \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\}$  でプロットして(図13(a))、それぞれの  $[BQ_0]$  に対する  $k_{app}[a_0]$  を算出し、次に各  $[BQ_0]$  に対し、 $k_{app}[a_0]$  をプロットした(図13(b))。この図からもわかるとおり、 $k_{app}[a_0]$  は、

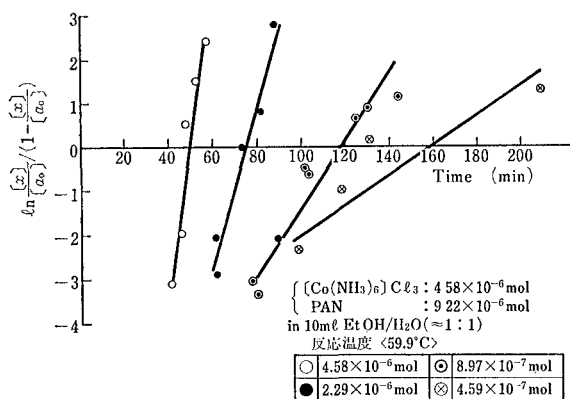


図 13(a)  $\ln \frac{[x]}{[a_0]} / \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\}$  の時間変化における BQ 濃度依存性 (図 5 からのプロット)

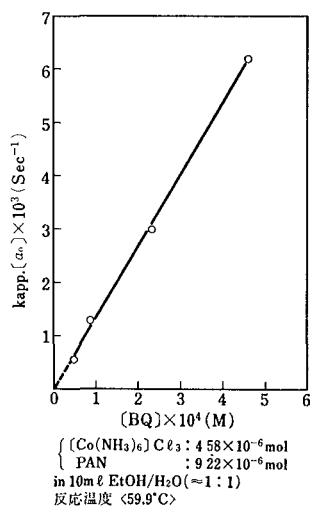


図 13(b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応の“見かけの速度定数”の BQ 濃度依存性 (図 13(a) からプロット)

$[\text{BQ}_0]$  に対し、非常にきれいな比例関係が得られた。

以上、図 12、図 13(a)(b) の全結果は、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の熱  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応が、“仮定された(4)式”と実測された(5)式とに基づき、反応速度式(2)で進行するところの、活性剤増殖型の連鎖反応機構であることの証明するものである。そして、この活性剤増殖は、はじめ仮定としておいた(4)式からもわかるとおり、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  が  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応するとき放出した  $\text{NH}_3$  による pH の増加によって誘導されたものにほかならない。

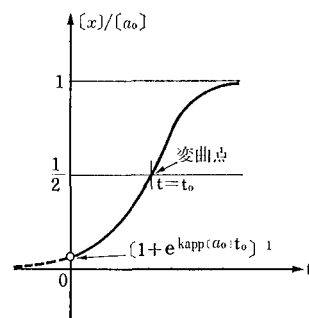
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  の反応メカニズムについて解析されたので、それに基づき、その反応の進行状況について、さらに以下 3 点を詳しくながめてみることにする。

(i)  $\langle [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  変化率の時間変化

方程式(9)式より、

$$\frac{[x]}{[a_0]} = \frac{e^{k_{app}[a_0](t-t_0)}}{1 + e^{k_{app}[a_0](t-t_0)}} \dots \dots \dots (10)$$

このをグラフは右図のようなになる。図 3 および図 10 の反応温度  $55.3^\circ\text{C}$  のデータなどは、これとよく合った形をしている。すべての他のデータは、上図のグラフの近似したものと考えられよう。



(試みに、 $t=0$  のときの  $[x]/[a_0]_{t=0} = 1 / \{ 1 + e^{k_{app}[a_0]t_0} \}$  の値を、図 13(a) から代入して求めたところ、 $4.6 \times 10^{-3}$  より小さく、1 に対しほとんど 0 であった。)

(ii)  $\langle [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の連鎖  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応の“見かけの速度定数”の変化

(10) 式より、ある  $t$  時間における、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の“見かけの分解速度定数  $k(t)$ ”は、

$$k(t) = k_{app}[x] = k_{app}[a_0] \cdot \exp[k_{app}[a_0](t-t_0)] / \{ 1 + \exp[k_{app}[a_0](t-t_0)] \}$$

と表せる。

これは、 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応速度定数  $k(t)$  が、上記のグラフそのままの形で増加してゆくことがわかる。

方程式(9)で表わされる傾き、 $k_{app}[a_0]$  は、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  が 100%  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応した瞬間における、 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応速度定数を表わしているということになる。

(iii)  $\langle [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応速度、および、 $\text{BQ}^-$  の生成速度の変化

(6) 式は、活性剤増殖型連鎖反応の内容を示す式だが、これは次のようにも書き表せる。

$$-d[a_0 - x]/dt = d[x]/dt = [a_0]/\gamma [\text{BQ}_0] \cdot d[\text{BQ}^-]/dt$$

すなわち、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の減少速度は、同時に、活性剤  $\text{BQ}^-$  の生成速度でもあることを示している。

上記、 $(t, [x]/[a_0])$  のグラフより、この速度が、 $t=t_0$  の半減期を境に増加から減少へと転じていることがわかる。すなわち、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の減少および  $\text{BQ}^-$  の生成速度は、 $t=t_0$  の半減期までは加速して増加してゆき、半減期を過ぎると、それら速度は、今度は次第に減速しながら、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の終わるまで、その連鎖  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応を進行させてゆく。

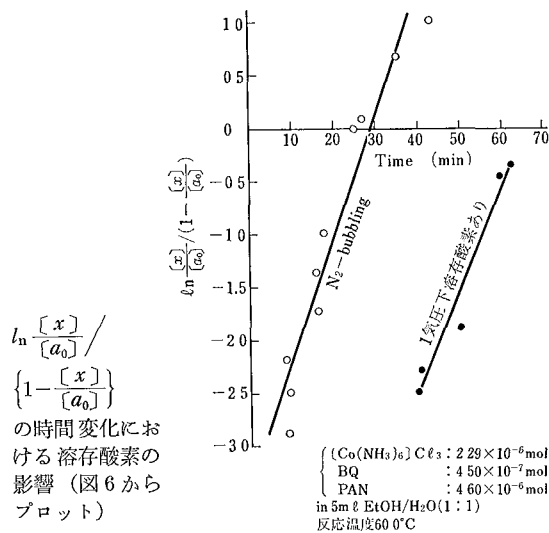
#### 4-3 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 連鎖 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 反応の解析式による溶存酸素の影響、および PAN の促進効果の考察

##### 4-3-1 溶存酸素の影響

図 14 は、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  の  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  反応に及ぼす溶存酸素の影響について調べた図 6 の結果を、方程式(9)に従ってプロットしたものである。

この図から、溶存酸素が存在する溶液と、溶存酸素を排除した溶液における  $k_{app}[a_0]$  の値を比較した。

図 14



$\ln \frac{[x]}{[a_0]} / \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\}$  の時間変化における溶存酸素の影響 (図 6 からプロット)

$k_{app}[a_0] \times 10^3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	
溶存酸素が存在する溶液	1.60
溶存酸素を排除した溶液	1.93

溶存酸素の存在する溶液における  $k_{app}[a_0]$  の値は、溶存酸素を排除した溶液の場合の約 83% と小さくなっている。

$$\begin{cases} [BQ^-]/[BQ_0] = \gamma \cdot [x]/[a_0] & (6) \\ k_{app}[a_0] = k_3 \gamma [BQ_0] & (8) \end{cases}$$

において  $k_{app}[a_0]$  の内容で、溶存酸素の影響を受けるものとして考えられるのは、 $BQ^-$  の濃度に関する  $\gamma$  だけである。 $\gamma$  とは、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  の  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  変化率に対する  $[BQ^-]$  の対  $[BQ_0]$  比を表わすので、<反応スキーム [v]> から溶存酸素によって  $\gamma$  が影響されるところを見ると、次の 2 点である。

- 1 つは、 $BQ \xrightarrow{-O_2} BQ^-$  (vii) であり、
- もう 1 つは、 $Co^{II}(PAN)_2 \xrightarrow{O_2} Co^{III}(PAN)_2$  (xviii)

である。前者は、溶存酸素が生成した  $BQ^-$  の濃度を減少させるのに対して、後者は  $Co^{II}(PAN)_2$  と  $BQ$  との酸化還元反応による  $BQ^-$  生成を妨害する。

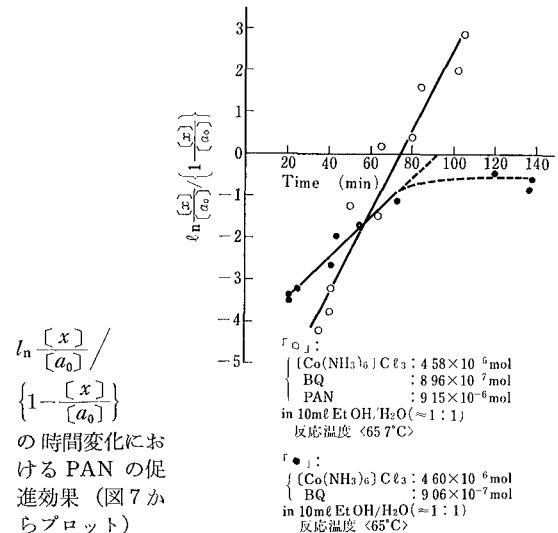
こうして、溶存酸素は以上 2 点によって  $\gamma$  の値を下げ、その結果、 $k_{app}[a_0]$  の値を低くしたものと考えられる。

それにしても、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  が  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応することによって作り出される  $BQ^-$  の量は、溶存酸素にその生成が妨害されたり (xviii)、また、直接酸化されたり (vii) することによって影響を受けるわけであるが、その程度は、だいたい 20% ほどであり、顕著とまではいえないように思われる。

#### 4-3-2 PAN による促進効果

PAN の促進効果について調べた図 7 の結果を、方程式(9)に従ってプロットしたものが図 15 である。

図 15

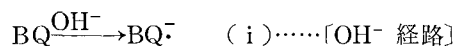


$\ln \frac{[x]}{[a_0]} / \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\}$  の時間変化における PAN の促進効果 (図 7 からプロット)

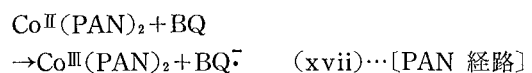
PAN の存在する系と存在しない系とでは、 $k_{app}[a_0]$  の値は大きく違っており、その値は以下に示したとおりである。

$k_{app}[a_0] \times 10^3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ -BQ-PAN の系	1.60
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ -BQ の系	0.808

溶存酸素の影響のところ考察したときのように、 $k_{app}[a_0]$  が PAN の存在する、しないによって影響を受けるのは、このときも  $\gamma$  だけであると考えられる。<反応スキーム [IV]> から、その点について調べた結果、次の点にあることがわかる。すなわち、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  が  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  反応することによって生じる  $BQ^-$  の量は、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ -BQ-PAN の系が、

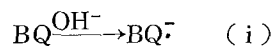


と、



との 2 つの経路を持つのに対し、

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ -BQ の系の場合、[OH<sup>-</sup> 経路]、すなわち、



だけである。

この違いが  $\gamma$  値の差となって表われ、 $k_{app}[a_0]$  の差と



なったものと考えられる。

そうすると、[PAN 経路] に帰因すると考えられる  $k_{app}[a_0]$  の値は、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-BQ-PAN 系の時の  $k_{app}[a_0]$  の値から、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-BQ 系のときの  $k_{app}[a_0]$  の値を差し引いたものと考えられる。

それゆえ、両者の経路による  $k_{app}[a_0]$  の比は、

$$\frac{[\text{OH}^- \text{ 経路}] \text{ による } k_{app}[a_0]}{[\text{PAN 経路}] \text{ による } k_{app}[a_0]} = \frac{0.808}{1.60 - 0.808}$$

$$= \frac{0.808}{0.792} = 1.02$$

である。

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> が Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 反応したとき、[OH<sup>-</sup>経路と [PAN 経路] とによって、BQ<sup>-</sup>を生じるわけだが、その際、両経路の寄与度はほとんど等しいと見てよいことがわかる。

こうして、PAN は、Co<sup>II</sup>(PAN)<sub>2</sub> と BQ との酸化還元による BQ<sup>-</sup>生成を通して、連鎖反応促進の役割りを果たしているものと考えられる。

なお、PAN が連鎖反応を促進するもう1つの特徴は、Co<sup>2+</sup> と PAN との速いキレート化反応にあるということであるが、それについては、すでに結果のところでも詳述した通りである。

#### 4-4 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の連鎖 Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 反応における“見かけの活性化エネルギー $\Delta E_{app}$ ”の測定

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> 連鎖 Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> 反応が、その反応にどのくらいのエネルギーを必要とするかを調べるために、その活性化エネルギー  $\Delta E$  を求めることにした。そのため、図 10 の温度効果の結果を、方程式(9)に従ってプロットしたものが図 16 (a)である。

次に、この直線の傾き  $k_{app}[a_0]$  と温度とで Arrhenius-plot したものが、図 16 (b) である。これは、よい直線である。この傾きから、“見かけの活性化エネルギー  $\Delta E_{app}$ ”

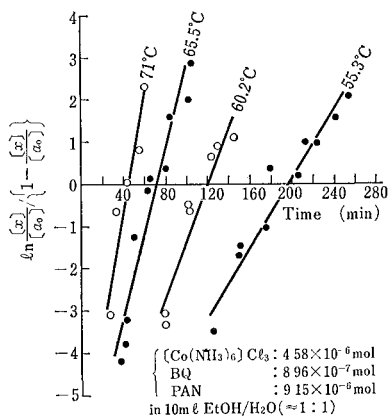


図 16 (a)  $\ln \frac{[x]}{[a_0]} / \left\{ 1 - \frac{[x]}{[a_0]} \right\}$  の時間変化における温度依存性 (図 10 からプロット)

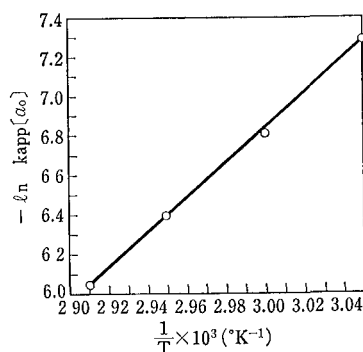


図 16 (b) Arrhenius-plot (図 16(a) からプロット)

が、 $\Delta E_{app} = 17.6$  (Kcal $\cdot$ mol<sup>-1</sup>) と計算される。この値は、Br が H<sub>2</sub> から H を引き抜いて HBr を形成するときの、

$$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$$

なる反応の活性化エネルギー約 18 (Kcal $\cdot$ mol<sup>-1</sup>) に相当するものである。

## 5 おわりに

本報告は、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-BQ-PAN 系のエタノール/水 (≈1:1) 混合溶液を中心に、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の熱的 Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> における連鎖反応機構に関し述べてきたが、これをまとめると以下のように結論が得られる。

I] 上記の系の反応機構は、“誘導期間”と“活性剤による反応期間”とに分かれ、“誘導期間”では [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の NH<sub>3</sub> 放出反応は徐々に進行し NH<sub>3</sub> を溶液内に蓄積して pH をしだいに高め“活性剤による反応期間”を準備する。

そして“活性剤による反応期間”では、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の NH<sub>3</sub> 放出反応は、活性剤増殖型の連鎖反応機構で急速に進行してゆく。

すなわち、[Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> は、その活性剤 BQ<sup>-</sup> によって還元されると、NH<sub>3</sub> 配位子を放出し、[OH<sup>-</sup>] が比例的に増大し、それは今度は、BQ に作用して活性剤 BQ<sup>-</sup> の増大となって現われる。

II] この NH<sub>3</sub> 放出における連鎖反応機構は、その中に、BQ および PAN によるところの次の特徴を含みながら進行する。

(i) 上記系における熱 NH<sub>3</sub> 放出反応では、BQ とその還元体種との間で可逆的な還元サイクルが存在し、

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> の還元に反復使用される。

(ii) 上記系における熱 NH<sub>3</sub> 放出反応では、PAN は、

一方では高濃度になった NH<sub>3</sub> と溶存酸素とによる [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> から [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> への逆行反応

と競争して、Co<sup>II</sup>(PAN)<sub>2</sub> なるキレート

形成反応を速やかに進め、また、一

方では、この Co<sup>II</sup>(PAN)<sub>2</sub> キレートは

BQ と酸化還元反応して BQ を活性

剤 BQ<sup>-</sup> に変えるなどして、系全体の

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> 放出における連鎖

反応を促進する。

以上エタノール/水 (≈1:1) 混合溶液中

の [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-BQ-PAN 系を中心に、

その [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> 放出における

連鎖反応機構における解析を行なったが、

今後は増幅度の検討、光量収率との連関、

さらには、固相系での連鎖反応機構の検討

等を行なう必要がある。

おわりに、本研究にあたり、技術本部材

料技術部の方々をはじめ、社内の多数の方々に協力していただきましたこと、また、東北大学理学部国分決助教授、茨城大学理学部臼井義春助教授両先生には種々有益な御指導を賜りましたことを深く感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 特公昭 46-18100
- 2) U. S. Patent 3,871,885
- 3) L. H. G. Leenders, J. Photogr. Sci., 26, 234 (1978)
- 4) 特公昭 54-2091
- 5) 特公昭 54-10857
- 6) T. Moeller, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 5, 346 (1949)
- 7) 望月柱, 今村平, 伊藤翼, 藤本昌利, 春季化学年会, ID34 (1977)
- 8) G. Goldstein, D. L. Manning and O. Menis, Anal. Chem., 31, 2, 192 (1959)
- 9) N. K. Bridge and G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), A 244, 259, 276 (1958)
- 10) Y. Harada and H. Inokuchi, Molecular Phys., 8, 265 (1964)
- 11) A. Yamagishi, M. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan 49 (2) 371 (1976)
- 12) J. H. Baxendale, H. R. Hardy Trans. Faraday Soc., 49, 1140 (1953)
- 13) J. R. Harbour and G. Tollin, Photochem. and photobio. 20, 387 (1974)
- 14) 橋本静信, 高島平幸, 斧原正幸, 日本化学会誌 6, 1019 (1975)
- 15) J. H. Baxendale and H. R. Hardy, Trans. Faraday Soc., 50, 808 (1954)
- 16) (a) Y. Harada and Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc., Japan 34 585 (1961)  
(b) H. Tsubomura, K. Kimura, H. Yamada and M. Kato, Tetrahedron Letters 47, 4217 (1965)  
(c) B. Venkataraman and G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc., 77, 2707 (1955)
- 17) 後藤良造, 丸山和博著『ESR の使い方』63 共立出版
- 18) 特開昭 昭 50-139724
- 19) 干谷利三著『新版 無機化学(全)』, 1249 産業図書出版
- 20) (a) A. G. Sykes and J. A. Weil, Progress Inorg. Chem., 13, 1, (1970)  
(b) Y. Sasaki, J. Fujita and K. Saito, Bull. Chem. Soc., Japan, 44, 3373 (1971)

# デジタル画像処理による高画質画像の再生

High-quality Image Restoration by Digital Image Processing Technique

江尻公一<sup>\*</sup>  
Kôichi Ejiri

## 要 旨

本報告は、多値・低密度で読み取った画素の情報から、2値・高密度の画素を得る方法を述べるとともに、その計算機シミュレーションの結果を示したものである。多値から2値に変換する方法は5通り検討したが、そのうちの1つは特に良い結果を示した。これは、4または5値の画素情報から、縦横、それぞれ2倍の数の2値画素を得る方法であり、読み取り画素密度が、例えば  $8 \times 8$  画素/ $\text{mm}^2$  の場合、 $16 \times 16$  画素/ $\text{mm}^2$  の高画素密度が達成され、高画質化に有効であることがわかった。

## ABSTRACT

This paper describes algorithms to produce a black and white picture of higher dot density from that of lower pixel (picture cell) density but having multiple gray-levels.

One of the algorithms tried proved to be satisfactory by a computer simulation. It produces twice as many black and white dots as sampled pixels in both horizontal and vertical directions was found to be effective even when the sampling density is  $8 \times 8$  pixels/ $\text{mm}^2$ .

## 1 はじめに

ファクシミリに代表されるような画像を画素単位で読み取る画像入力装置は、読み取った信号の処理の応用性の広さから、近年、ますます利用範囲を広げつつあると同時に高画質化の要求も高まりつつある。画素で構成される画像は、一般にデジタル画像と呼ばれ、そうでないアナログ画像と比較した場合、その画質が劣ると認識されている。デジタル画像の画像品質を支配する主な要因は、画素密度(=単位面積当たりの画素数)と、1画素当たりの階調性(=濃度、または輝度表現能力)であることが知られている。T. S. Huang<sup>1)</sup> および筆者らの心理評価実験によれば、空間周波数の低い画像、例えば「女性の顔写真」では、主観的画像品質は主として「階調性」に支配され、高周波成分の多い「群衆の写真」では、画素密度に支配されることがわかっている。したがって、同じ顔写真でも縮小されれば、画素密度への依存が高くなることが理解できる。事務の分野で扱う「文書画像」は多くの場合、線で構成された、いわゆる「線画」であり、高い周波数成分の重要性が極めて高い。また、文字画像の品質は、線の境界部で支配されるという

報告<sup>2)</sup> からもわかるように、文書画像の高画質化には高い画素密度が必要であることは、明らかである。そのため、従来印刷用のデジタル画像処理機器では、高い画素密度で画像の入出力を行なっている。一方、画像を高速に読み取り・処理するためには、サンプリング画素数は制約されることが多い。

上の2つの要求を同時に満たす1つの解決策として、多値低密度で読み取った情報をもとにして2値高密度の画素を推定復元(再生)する方法が考えられる。本報告は、低密度サンプリング画像から、高画素密度・かつ高画質の画像を再生するための試みと、そのシミュレーション結果について述べる。

## 2 サンプリング条件

### 2-1 理論的背景

読み取られた(サンプリングされた)画素密度以上の密度で、画素を出力するためには、サンプリング画素点の中間の座標点上の濃度レベルを求めなければならない。ここでは、まず、低密度サンプリング画素の情報  $g(i)$  と、理想的に(完全に)復元されたと仮定した場合の情報  $f(i, 1)$ ,  $f(i, 2)$  の関係について考えてみよう。

図1は両者の位置関係を図示したものであり、観測される画素情報  $g(i, j)$  のピッチは、理想的復元画素  $f^{(1)}(i, j) \sim f^{(4)}(i, j)$  の2倍のピッチ、2倍の窓を持っている

<sup>\*</sup>技術本部 電子技術部  
Electronic Technology Department, Technical Division

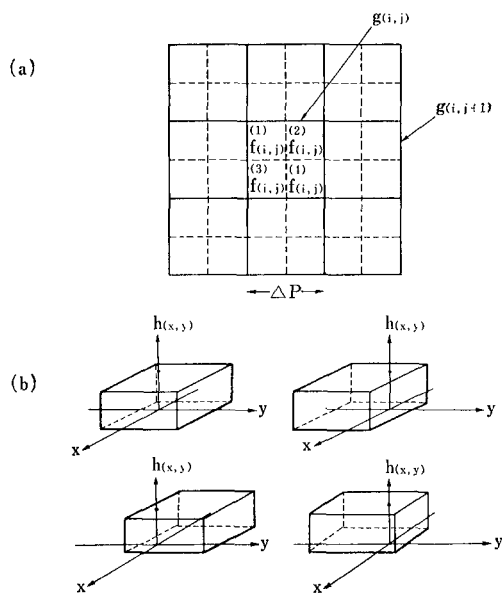


図 1 (a) 復元画素  $f^{(n)}(i, j)$  と観測画素  $g(i, j)$  の位置関係  
 (b) 窓関数  $h(x, y)$  の形状,  $f(i, j)$  の位置によって  $h(x, y)$  の原点はシフトすることに注意。

とし, さらに  $f^{(n)}(i, j)$  を一般的に  $f(i, j)$  と表わすことにすると,

$$g(i, j) = \iint_{S_i} f(x, y) \cdot h(i \cdot \Delta p - x, j \cdot \Delta p - y) dx dy \quad \dots \dots \dots (1)$$

の関係式が成り立つ。

ここで,  $\Delta p$  はサンプリングピッチ, 積分範囲  $S_i$  は窓の透過率関数  $h(x, y)$  の広がる領域を示している。図 1 (b) は (a) に対応する関数  $h(x, y)$  の例である。

観測値  $g(i, j)$  から  $f(x, y)$  を解析的に求めることは, 非常に困難であるから, 数値計算による方法を適用しよう。次式のように, 予測値  $\hat{f}(i, j)$  が, 観測値  $g(i, j)$  の線型一次式で表わせる場合を考えると,

$$\hat{f}(i, j) = \sum_{k=-K}^K \sum_{l=-L}^L a_{k,l} g(i+k, j+l) \quad \dots \dots \dots (2)$$

と表わすことができる。ここで,  $a_{k,l}$  は定数係数である。理想復元画像  $f$  と予測値  $\hat{f}$  の誤差の 2 乗  $e$  は

$$e = E\{(\hat{f}(i, j) - f(i, j))^2\} \quad \dots \dots \dots (3)$$

と表わせる。ただし,  $E\{x\}$  は  $x$  の期待値である。(3) 式の誤差が最小である条件は,  $e$  を係数  $a_{k,l}$  で微分した結果を 0 とおけばよいから,

$$\frac{\partial e}{\partial a_{k,l}} = 0$$

すなわち,

$$E\{g(i+k, j+l) \cdot f(i, j)\} = \sum_{k'} \sum_{l'} a_{k',l'} E\{g(i+k', j+l') \cdot g(i+k, j+l)\} \quad \dots \dots \dots (4)$$

となる。したがって, 模式的な画像データ  $f(x, y)$  と, 窓の透過率関数  $h(x, y)$  を (1) 式に与えることによって  $g(i, j)$  が求まり, この  $g(i, j)$  と  $f(i, j)$  の値を (4) 式に代入すると, 連立一次方程式が得られる。

図 1 のサンプリング条件を (1) 式に代入し,  $f(i, j)$  として一般の文書画像を採用し, (4) 式を解くと, 図 2 (a) のような補正係数の組が得られる。図 2 (b) は, (a) 図の画素間距離を横軸に, 補正係数を縦軸にとってグラフ化したものである。したがって, 画像  $f(i, j)$  を求めるためには, 図 2 (a) に求められた補正係数を (2) 式に代入すればよい。

図 2 (b) 中の破線は, 『(1) 式の関数  $h(x, y)$  のフーリエ変換された関数が矩形波で表わされる場合』の補正係数を, 参考のために示してある<sup>3)</sup>。

(a)

$g^{(i-1, j-1)}$ 0.06	$g^{(i-1, j)}$ 0.13	$g^{(i-1, j+1)}$ -0.04
$g^{(i, j-1)}$ 0.12	$g^{(i, j)}$ 1.00	$g^{(i, j+1)}$ -0.14
$g^{(i+1, j-1)}$ -0.02	$g^{(i+1, j)}$ -0.14	$g^{(i+1, j+1)}$ 0.01

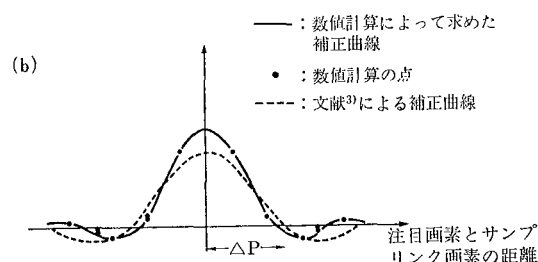


図 2 (a) 補間係数の計算値  
 (b) 補間係数と画素間距離の関係

## 2-2 サンプリング画像と再生画像の性質

前章では, サンプリング画像と理想的復元画像の関係式を論じたが, ここでは求められた補正係数 (図 2) の性質を見てみよう。簡単のために, 以後は 1 次元情報について論じることとする。

図 2 の補正係数は, 注目画素  $f^{(1)}(i, j)$  の値を (4) 式によって求めるための係数であるが, 画素  $f^{(1)}(i, j)$  の中心とそれを囲むサンプリング画素の中心との距離に対して係数をプロットすると, (b) 図のような 1 つの滑らかな曲線で近似することができる。したがって, 補正係数は, 予測画素とサンプリング画素の距離のみで表わすことができ, 方位の影響は少ないと考えてよい。

このような補正曲線を図 3 の実線の画像データに処理させると破線のように変形する。図を見てわかるとおり, この補正によって画質が大きく変化しているとは考えにくい。図 3 の A の部分を見てわかるように, 濃度勾配を急峻化する性質を持っている。この性質は, 近似計算によって求められた, 文献 3) の補正曲線 (図 2 (b) の破

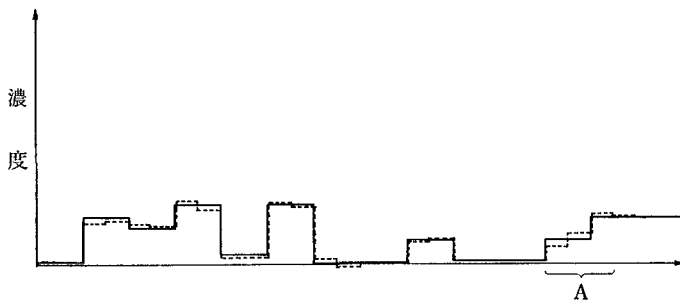


図3 サンプル画像 実線と処理画像 破線の比較

線についてもあてはまる。ここで文献 3) による補正曲線は、sinc 関数と呼ばれるもので、次の(5)式で定義される。

$$\text{sinc}(x) = \frac{\sin(\pi x)}{\pi x} \dots \dots \dots (5)$$

(5)式、または図2の補正係数を使い、文書画像の高画素密度化のシュミレーションを実行した結果、その画質向上効果は大きくないことがわかった。

今までの議論では、対象画像については、何ら制約がなかったが、ここで、対象画像を、白と黒のみから構成される文書画像に限定することにしよう。このとき、サンプリング画像と復元画像の性質は以下のように要約できる。

- ① 再生画像は、サンプリング画像に比べ、濃度勾配が急峻化する。
- ② 原画、および再生画像は、白と黒のみから構成される。

筆者らは、上記2つの性質を使って、高画質化、高画素密度化する種々のアルゴリズムを提案し、シュミレーションを行なった。

### 3 シミュレーションとアルゴリズムの評価

各種のアルゴリズムを実行するにあたって、その評価を行ないやすくするために、以下のような処理手順を採用した。ここで対象とするアルゴリズムは、入力画素密度の画素濃度レベルは5値以下とし、出力画素密度は入力画素密度に比べ1×2倍、または2×2倍かつ濃度2値に限定する。また比較のために、入力多値、出力多値のアルゴリズムについても画質の比較を行なった。

- ① 対象画像は明朝6号(11級)活字とする。
- ② サンプリングピッチ：20×20画素/mmで、原画を磁気テープ(MT)化する→ $g_0$ とおく。
- ③ ②のオリジナルMT中の画素データを1×2、または2×2個平均化し、これをサンプリング画像とする→ $g$ とおく。
- ④ ③の情報 $g$ について、各種アルゴリズムを実行し、処理画像 $\hat{f}$ を作る(画素密度向上)。
- ⑤ 上記 $g_0$ と処理画像 $\hat{f}$ について、対応する画素を

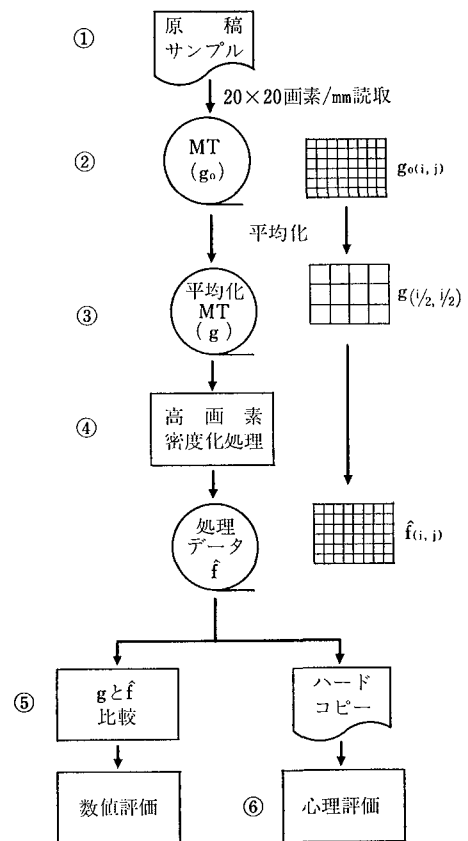


図4 シミュレーションの手順

- 1画素ずつ比較し、復元誤差の評価を行なう。
- ⑥ 処理画像をハードコピーにした後、心理評価を行なう。

図4は、このプロセスを示している。

#### 3-1 試みたアルゴリズム

筆者らは前節①、②の性質を考慮して、以下のようなアルゴリズムについて、シュミレーションを実行した。

- ① サンプリング画素  $g(i, j-1)$ ,  $g(i, j)$ ,  $g(i, j+1)$  について、(図5(a))左右の画素のうち、より高濃度の画素に近づけて出力する。
- ステップ 1.  $g(i, j)$  を3値量子化し、その値を0, 1/2, 1とおく。(0は白, 1は黒, 1/2は中間調)
- ステップ 2.  $g(i, j)=0$  ならば、出力画素  $\hat{f}^{(1)}(i, j) = \hat{f}^{(2)}(i, j) = 0$ ,  $g(i, j)=1$  ならば、 $\hat{f}^{(1)}(i, j) = \hat{f}^{(2)}(i, j) = 1$ ,  $g(i, j)=1/2$  ならば、次のステップ3へ進む。
- ステップ 3.  $g(i, j)=1/2$  のとき、 $g(i, j-1)$  と  $g(i, j+1)$  を比較し、 $g(i, j-1) \geq g(i, j+1)$  のときは、 $\hat{f}^{(1)}(i, j) = 1$  および  $\hat{f}^{(2)}(i, j) = 0$ , それ以外のときは、 $\hat{f}^{(1)}(i, j) = 0$  および  $\hat{f}^{(2)}(i, j) = 1$ 。
- ② サンプリング画素の周囲画素の最大濃度を示すも

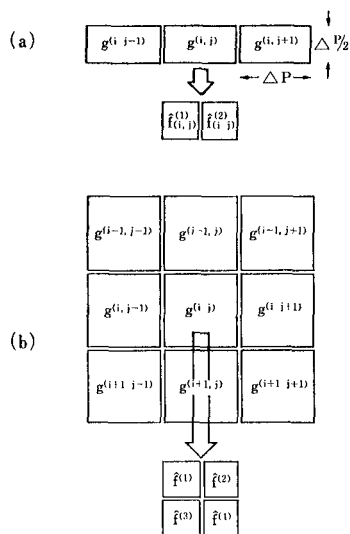


図5 サンプルング画像と再現画素の関係

のに近づけて出力する (図5(b) 参照)。

ステップ 1.  $g(i, j)$  を5値量子化し, その値を 0, 1/4, 2/4, 3/4, 1 とおく。

ステップ 2.  $g(i, j)=0$  ならば,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(4)}=0$ ,  $g(i, j)=1$  ならば,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(4)}=1$  とおく。  $g(i, j)$  が上記以外ならばステップ3へ進む。

ステップ 3.  $g(i, j)$  の値と,  $Mg = \text{Max}\{g(i-1, j-1), g(i-1, j), g(i-1, j+1), g(i, j-1), g(i, j+1), g(i+1, j-1), g(i+1, j), g(i+1, j+1)\}$  の値から, 表1にしたがって  $f^{(i)}$  を決定する。

③ サンプルング画素に隣接する画素の組について, 高濃度の順に並べ, その順序にしたがって出力する<sup>4)</sup>。

ステップ 1. 図5(b)について  $g(i, j)$  を5値量子化し, その値を 0, 1/4, 2/4, 3/4, 1 とおく。

ステップ 2.  $g(i, j)=0$  のとき,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(4)}=0$ ,  $g(i, j)=1$  のとき,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=$

表 1

$Mg$ $g(i, j)$	$g(i-1, j-1)$ または $g(i-1, j)$	$g(i-1, j+1)$ または $g(i, j+1)$	$g(i+1, j+1)$ または $g(i+1, j)$	$g(i, j-1)$ または $g(i+1, j-1)$
1/4				
2/4				
3/4				

$\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(4)}=1$ , 上記以外るとき, ステップ3へ進む。

ステップ 3.  $T_1=g(i-1, j-1)+g(i-1, j)+g(i, j-1)$   
 $T_2=g(i-1, j)+g(i-1, j+1)+g(i, j+1)$   
 $T_3=g(i, j+1)+g(i+1, j+1)+g(i+1, j)$   
 $T_4=g(i, j-1)+g(i+1, j-1)+g(i+1, j)$

を算出する。

ステップ 4.  $T_1 \sim T_4$  を大きさの順に並べる。

ステップ 5. ステップ4で並べられた  $T_1 \sim T_4$  の重心に近い再生画素から, 量子化された  $g(i, j)$  の値が  $n/4$  のとき,  $n$  個だけ1とする。すなわち,  $g(i, j)=3/4$ ,  $T_2 > T_3 > T_1 > T_4$  のときは,  $\hat{f}^{(2)}=\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(1)}=1$ ,  $\hat{f}^{(4)}=0$  とする。

④ サンプルング画素に接する4画素のうち, 最大濃度を示す画素に接する再生画素を2画素並べて出力する。

ステップ 1.  $g(i, j)$  を3値量子化し, その値を 0, 1/2, 1 とおく。

ステップ 2.  $g(i, j)=0$  のとき,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(4)}=0$ ,  $g(i, j)=1$  のとき,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(4)}=1$ , その他のとき, ステップ3へ進む。

ステップ 3.  $Mg = \text{Max}\{g(i-1, j), g(i, j+1), g(i+1, j), g(i, j-1)\}$  を算出する。

ステップ 4.  $Mg=g(i-1, j)$  のとき,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=1$ ,  $\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(4)}=0$ ;  $Mg=g(i, j+1)$  のとき,  $\hat{f}^{(2)}=\hat{f}^{(4)}=1$ ,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(3)}=0$ ;  $Mg=g(i+1, j)$  のとき,  $\hat{f}^{(3)}=\hat{f}^{(4)}=1$ ,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=0$ ;  $Mg=g(i, j-1)$  のとき,  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(3)}=1$ ,  $\hat{f}^{(2)}=\hat{f}^{(4)}=0$ 。

以上は, すべて出力画素が, 1(黒)または0(白)の2つの状態のみを取る場合についての画素密度化のアルゴリズムであった。これに対し, 次のアルゴリズムは,

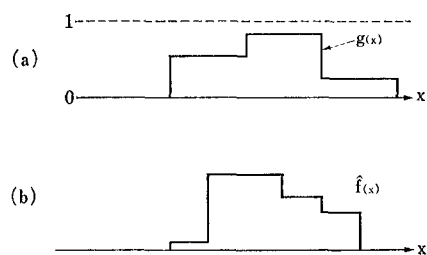


図6 アルゴリズム⑤による処理

出力画素が0～1の値を連続的に取る場合に関するものであり、前者に対する比較として行なった。

⑤ サンプル画素  $g(i, j)$  の濃度レベル値を、それに接する左右の画素  $g(i, j-1)$  と  $g(i, j+1)$  (図5(a)) のうち、高濃度の方へ片寄せて出力する (図6)。

ステップ 1.  $g(i, j)$  を規格化し、0～1の値に設定する。

ステップ 2.  $g(i, j)=0$  のとき、 $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=0$ 、 $g(i, j)=1$  のとき  $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=1$ 、その他のとき、ステップ3以下へ進む。

ステップ 3.  $g(i, j)>0.5$  のとき、ステップ5へ進む、 $g(i, j)\leq 0.5$  のときステップ4へ進む。

ステップ 4.  $g(i, j-1)$  と  $g(i, j+1)$  の濃度を比較し、 $g(i, j-1)>g(i, j+1)$  ならば、 $\hat{f}^{(1)}=2\cdot g(i, j)$ 、 $\hat{f}^{(2)}=0$ 、 $g(i, j-1)<g(i, j+1)$  ならば、 $\hat{f}^{(1)}=0$ 、 $\hat{f}^{(2)}=2\cdot g(i, j)$ ;

$g(i, j-1)=g(i, j+1)$  ならば、 $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=g(i, j)$  とする。(終り)

ステップ 5.  $g(i, j-1)>g(i, j+1)$  ならば、 $\hat{f}^{(1)}=1$ 、 $\hat{f}^{(2)}=2\cdot g(i, j)-1$ ； $g(i, j-1)<g(i, j+1)$  ならば、 $\hat{f}^{(1)}=2\cdot g(i, j)-1$ 、 $\hat{f}^{(2)}=1$ ； $g(i, j-1)=g(i, j+1)$  ならば、 $\hat{f}^{(1)}=\hat{f}^{(2)}=g(i, j)$ 。(終り)

ここで述べた以上のアルゴリズムは、基本的なものだけであり、目的に応じて、前処理・後処理、あるいは、アルゴリズムの変更が要求されるであろう。次に、上記アルゴリズムの適用にあたっての注意事項について言及する。

### 3-2 注意事項

前節のアルゴリズムのうち、①、⑤は  $j$  方向にのみ高画素密度化を行なうものであるから、例えば図7のような  $j$  方向の白/黒境界をもつ画像に対しては、その処理を行なうと、再生画像の境界に凸凹が生じる。これを避けるためには画像の方向性を検知して、選択的に高画素密度化を行なえばよい。

次に注意が必要なのは、図8(a)に示すような白と黒からなる原画が、サンプリング信号として破線のように著しくボケて読み取られる場合である。このような信号に

図7 画像とサンプリング画素の位置関係

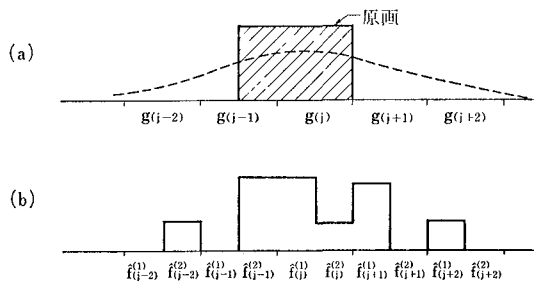
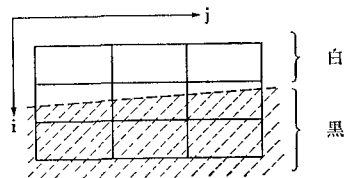
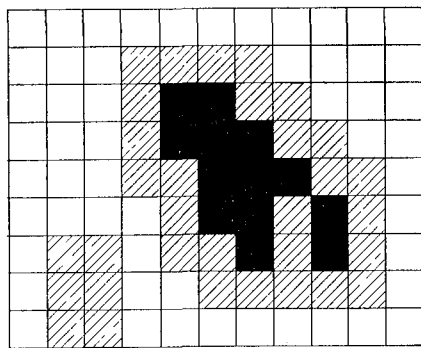


図8 ボケ画像を再生処理した場合の例



- 黒画素(レベル1)
- ▨ 中間調画素(0<レベル<1)
- 白画素(レベル0)

図9 サンプリング条件

奥含益患飲種位繪客河基往慣影卷因掛威概泣  
汚綫英缶杏格愛快儀化折遠敢雨刈速較安壞久  
宴勸隱割偉遊球我器卸願閱看烟濁案垣急悔菊  
液貫逸学開吸嫁寄押管銳干緯隔級懷及餓宜  
映完意核惡戒脚科季鉛棺運括為各弓海吉歌期  
韻滑医街給画輝火企円陥員閣暗貝喫介偽華起  
芋岳提階朽暇規音繼衛刊域角糾界欺箇棋花希  
遠設窮改逆架紀歐闊雲活尉外丘回貴菓飢屋岩  
依概求禍擬加危塩款院確以皆詰稼鬼佳忌凹還  
庄快虐夏喜恩繼延乾育括垂灰義貨汽億眼園幹  
牛質犧可軌殿歡易甘異劫宮課棄備頑尖館悅喚  
究靴騎温机演間永喝衣械旧滿婦憶環煙感嘗官  
九家幾櫻丸浴勸陰獲哀全却果奇応換越堪宇轄  
講飯既縁監疫汗一革救蚊疑下顔猿漢詠冠印額  
揮穩氣炎閑泳渴移害休過旗乙簡謁換羽株慰覺

処 理 前

技奥含益患飲種位繪客河基往慣影卷因掛威概泣  
記汚綫英缶杏格愛快儀化折遠敢雨刈速較安壞久  
岐宴勸隱割偉遊球我器卸願閱看烟濁案垣急悔菊  
半液貫逸学開吸嫁寄押管銳干緯隔級懷及餓宜  
憾映完意核惡戒脚科季鉛棺運括為各弓海吉歌期  
寬韻滑医街給画輝火企円陥員閣暗貝喫介偽華起  
肝芋岳提階朽暇規音繼衛刊域角糾界欺箇棋花希  
榻遠設窮改逆架紀歐闊雲活尉外丘回貴菓飢屋岩  
索依概求禍擬加危塩款院確以皆詰稼鬼佳忌凹還  
郭庄快虐夏喜恩繼延乾育括垂灰義貨汽億眼園幹  
該牛質犧可軌殿歡易甘異劫宮課棄備頑尖館悅喚  
塊究靴騎温机演間永喝衣械旧滿婦憶環煙感嘗官  
拐九家幾櫻丸浴勸陰獲哀全却果奇応換越堪宇轄  
雅講飯既縁監疫汗一革救蚊疑下顔猿漢詠冠印額  
揮穩氣炎閑泳渴移害休過旗乙簡謁換羽株慰覺

処 理 後

図10 原画と処理画像の例

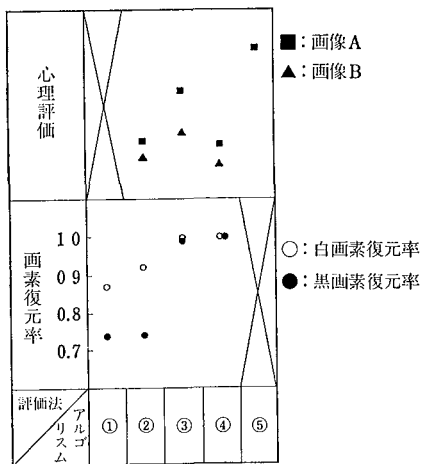


図 11 処理アルゴリズムと画像の評価

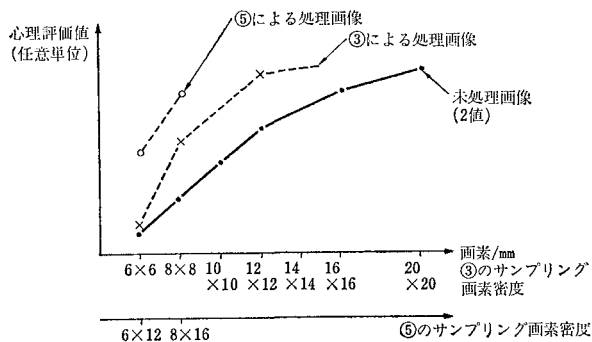


図 12 入力画素密度と心理評価の関係

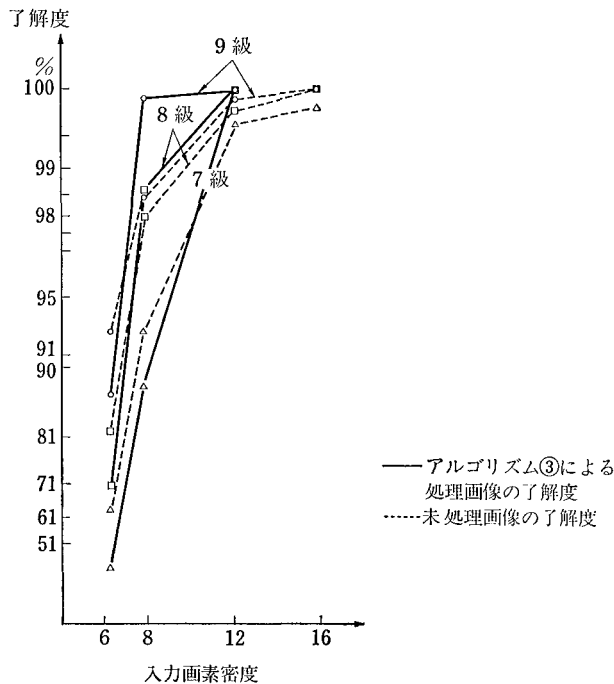


図 13 処理前後の画像の了解度

前記アルゴリズム⑥を適用すると、再生像は(b)となる。このような濃度の凸凹のはげしい再生像は、画質の向上が期待できないから、できる限り避けなければならない。アルゴリズム①～⑤のすべてについて、この条件を満たす条件は、次のようにまとめることができる。

(i) サンプリング画像信号において、最大濃度レベル1の領域を囲む中間調レベルの領域は、1画素分以下でなければならない。

(ii) 中間調の領域だけが孤立する場合、その幅は2画素分以下でなければならない。

図9は上の条件を図示したものである。

### 3-3 アルゴリズムの評価

本章の最初に述べたように、アルゴリズムの評価は、理想的な復元画像と考えられる画像データ  $g_0(i, j)$  を2値化したものと、各アルゴリズムによって再生処理された画像  $\hat{f}(i, j)$  の間で行なわれた。画像の切り出しは行単位で行なったので、2値化したときの黒画素の割合は約0.3である。

数値的評価法として、画素復元率を採用したが、これは、画素の座標  $(i, j)$  に対応する  $g_0(i, j)$  の2値化データと、 $\hat{f}(i, j)$  のデータが一致する割合を、 $g_0(i, j)$  が白か黒かによって分けて算出したものである。

他の評価法として、画像の心理評価法が採用された。各種アルゴリズムによって作られた画像サンプルを、基準画像と比較しながら、「よい」、「ややよい」……等の評価を行う系列範ちゅう法<sup>5)</sup>と常用漢字の了解度によって評価した。

図10は、アルゴリズム③による処理前後の画像サンプルの一例である。ただし3-2の(i)(ii)の条件に近づける処理を含んでいる。

図11は画素復元率および心理評価法による評価結果を示している。なお、アルゴリズム①の心理評価値は他に比べ低かったため、図示していない。この中で、各種の画像に対し、最も安定した評価を示し、かつ、画素の復元率も高い③および⑤のアルゴリズムについて、さらにその適用範囲を調べた。図12は、サンプリング画素密度をパラメータにとって、処理した画像の心理評価値をプロットしたものであり、また、図13はアルゴリズム③によって、文字サイズ別に常用漢字を処理し、了解度を測定した結果を示している。この図から次のことがわかる。

- (i) サンプリング画素密度が8画素/mm以上のとき、心理的画質の向上効果は大きい。
- (ii) サンプリング画素密度は、12画素/mm程度るとき、心理的画質、および了解度は、ほぼ飽和する。
- (iii) 漢字の了解度は、文字が大きいほど、処理効果が顕著である。
- (iv) 多値で出力するアルゴリズム⑥は、他のアルゴリズムより優れている。



#### 4 結果および結論

5通りの基本的なアルゴリズムによって、画像サンプルを作り、各方面からその優劣を比較検討したが、画像品質の点から見れば、⑤のアルゴリズムが最も優れている。しかし、この出力画素は、中間調をそのまま出力することのできるプロッターに限られているので、他のアルゴリズムと同列には比較しにくい。

出力画素が2値であるようなプロッターに適用できるアルゴリズムの中では、アルゴリズム③が最も良い結果を示した。これは画素密度が4倍になって出力される。本研究で試みられたアルゴリズムは、対象を2値像に限って考えたが、写真画像に対しても、比較的良く対応できることがわかった。もちろん、③のアルゴリズムは5値までしか再現できないことはいうまでもない。

しかし、これらのアルゴリズムに共通した、次のような欠点も併せ持っている。すなわち、複雑な漢字、微小な漢字に対する誤差の割合は、急激に大きくなる。換言すれば、これらのアルゴリズムは、大きい、あるいは簡単な文字（パターン）をより明瞭に、高画質化するが、複雑で微小な文字への効果は小さい。図13は、この様子を見るために、アルゴリズム③について、常用漢字の了解度（読むことができるか否か）を調べたものである。

以下に結論を要約する。

- (i) 今回対象とした2値出力の高画質化のアルゴリズムの中では③のアルゴリズムが、最も心理的画質がよい(3-3)。
- (ii) これらの高画質化アルゴリズムを適用するための条件として、十分シャープな画像信号を読み取る必要がある(3-2)。
- (iii) 高画質化の効果は、文字に対して、サンプリング画素密度が大きい程大きい(図13)。
- (iv) アルゴリズム③に関しては、入力画素密度が8~12画素/mmの範囲で効果的である(図12, 13)。

#### 5 おわりに

本研究を始めるに当たり、現実の文書画像のパターンについて若干の調査を行なったが、漢字の活字文字では7級以上がほとんどである。このような活字の線幅は40μm以下のものまで存在するが、これを忠実にサンプリングするには50画素/mm以上のサンプリング密度が要求される。ところが、文字画像は、特有の構造を持っているし、肉眼のMTFも10画素/mm以上は急激に低下するから<sup>9)</sup>、いたずらに高密度のサンプリングを行なうことは、実用上むだが多い。本研究はこのような画像情報伝達系の簡略化を目ざしたものであるが、その特徴を十分利用しているとはいえない。しかし、本文中で提案した簡単なアルゴリズムであっても、心理的画質品

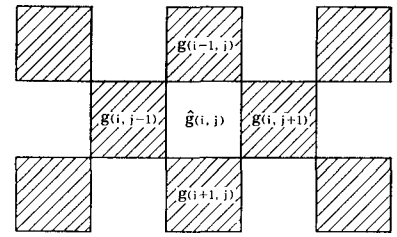


図14 読みとばしサンプリングの例

質の向上は著しく、かつ、ハードウェア化も容易である。さらに、その応用性について若干述べてみよう。

前述のアルゴリズム③は、各画素を5値量子化するから、3ビットで表わすことができる。ところが、再生画像は各画素1ビット（白、黒）であり、また、画素密度は4倍となるから、もし、復元が完全であれば、4/3倍の冗長性の圧縮が可能であるが、実際には、完全な復元はあり得ない。同一画像品質を基準にすれば図12からわかるように、アルゴリズム③による8×8、5値（3ビット）入力の処理画像の品質は、12×12、2値（1ビット）入出力（未処理）画像の品質とほぼ同等である。ところで、5値入力の代わりに4値（2ビット）入力であっても、③による処理画像の画質および、復元率の低下はほとんどないことがわかっているから、後者の条件による入力では、12×12、1ビットの入出力画像とほぼ同一情報量であることがわかる。

図14は、入力情報量をさらに減少させることをねらったものである。サンプリング画素（斜線を施した画素）を2ビットで表現し、非サンプリング画素を周囲の画素から予測した後、アルゴリズム③による高画素密度化を行えばよい。この場合、復元率は低下するが、手書文字やゴシック文字では、画質低下は少ない。このとき、疑似圧縮率は4倍となる。なお、図14の非サンプリング画素  $g(i, j)$  の予測式は、(4)式の  $f$  の代りに  $g$  を代入することによって、

$$g(i, j) = \frac{1}{4}(g(i-1, j) + g(i, j-1) + g(i, j+1) + g(i+1, j))$$

が実験的に得られたが、上式は従来から利用されているものである。

#### 参考文献

- 1) T. S. Huang, "PCM Picture Transmission" IEEE Spectrum, 12, 57-63 (1965)
- 2) 渡辺, 他 "画像の注視点の分布", NHK技術研究 17, 4~20 (昭40)
- 3) A. Rosenfeld, A. C. Kak, "Digital Picture Processing" Academic Press, 67 (1976)
- 4) 西川, 牧野, 豊田, 木沢, "固体イメージセンタによる像の一再生法" 昭和52年度電子通信学会総合全国大会 1011
- 5) ギルホード (秋重訳), "精神測定法", 培風館
- 6) P. G. Roetling, "Visual Performance and Image Coding" Proc. S. I. D. 17, 2, 111~114 (1976)

# 線走査用集束性光伝送体アレイの最適条件の設定と CRT 走査記録への応用

Optimum Conditions of Gradient Index Fibers Array for line scanning and its application to CRT printers.

井口敏之\*

Toshiyuki Inokuchi

## 要 旨

集束性光伝送体アレイの線走査分野への応用として、電子写真プロセスを用いた情報処理出力プリンタが検討されてきた。しかし、明るさの不足や周期的に発生する明るさムラなど、実用上の問題があった。

筆者らは、線走査における集束性光伝送体アレイ諸元と明るさ、および明るさムラとの関係を明らかにし、最適な条件を求めた。その条件設定に基づき、明るさ 0.23、明るさムラ 5% の線走査用集束性光伝送体アレイを得た。

また、このアレイを CRT (カソードレイチューブ) と一体化した露光系を用いて、走査線密度  $8 \times 8 l/mm$ 、A4、14 秒/枚の CRT プリンタを実現した。

## ABSTRACT

Gradient Index Fibers Arrays (GIFA) have been studied for its application to word processing output printers using electrophotographic process.

However, there are problems to be resolved in their practical use, i.e., weakness and periodic unevenness of light intensity.

We studied the arrays characteristics for line scanning in relation to the intensity and its periodic unevenness to find out optimum conditions.

Basing on the conditions, a GIFA imaging device for line scanning which had light transmittance efficiency, 0.23 and the degree of unevenness, 5% was obtained.

We achieved the printing in  $8 \times 8 l/mm$  density on A4 size sheet at 1.4 sec/page speed through the exposure system made of the array and a CRT embodied into one unit.

## 1 はじめに<sup>1) 2) 3) 7) 9) 11)</sup>

近年、光学技術分野において、集束性光伝送体（以下 RINS と呼ぶ）をアレイ化した新しい空間結像素子が開発され、旧来の結像レンズと同等以上の性能をもち、注目されている。

この長尺でコンパクトな結像素子は、画像情報の入出力機器の領域において、さまざまな応用が検討されている。

アナログ画像を対象とした分野では、この RINS アレイがすでに実用化されている<sup>9) 11)</sup>。

一方、デジタル画像を対象とした線走査分野への応用も活発に試みられている。

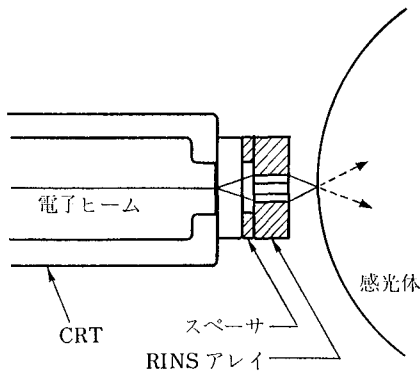
その一例として、電子写真プロセスを用いた情報処理出力プリンタがあげられる<sup>7)</sup>。図 1(a) に示したように、CRT などの輝点パターンを RINS アレイを用いて電子

写真感光体ドラム上に結像させ、走査露光を行なうものである。同様な他の方式として、図 1(b) に示した CRT に OFP (オプティカルファイバプレート) を組み合わせた OFT (オプティカルファイバチューブ) プリンタが商品化されている<sup>1)</sup>。OFT 方式では、OFP が「画素」伝達素子であるため、本来は、素子端面を記録面に接触露光する必要がある。一方、電子写真用感光体表面の摩擦防止の点から観れば、非接触露光が不可欠となる。この相反する要求を満たすため、OFP と感光体との間隔を  $50 \sim 100 \mu m$  に、厳しく管理しているのが現状である。したがって、保持機構が複雑となる一方、素子端面へ粉塵 (トナーなど) が付着しやすいなどの欠点を内在している。これらの欠点を回避する有効な方法として RINS アレイを用いる露光方式が検討されている。しかし、この方式では実用上、以下の問題点がある。

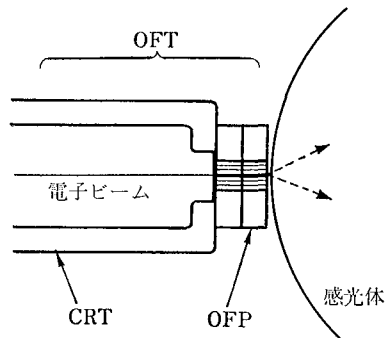
① OFP に比べて明るさが極度に不足している (面走査用 RINS アレイの明るさは、OFP の  $1/10 \sim 1/15$  程度である) ため、光源として、発光量の比較的限制された CRT を用いた場合、十分な露光量が得られない。

★技術本部 光学技術部

Optics Technology Department, Technical Division



(a) CRT+RINS アレイ



(b) OFT

図1 CRT+RINS アレイと OFT 露光系との比較

② RINS アレイ特有の明るさムラ (RINS を配列することによって生じる列方向の周期的な光量ムラ) が、面走査の場合以上に発生する。

したがって、RINS アレイを線走査分野へ適用してゆく場合、明るさの向上と明るさムラの除去が重要となる。筆者らは、線走査に適用可能な RINS アレイを得るため、この明るさと明るさムラについて検討した。その結果、RINS 諸元に関して最適な条件を設定することにより、面走査用 (複写用) RINS アレイの約 10 倍の明るさを持ち、明るさムラ 5% 以下の線走査用 RINS アレイを実現した。

また、その試作品 (製造元は日本板硝子 (株)) を CRT と一体化した露光系を用いて、走査記録実験を行ない、CRT プリンタとして設定した目標値である走査線密度  $8 \times 8 l/mm$ 、走査速度 A4, 14 sec/秒を達成し、OFT による非接触記録に比べて遜色のない性能であることを確認した。

CRT+RINS アレイ露光系により、OFT に比べて、安価で、信頼性の高い情報処理出力プリンタを提供することができる。また、ここで得た RINS アレイの各種線走査分野への適用が期待される。

以下に筆者らが検討した概要について述べる。

## 2 光量理論の幾何光学的導出<sup>(4) 8) 10)</sup>

### 2-1 1列 RINS アレイの照度分布

物体として一様な輝度を有する発光面を与えた場合、1本の RINS による像面照度分布は、図2に示したように Z 軸を中心とする回転楕円体に近似される。

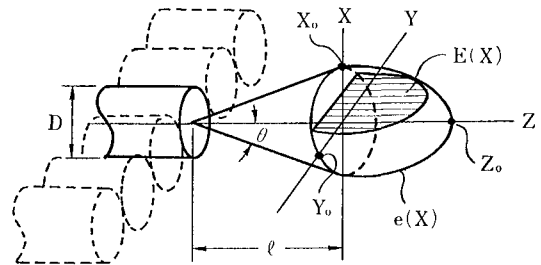


図2 RINS の像面照度分布

したがって、X-Z 平面内での照度分布  $e(X)$  は①式によって表わされる。

$$e(X) = K \frac{\pi}{4} \left( \frac{D}{l} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{X^2}{(l\theta)^2} \right\}^{1/2} \dots\dots\dots ①$$

ここで、 $l$  : 像側距離  $D$  : RINS 径  
 $o$  : 最大半画角  $K : \beta \times \tau$   
 $(\beta$  : 物体輝度  $\tau$  : 透過率)

さらに、Y-Z 面に平行な面内での照度の積分値  $E(X)$  は、図2の斜線部の面積、すなわち、半楕円の面積に等しいことから、②式によって与えられる。

$$E(X) = K \frac{\pi^2}{8} \frac{\theta D^2}{l} \left\{ 1 - \frac{X^2}{(l\theta)^2} \right\} \dots\dots\dots ②$$

したがって、1列 RINS アレイの平均照度分布  $F_1(X)$  は、 $E(X)$  の重なり密度が  $1/D$  であることから、③式として表わされる。

$$F_1(X) = \frac{1}{D} E(X) = K \frac{\pi^2}{8} \frac{\theta D}{l} \left\{ 1 - \frac{X^2}{(l\theta)^2} \right\} \dots\dots ③$$

### 2-2 複数列 RINS アレイの照度分布

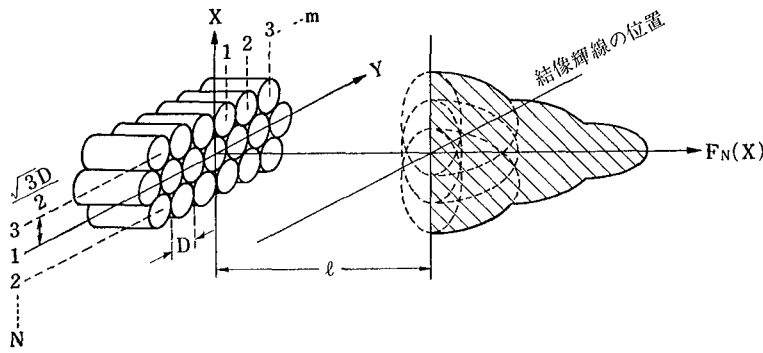
複数列 RINS アレイの照度分布  $F_N(X)$  ( $N$  は列数) は、図3からも明らかなように、1列 RINS アレイの照度分布  $F_1(X)$  を、X 方向に  $\sqrt{3} D/2$  間隔で重ね合わせることによって求められる。

この場合、X座標の原点をアレイの中央位置とすれば、 $F_N(X)$  は、奇数列と偶数列の場合で多少異なるが、各々、④および⑤式として表わされる。

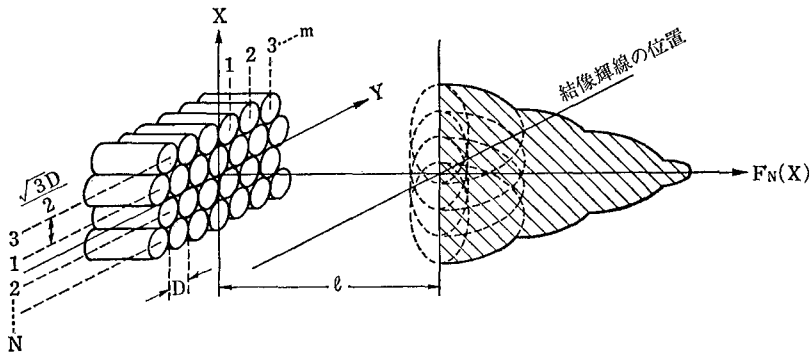
a) 奇数列の場合、

$$F_N(X) = F_1(X) + \sum_{i=1}^{\frac{N-1}{2}} F_1 \left( X - i \frac{\sqrt{3}}{2} D \right) + \sum_{i=1}^{\frac{N-1}{2}} F_1 \left( X + i \frac{\sqrt{3}}{2} D \right) \dots\dots\dots ④$$

b) 偶数列の場合、



(a) 奇数列



(b) 偶数列

図3 複数列 RINS アレイの配列位置と照度分布

$$F_N(X) = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} F_1\left(X - \frac{(2i-1)\sqrt{3}}{4}D\right) + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} F_1\left(X + \frac{(2i-1)\sqrt{3}}{4}D\right) \dots\dots ⑤$$

ここで、 $F_1$  はすべて正の値で定義される。

### 2-3 線走査 RINS アレイの明るさ

線走査の場合、物体（例えば CRT などの輝線）は、最大照度の得られるアレイの中央位置に設定される。したがって、この場合の像面照度は、 $F_N(O)$ 、すなわち、④' および ⑤' の式となる。

a) 奇数列の場合

$$F_N(O) = F_1(O) + \sum_{i=1}^{\frac{N-1}{2}} F_1\left(-\frac{i\sqrt{3}}{2}D\right) + \sum_{i=1}^{\frac{N-1}{2}} F_1\left(\frac{i\sqrt{3}}{2}D\right) \dots\dots ④'$$

b) 偶数列の場合、

$$F_N(O) = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} F_1\left(-\frac{(2i-1)\sqrt{3}}{4}D\right) + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} F_1\left(\frac{(2i-1)\sqrt{3}}{4}D\right) \dots\dots ⑤'$$

線走査の場合、有効露光幅は微小であるので、像面到達光量は  $F_N(O)$  に比例的である。

ここでは、物体輝度  $\beta$  を 1 としたときの照度値  $F_N(O)$  を線走査用 RINS の“明るさ”と定義する。

### 2-4 線走査用 RINS アレイの明るさムラ

RINS の配列位置を図3のように指定すると、Y 軸上の照度分布  $I(Y)$  は、各 RINS の照度  $e(X)$  の合成分布として求められる。

この一般式は、奇数列の場合には⑥式、偶数列の場合には(7)式によって表わされる。

a) 奇数列の場合、

$$I(Y) = \sum_{i=0}^m e(Y-iD) + \sum_{i=1}^m e(Y+iD) + 2 \sum_{j=1}^n \left[ \sum_{i=1}^m e \left[ \left\{ \left( \sqrt{3} jD - \frac{\sqrt{3}}{2} D \right)^2 + \left( Y - iD + \frac{D}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \right] + \sum_{i=1}^m e \left[ \left\{ \left( \sqrt{3} jD - \frac{\sqrt{3}}{2} D \right)^2 + \left( Y + iD - \frac{D}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \right] + 2 \sum_{j=1}^n \left[ \sum_{i=0}^m e \left[ \left\{ \left( \sqrt{3} jD \right)^2 + \left( Y - iD \right)^2 \right\}^{1/2} \right] + \sum_{i=1}^m e \left[ \left\{ \left( \sqrt{3} jD \right)^2 + \left( Y + iD \right)^2 \right\}^{1/2} \right] \right] \dots\dots ⑥$$

ここで、 $n = N/2$

b) 偶数列の場合、

$$I(Y) = \sum_{j=1}^n \left[ \sum_{i=0}^m e \left[ \left\{ \left( \frac{\sqrt{3}}{2} jD - \frac{\sqrt{3}}{4} D \right)^2 + \left( Y - iD \right)^2 \right\}^{1/2} \right] + \sum_{i=1}^m e \left[ \left\{ \left( \frac{\sqrt{3}}{2} jD - \frac{3}{4} D \right)^2 + \left( Y + iD \right)^2 \right\}^{1/2} \right] + \sum_{j=1}^n \left[ \sum_{i=1}^m e \left[ \left\{ \left( \frac{\sqrt{3}}{2} jD - \frac{\sqrt{3}}{4} D \right)^2 + \left( Y - iD + \frac{D}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \right] + \sum_{i=1}^m e \left[ \left\{ \left( \frac{\sqrt{3}}{2} jD - \frac{3}{4} D \right)^2 + \left( Y + iD - \frac{D}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \right] \right] \dots\dots ⑦$$

ここで  $n = \frac{N - (-1)^{\frac{N-1}{2}}}{4}$

$e(X)$  は、正の値で定義される。

$I(Y)$  は奇数列の場合には  $D$  の周期で、偶数列の場合には  $D/2$  の周期で  $Y$  方向に特有の変化を示す。線走査の場合、像面到達光量の変化は、 $I(Y)$  の変化にほぼ一

致するので、照度ムラ  $\Delta I(Y)$  を⑧式によって表わし、線走査用 RINS の“明るさムラ”と定義する。

$$\Delta I(Y) = \frac{I_{\max}(Y) - I_{\min}(Y)}{I_{\max}(Y)} \times 100\% \dots\dots\dots ⑧$$

ここで  $I(Y)_{\max}$  :  $I(Y)$  の最大値  
 $I(Y)_{\min}$  :  $I(Y)$  の最小値

### 3 RINS アレイ諸元と明るさおよび明るさムラ

線走査用 RINS アレイとして最適な条件を求めるため、解析結果に基づいて、図4に示したアレイ各諸元と明るさおよび明るさムラとの関係を調べた。

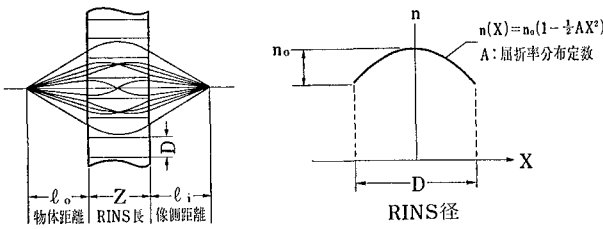


図4 RINS アレイの諸元

#### 3-1 列数

まず、列数と明るさとの関係について、図5に示す。図4における屈折率分布定数  $A$  が、0.18程度\*の比較的大きな値では、3~4列までは明るさは増してゆき、4列以上で飽和する。列数に比例して光量が増してゆく面走査の場合と異なる点である。 $A$  が小さい値の場合には3列以下の列数において、飽和する傾向にある。

以下では、列数を3列に設定することによって、さらに RINS 諸元との関係を調べる。

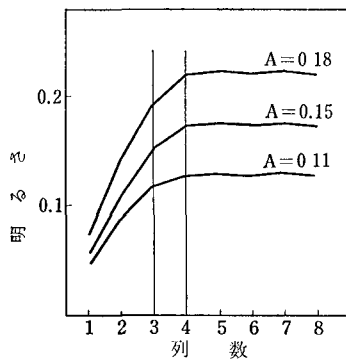


図5 列数と明るさ

#### 3-2 RINS 長および RINS 径

RINS をアレイ化し合成像を得るには、個々の RINS は等倍の正立実像を形成する必要がある。結像理論より導かれる正立実像を得る最も短い  $Z$  の範囲は  $\pi/\sqrt{A} \leq Z \leq 2\pi/\sqrt{A}$  である。この範囲内で  $Z$  の値をさらに微細に変化させたとき、明るさと明るさムラは図6のような特性を示す。すなわち、明るさはゆるやかに変化し、1つの極大値(最大値)のみもち、明るさムラは極大値と極

\* 現在、直径  $1\phi$  の RINS 素材に、0.18 程度の屈折率分布定数を与えることは、可能となっている。

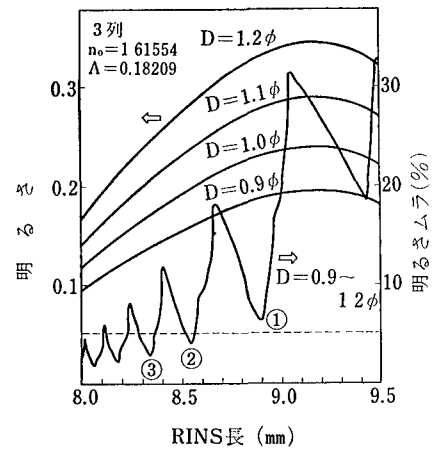


図6 RINS 長、RINS 径に関する明るさおよび明るさムラ

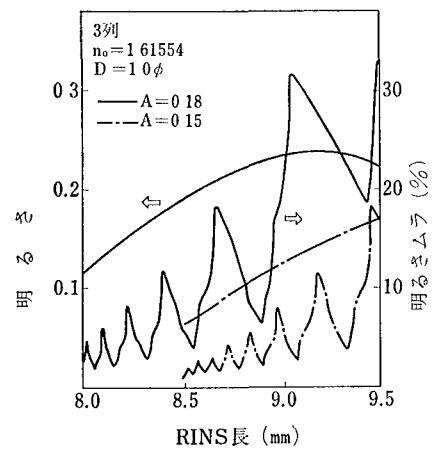


図7 Aに関する明るさおよび明るさムラ

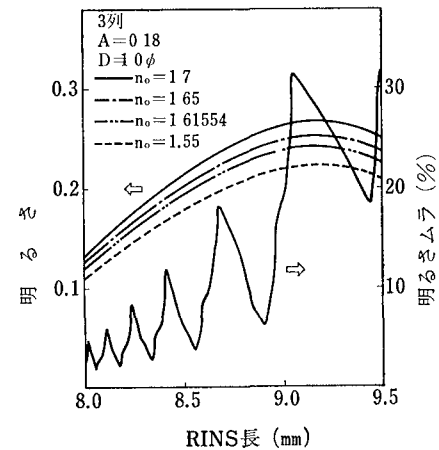


図8 n\_0に関する明るさおよび明るさムラ

小値が、繰り返し発散的に現われる。

また、 $D$  を大きくすると、明るさは増大するが、明るさムラは全く変化しない。

電子写真への適用を考えた場合、画像濃度に影響をおよぼさない光量ムラとして、2値記録に対して5~8%程度、多値記録に対しては5%以下という主観的画像評価結果がある。したがって、明るさと合わせて考えれば、②の極小値を与える値を選ぶのがよい。

#### 3-3 屈折率分布定数および中心屈折率

図7に示したように、 $A$  を大きくすると明るさは増大

しながら、また明るさムラは変化することなく、横軸方向に全体的に移動する。さらに図8に示したように、 $n_0$ を大きくした場合には、 $D$ に関する変化と同様な傾向を示す。図示は省くが、 $\Delta n$ については $A$ と同様な変化となる。

### 3-4 輝線のX方向への移動

明るさムラについて②の極小値を与える $Z$ をもつ3列RINSアレイにおいて、輝線の位置を $X$ 方向に移動させたとき、明るさ

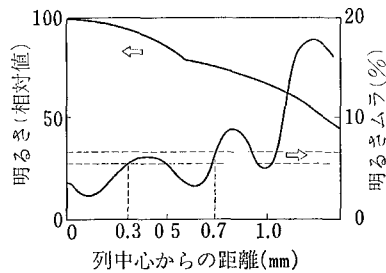


図9 輝線のX方向への変化と明るさおよび明るさムラ

および明るさムラは図9に示したように変化する。明るさムラについては $\pm 0.7$ mm以内が7%以下であり、 $\pm 0.3$ mm以内で5%以下でありこの範囲では明るさの変化も少ない。

また、中心から少し離れたところに最も明るさムラの少ないところのあることがわかる。

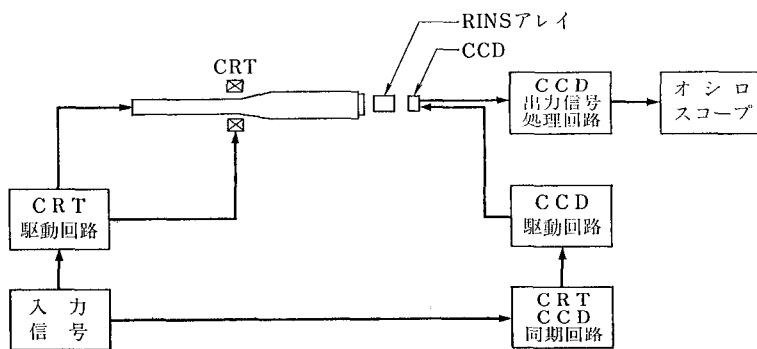


図10 測定装置の概略図

### 3-5 CCDによる観測

図10に示したように、RINSアレイによって結像させたCRTの輝線パターンを、CCDラインセンサによって観測した。

RINSアレイサンプルは、 $N=3$ 、 $D=1.0\phi$ 、 $n_0=1.61554$ 、 $A=1.8209$ のもので、 $Z$ として次の2種を用いた。すなわち、 $Z$ を明るさの最大値近傍の91mmに選んだサンプル1と、 $Z$ を明るさムラの極小値②の近傍の8.6mmに選んだサンプル2である。

図11は、各々のサンプルについて観測したCCDの出力波形である。サンプル1でみられる

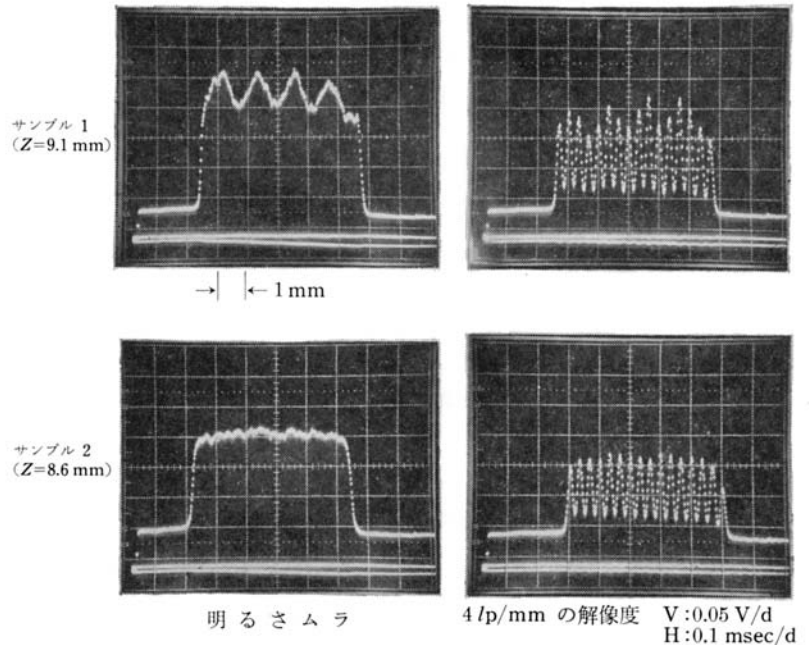


図11 CCDによる出力波形

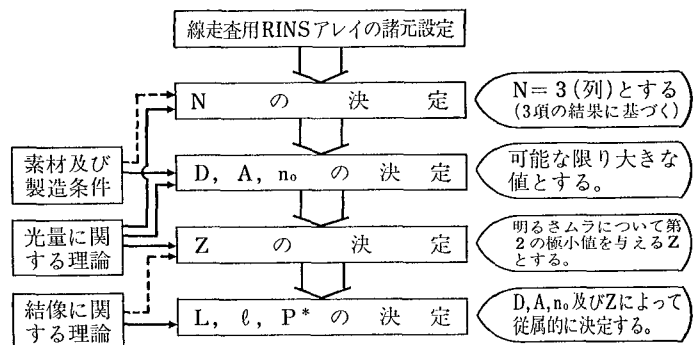
1 mm 周期の明るさムラが、サンプル2では、著しく減少しているのがよくわかる。サンプル1の明るさムラは、28%にも達し、計算結果と一致している。また4 lp/mmの輝点パターンに対する出力波形は、サンプル1および2ともコントラスト65%以上の高解像度を示した。

## 4 線走査用RINSアレイの最適条件の設定<sup>5)</sup>

3項までの検討結果より、線走査用RINSアレイ諸元と明るさ、および明るさムラとの関係をまとめると次のようになる。

まず、列数( $N$ )に関しては、3~4列まで明るさは増大し、その後は変化しない。さらに、3列RINSアレイに限ると以下の関係がある。

- i) 明るさは、 $Z$ について1つの極大値(最大値)をもつゆるやかな変化を示



\*P: ピッチ長=光路1周期の長さ

図12 適正条件の設定フロー

- し、 $D$ ,  $A$ ,  $n_0$ ,  $\Delta n$ の値が大きくなれば増大する。
- ii) 明るさムラは $Z$ について、極大値と極小値がくり返し発散的に現われる変化を示し、この $Z$ に関する特性は、 $D$ ,  $n_0$ には関係なく、 $A$ と $Z$ に依存する。
  - iii) 明るさムラの極大値および極小値は  $D$ ,  $A$ ,  $n_0$ ,  $\Delta n$  に関係なく、 $Z$ のみに依存する。

以上のことから、各諸元が明るさまたは明るさムラのいずれかの特性に関係していることがわかる。したがって明るく、明るさムラの少ない線走査用 RINS アレイを得るには、すべての諸元を考慮しながら設計する必要がある。また、設計に際しては、ガラス素材および製造上の諸条件も考慮されなければならない。

ここでは、各諸元の条件設定を図12に示したフローによって行なった。

適正条件設定の一例を示すと、表1のようになる。

表1 線走査用 RINS アレイの諸元設定例

列数	( $N$ )	3	列
RINS 径	( $D$ )	1.0 mm	
屈折率分布定数	( $A$ )	$0.18476 \text{ mm}^{-2}$	
中心屈折率	( $n_0$ )	0.61554	
RINS 長	( $Z$ )	856 mm	
物体(像側)距離	( $l$ )	5.2 mm	
共役長	( $L$ )	190 mm	
ピッチ長	( $P$ )	14.6 mm	

この諸元設定によって得られた RINS アレイの明るさは 0.23 であり、明るさムラは 5% である。(現在、製造上制約されている  $D$ ,  $A$  などをもっと大きくできるならば、今後さらに明るくすることが可能である)。

## 5 CRT+RINS アレイ 露光系の特性

4 項の設計条件に基づいて試作した A 4 幅 RINS アレイを、CRT と組み合わせて露光系を構成し、図 10 に示した装置を用いて、その光学特性を調べた。

### 5-1 露光系の明るさおよび MTF

露光系の明るさおよび MTF 特性を、図 4 における物体側距離 ( $l_0$ ) および像側距離 ( $l_i$ ) のデフォーカス量  $\Delta l_0$ ,  $\Delta l_i$  との関係において求めた。

その結果、4 lp/mm の MTF と明るさについて、図 13, 図 14 に示したような曲線を得た。

MTF については、物体をフォーカス位置に固定した場合 (すなわち、 $\Delta l_0=0$  の場合)、 $\pm 300 \mu\text{m}$  以内の  $\Delta l_i$  において、40% 以上の値となっている。また線走査に用いた際の特徴として、MTF, 明るさとも、 $\Delta l_0$ ,  $\Delta l_i$  の対称的な変化に対して安定であることがわかる。

### 5-2 RINS アレイの軸倒れと MTF

球面レンズにおける光軸倒れと同様に、RINS アレイの軸倒れも、結像性能に大きく影響する。ここでは、図 15 に示したように、3 次的に、 $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  軸を定め、

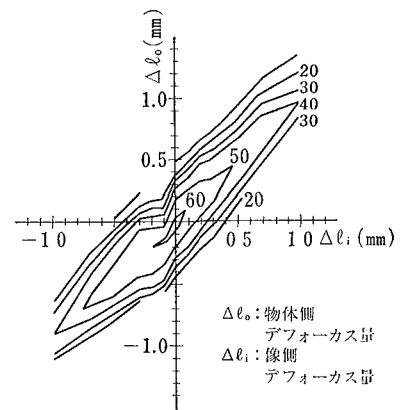


図 13 4 lp/mm の等 MTF 曲線

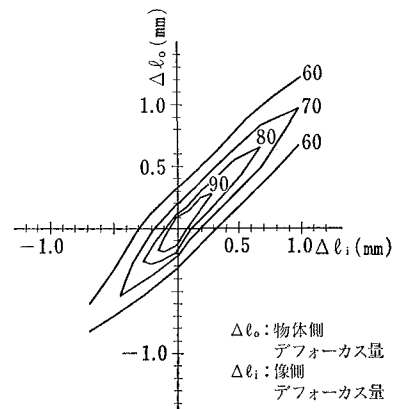


図 14 等明るさ曲線

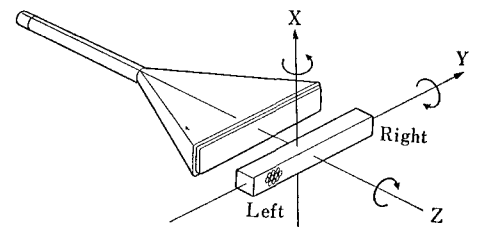


図 15 RINS アレイの軸設定

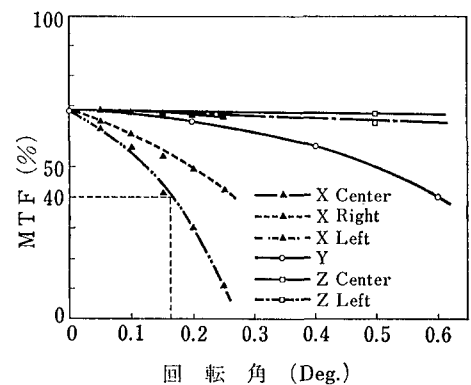


図 16 RINS アレイ軸倒れと MTF

CRT 発光面に対して、相対的に軸回転させた場合の MTF の変化を、各軸について独立に求めた。

図 16 にその結果を示す。図 15 における最適設定位置から各軸を矢印の方向に回転した場合の角度変化にともなう MTF の変化である。

図 16 より明らかなように  $X$  軸回転によるアレイ両端

での MTF 低下が最も大きい。実際の露光系では、これらの現象が合成された形で現われるが、X軸の回転方向について、特に留意する必要があるといえる。

## 6 CRT 走査記録<sup>1)517)</sup>

### 6-1 記録システムの構成

図 17 に全体の構成を示す。文字発生器からの入力信号を CRT により輝点走査し、その輝点パターンを RINS アレイによって感光体ドラム上に露光させたのち、電子写真プロセスによって、記録画像を得る。

露光系には、CRT の蛍光体として P-11 (JEDEC 規格番号) を用い、感光体として Se を用いた。図 18 に、それらの分光特性を示す。このように適合させることにより、

- ① 蛍光体の分光エネルギーのピーク波長が、感光体分光感度のピーク波長域にあり光量的に有利である。
- ② 蛍光体の分光エネルギー分布が、限られた波長域に集中しているため、RINS アレイの色収差の影響が少ない。

などの利点がある。

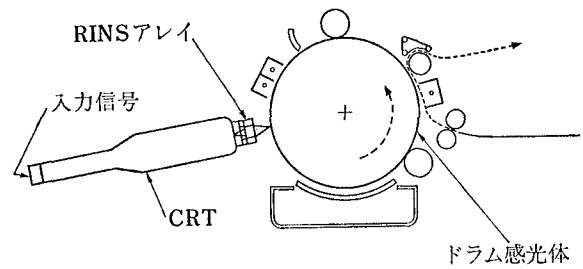


図 17 記録システムの構成図

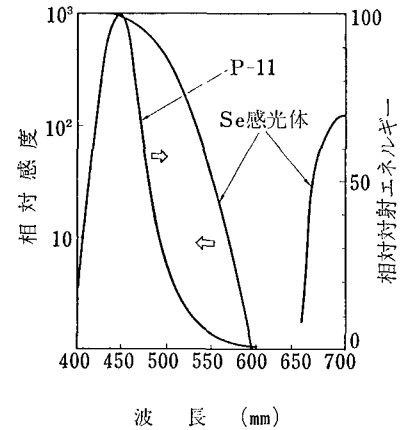


図 18 蛍光体および感光体の分光特性

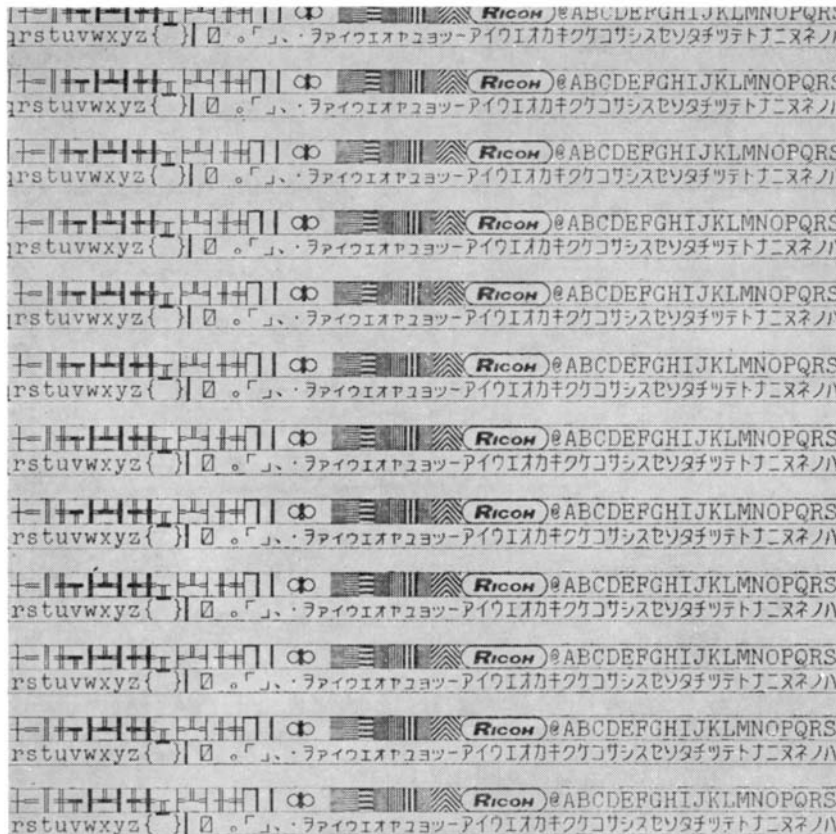


図 19 画像サンプル例

### 6-2 記録画像

本記録システムにおいて、主走査および副走査とも 8 l/mm の線密度で、デジタル走査記録を行った。

その結果、CRT 走査速度 0.375  $\mu$ sec/ドット、すなわ

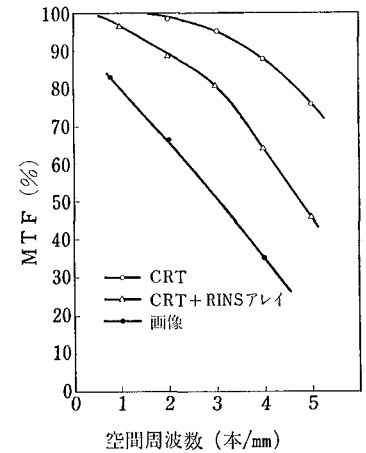


図 20 記録系の MTF 特性

ち A 4 換算にして、14 秒/枚の高速走査記録において、画像濃度 1.1 以上の記録画像を得た。その画像サンプル例を図 19 に示した。これまで問題とされてきた明るさムラに起因する周期的な濃度ムラは、認められない。

また、解像度に関しては、図 20 に示したように、本露光系における最終 MTF として空間周波数 4 lp/mm において、35%以上の値を画像上で得た。



### 6-3 OFT との比較

CRT+RINS アレイ露光系と OFT 露光系を、主な性能項目について比較すると表2のようになる。

まず、性能面で、素子の解像力はほぼ同等であるが、焦点深度は、RINS アレイの方が大きい。明るさは、まだ RINS アレイのほうがいくぶん不足しているが、記録実験においては、CRT の高輝度変調により生じる輝点ボケの影響が、OFT に比べて少ないことから、記録系の露光量は、ほぼ同程度にすることが可能である。RINS アレイの明るさムラについては、画像に影響しない値となっており、この点に関しても OFT と同等と考えてよい。

また、信頼面では、RINS アレイの焦点深度が比較的大きいため、露光系の設定を容易にし、ドラム偏心などによる記録面の変動に対して安定であり、保持機構が簡略化される。

表2 OFT と CRT+RINS アレイとの比較

	O F T *	CRT+RINS アレイ
素子解像力	16 lp/mm	16 lp/mm
焦点深度 (4lp/mmでのMTFが 40%以上のデフォー カス)	+100~+200 μm	±300 μm
明るさ	0.34	0.23
明るさムラ	なし	5%
光学素子面と 記録面の距離	0.1 mm	6~10 mm

\* 2段 OFP による非接触記録の場合

さらに記録面との距離が大きいことも、RINS アレイの有利な点である。RINS アレイは、素子端面への粉塵（トナーなど）の付着が少なく、粉塵が付着した場合においても、OFT が画素分解による光伝達素子であるのに対して、複数個の RINS により、空間的に合成像を形成するので、輝点情報をそこなうことはない。

以上のように RINS アレイを用いた CRT 走査記録は、性能面で、OFT による非接触記録に比べて遜色なく、信頼面で、その欠点を補う利点を有しているといえる。

### 7 おわりに<sup>12)</sup>

本報告では、線走査用 RINS アレイの光量特性に関す

る最適条件の設定と、それを用いた CRT 走査記録について述べた。

RINS アレイについては、各諸元を適正化すれば、明るさ、および明るさムラとも、線走査用に供し得る性能を達成することが明らかとなった。

さらに、その試作品を CRT と一体化した露光系を電子写真記録システムに適用し、OFT に比べ性能面で遜色なく、かつ、その欠点を補償し得るノンインパクトプリンタを実現する見通しを得た。

現在、デジタル情報の出力機器の領域においては、個々の特徴を生かした様々な記録方式が検討されている。

電子写真プロセスを用いたノンインパクトプリンタに限ってみても、すでに実用化されている OFT やレーザプリンタに加えて、固体走査露光を可能にするモノシック構造の LED アレイや LD アレイの試作研究が行なわれている<sup>12)</sup>。また、それらに適合する感光体の研究も活発である。ここで得た線走査用 RINS アレイは、各種記録方式に適用できる結像素子である。しかし、4項に述べたように、まだ明るさ向上の可能性も残されており、色収差の除去、各諸元の設定条件の再現性などと合わせて、今後の検討課題であると考えられる。

おわりに、本研究は、社内の多くの方々のご指導とご協力のもとに行なわれたものであり、関係各位に対し、感謝いたします。また、RINS アレイの試作に関してご協力をいただいた日本板硝子（株）の西沢氏並びに遠山氏に、感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 例えば、永井他、信学技報、I E 77-45 (1977)
- 2) 特公昭47-28057
- 3) 特公昭47-28058
- 4) 越智 画像電子学会誌 4, 1, 13~21 (1975)
- 5) 井口他 第40回応用物理学会学術講演会予稿集
- 6) 小椋, Ricoh Technical Report No. 2
- 7) 坂本他・電子写真 12, 1, 13~21 (1973)
- 8) 河津, 光学技術コンタクト 17, 7, 17~26 (1979)
- 9) 北野, イメージング 25 (1979)
- 10) Y. Ogura, M. Kawazu Topical Meeting on Gradient Index Optical Imaging Systems, Technical Tub 1 May (1979)
- 11) M. Kawazu, Y. Ogura. Topical Meeting on Gradient Index Optical Imaging Systems, Technical, WC1 May (1979)
- 12) 例えば梶村他 第40回応用物理学会学術講演会予稿集

# ジアゾ乾式複写プロセスにおけるアンモニアのリサイクリングシステム

Recycling System of Ammonia at Diazo-dry developing Process

松井 猛\* 渡辺秀夫\* 高橋典久\*  
Takesi Matsui Hideo Watanabe Michihisa Takahasi

## 要 旨

ジアゾ乾式複写法における最大の欠点であるアンモニアの脱臭を目的として、感光紙に付着したアンモニアを含め、極力アンモニアを系外に出さないリサイクリングシステムについて研究を行なった。

このシステムはシールされた現像部、冷却水によるアンモニア吸収塔、吸収した希薄アンモニア水を濃縮利用する精留塔、およびこれら各部とシステムをコントロールする制御部から成り立っている。このシステムにより99.9%以上のアンモニアを循環利用し、“官能的”なレベルで無臭化を達成することができた。装置の小型化、信頼性等についても検討を行ない、実際の複写機に内蔵してみた結果、目的とする性能を確認することができた。

## ABSTRACT

To deodorize ammonia odor which is the biggest disadvantage of diazo dry developing process a recycling system of ammonia was studied for preventing ammonia from being drawn from the system and the developed material.

This System consists of a sealed developing Chamber, a column for absorbing ammonia by cooling water, a distillation column for concentrating dilute ammonia aqueous solution, and a controller for regulating these units and the overall system.

With this system, more than 99.9% of ammonia can be recycled attaining 'Non-odor' level.

Further study was carried out to make the system more compact and reliable. The system was installed in an actual copier, and proved to satisfy the original objective of deodorizing.

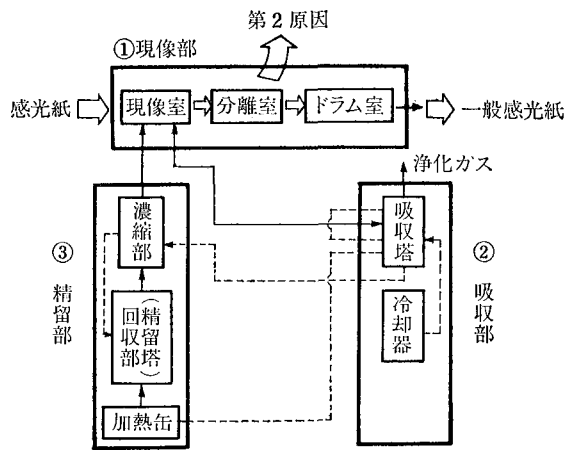
## 1 はじめに

ジアゾ乾式複写機は安価で仕上がりのよい画像を得るなどの長所をもちながらも、現像過程でアンモニアガスを用いるために、排ガス、作業環境、複写物の臭気およびアンモニア現像液の交換回数が多いことなどが欠点となっている。このうち、排ガスの臭気については過去種々の無臭化方法が研究され、提案されている<sup>1),2)</sup>。代表的な方法として水洗法、吸着法、触媒法<sup>3),4),5)</sup>がある。これらの方法の中で触媒法は装置が比較的小型にできることや、脱臭のための消耗品\*がいらないため早くから商品化され、現在に至っている。しかし、作業環境や複写物の臭気およびアンモニア現像液の交換回数が多いことなどの欠点は解決されていない。

本研究はこれらの問題を解決することを目的とし、アンモニアをリサイクルする方式の検討をすすめてきた<sup>6)</sup>。

この方式は図1に示したように、①従来と同等以上の効率でジアゾ感光性複写紙を現像すると同時に、現像後の臭気を除く現像部、②現像部から吸引したアンモニア含有ガスからアンモニアを回収し、浄化されたカスを室内へ放出可能とする吸収部、③吸収されたアンモニアを再び現像ガスとして現像部へもどし、かつ、浄化された吸収液を再生する精留部から構成される。本研究は、これらの三つの基本要素を現行の複写機と同等の限られた空間の中に組み込むとともに、これをシステムとして作動させるための要件の適正化を行なうためにすすめられてきた。現像部についてはより小さい吸引ガスで無臭化するための密閉構造と、現像効率を上げるための現像条件、現像後の複写物の無臭化を行なうための脱気装置について検討を行なった。吸収部、精留部については主として吸収塔、精留塔の形状と非定常操作のもとでも安定に作動しうる充填物の材質について検討した。システム全体については物質熱収支および各要素の動特性を把握することによって、系の省資源、省エネルギー化をすすめるとともに制御方法の適正化を行なった。

★感光紙事業部 開発部  
Development Department, Sensitized Paper Division



①は限られた風量を吸引されることにより負圧にされ、臭気の洩れを防がれた密閉型現像室と、コピーの臭気を除くドラム室、第2原因のみと分離する。分離室より構成される。  
 ②は現像室より吸引したアンモニア含有ガスを塔底部に導入し、かつ冷却された吸収液を塔頂部より供給する吸収塔から送られ供給する吸収塔および、冷却器より構成される。  
 ③濃縮部、精溜部、加熱罐より構成され、それぞれ吸収塔から送られてきたアンモニア水を予熱し、かつ精溜後吐出ガスを濃縮する機能、加熱罐から供給される蒸気流で塔頂部から供給されたアンモニア水を精溜する機能、蒸気発生し余剰浄化水を排出する機能をもっている。

図1 アンモニアリサイクリングプロセスの概要

その結果、アンモニアをリサイクルし無臭化する方式を確立した。以下研究結果の概要をのべる。

## 2 実 験

### 2-1 試 料

現像条件を定量化するために感光紙としてリコーの市販の感光紙 80R, 80E, 108, 403IZE, PF, を用いた。標準ガスとして乾燥アンモニアおよび air ベースの 20 ppm, 200 ppm, 2,000 ppm の濃度のアンモニア混合ガスを用いた。アンモニア水の標準液は試薬特級の炭酸アンモニウムをイオン交換水に溶解し 10 mg/l, 100 mg/l, 1,000 mg/l 濃度の溶液を調製した。

### 2-2 実験装置および実験方法

現像実験は図2に示した装置を用い、感光紙を所定水分に調湿したのち、所定ガス比率、ガス流速、ガス温度のもとで行なった。画像濃度はホットボルト社製の濃度計、画像色調は日本電色工業製の ND-504DE 型色差計を用いた。

現像後感光紙のアンモニアガス量は、下部に攪拌翼を設けたステンレス製の 100 mmφ×600 mm の円筒の中に少なくとも3秒以内に投入し、1分後に検知管をさし込み測定した。ガス検知管は、光明理化製の北川式検知管を用い、それぞれ標準ガスで較正した。この測定値  $m_1$  から、式(1)にもとづいて算出した値をコピー臭気とした。

$$W_1 = \frac{17 \times c \times m_1 \times n \times 10^{-3}}{22.4 \times (273 + \theta) / 273} \dots\dots(1)$$

$W_1$ : コピー臭気: mg/A4       $n$ : A4 換算定数  
 $c$ : 測定器の内容積       $\theta$ : 測定温度 °C  
 $m_1$ : 検知管読み取り値: ppm

感光紙上のフリーのアンモニア濃度の測定は以下の方法で行なった。

イオン交換水 50 cc を 500 cc のポリエチレン容器にとり、現像後の感光紙を3秒以内に投入、密封した後十分振盪した。次に液のみを傾斜法で採集し、容器の洗浄水と合わせ、全体量を 100 cc としたのち、電気化学(株)製隔膜電極 HG-3 を用いてフリーのアンモニア濃度を測定した。この読み取り値  $m_2$  から、式(2)で算出した値  $W_2$  をフリーアンモニア付着量 (mg/A4) とした。

$$W_2 = 0.1 \times m_2 \times n \dots\dots(2)$$

$W_2$ : フリーアンモニア付着量 (mg/A4)  
 $m_2$ : アンモニア隔膜電極測定値 (mg/l)

次に、全アンモニア付着量  $W_3$  は上記の溶液に強アルカリを添加することによって遊離したアンモニア増加量の読み取り値から式(2)と同様に算出した。

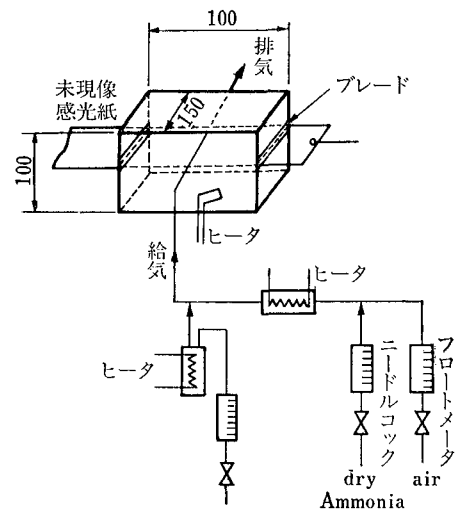


図2 現像性シミュレーション装置

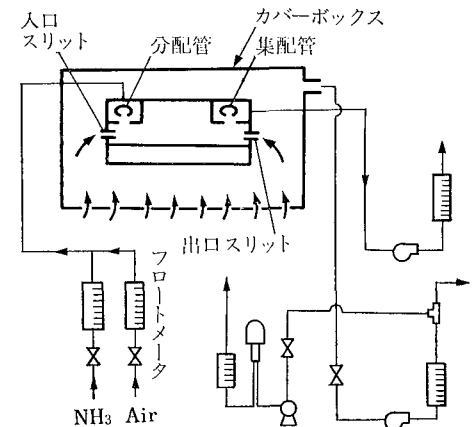


図3 現像室ガス流れシミュレーション実験装置

現像室の微小風速の流動状態を推定するために、実際の現像室に相当する模擬箱を厚さ5mmのアクリル板で作製し実験した(図3)。

現像ガス分配管の最適化を行なうために、微細な孔をもつ単管および二重管を用いて、吐出風向、吐出強度を定量的に調べた。測定は静止した感光紙に孔を向け、キャリア空気にアンモニアを5%添加して、感光紙を発色させることによって行なった。模擬箱内のガス分布も同様の方法で調べた。

現像室内のガス流れの構造依存性を調べるために、極微差圧測装置(Validyn Engineering Co. US製)を用い、空気のみ模擬箱に導入したときの微小差圧変化を調べた。この測定値から内部の所定の位置での流動状態を測定した。

次に通・排紙口の密閉性を調べるために、模擬箱に5%のアンモニアを添加した所定風量の空気を導入し、カバーボックスより所定風量を吸引して、その濃度をガス用アンモニア隔膜電極を用いて測定した。

吸収塔は内管60φ 外径100φの二重管で、内管に所定の充填物を600~1,500mmの高さまで充填したものを用いた。外管には冷却用フロン蛇管をもうけ、エタノールを封入した。5°C~30°Cの温度に調整した空気を底部より20~100l/minの風量で導入し、塔頂より5°C~30°Cの水(水道水)を供給した。塔底、塔頂間の差圧を測定し、塔内線速と圧損の関係を調べた。

次に導入空気に乾燥アンモニアを所定濃度添加し、吸収後の排出ガス中、アンモニア濃度および回収後の液中アンモニア濃度を測定した。ガス流量および液流量は、草野科学製フロートメータにより測定した。

精留塔の実験は、各種充填物を充填した真空のジャケットをもつガラス製の内径50mmφ 充填高さ400~600mmの充填塔を用いた。原料供給量は前出のフロートメータで測定し、濃度はあらかじめボーム比重計で測定した。罐出液濃度は前出のアンモニア隔膜電極で測定した。濃縮部は真空のジャケットをもつガラス製の蛇管型熱交換器を用いた。現像部、吸収部、精留部を連結した場合のそれぞれの部位の温度変化を、熱電対/リニアライザ/記録計で測定、記録した。

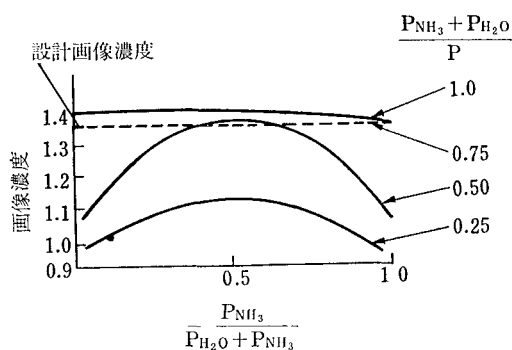
### 3 実験結果および考察

#### 3-1 現像部

##### 3-1-1 現像特性

最少量の吸引によって臭気の洩れをなくすには、最少量のアンモニアで最大限の現像効率を得る必要がある。

現像効率とは、感光紙上のジアゾ、カプラーのカップリング反応による染料形成の度合を意味し、画像濃度をもって評価する。現像効率に影響する因子として感光紙(感材、助剤、ベースなど) 現像混合ガス比率、温度



$P_i$ : 分圧  $i$ : 成分名  $P$ : 全圧  
 $P = P_{air} + P_{NH_3} + P_{H_2O} \approx 1 \text{ atm}$   
 画像濃度: マクベス濃度値  
 画像濃度は希釈率( $(P_{H_2O} + P_{NH_3}) / P \times 10^{-2}$ )が0.5以下になると著しくガス組成の影響をうける。表記の目的のためには  $P_{NH_3} : P_{H_2O} : P_{air} = 1 : 1 : 2$  がよい。

図4 画像濃度のガス組成依存性

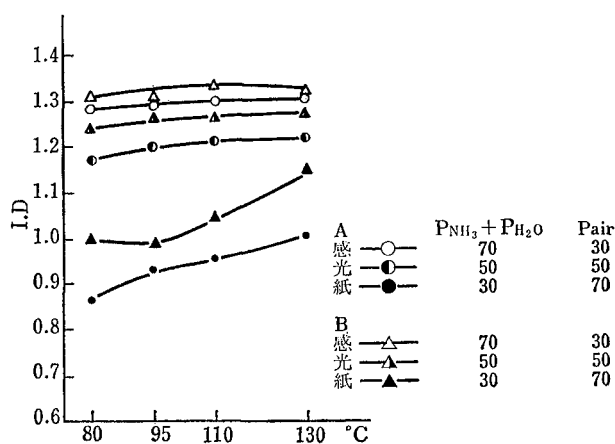


図5 現像性と現像温度の関係

(雰囲気温度と感光紙面温度)、滞留時間、感光紙面の混合ガス線速などが考えられる。

図4は所定温度における種々のガス組成と画像濃度の関係を示したものである。これによれば、アンモニア、水蒸気、混合比率が50%であるときに画像濃度の最大値を得ることを示し、また、空気によって希釈されても希釈比率が50%までは、上記の混合比率の近傍において、目標とする現像性を維持し得ることを示している。このことは、第二原図および一般感光紙を用いた場合と同様な結果が得られた。とりわけ第二原図感光紙においては、発色濃度とリプリント濃度もこの傾向について良い一致をみた。紙中水分値が数%から12%までの実験では発色濃度の差が認められなかった。

図5は所定のガス組成のもとでの現像温度と画像濃度の関係を示したものである。これによれば温度の高くなるにつれ、発色濃度が高くなった。この傾向は特に空気の希釈比率の高いほど顕著であった。さらに現像室にアイロン板を置き、現像中アイロン板に接触させたところ画像濃度が高くなった。一方現像前に感光紙を80°Cの

アイロンで6秒間加熱したのち現像したところ、予熱しなかったものと比較して、1.32から1.25に濃度が低下した。感光紙とガスの水平方向の線速度を0.25から1.85 m/sec, まで変えた場合には、ほとんど画像濃度に変化が生じなかった。

以上のことから、次のように現像モデルを考えた。アンモニアと水分子がガス雰囲気から感光紙表面に移動する。

この際、拡散境界膜はほとんど無視し得る。感光紙に吸収(凝縮ということも考えられるが、化学量論的には吸収に近い)した水とアンモニアは感光紙の内部の層にただちに移動せず、ごく表面近傍で雰囲気をアルカリにし染料形成を行なっているものと考えられる。

### 3-1-2 コピー臭気

現像後の感光紙に付着したアンモニアは、感光紙を加熱脱気することにより除くことができる。実験は短時間で現像後の付着アンモニアを脱気するのに必要な熱量を与える方法および現像後感光紙中に含まれるアンモニア量を正確に定量化する方法を確立するために行なわれた。

現像後のコピー臭気を除くために種々検討した結果<sup>8)</sup>、所定温度のヒートドラムに圧接する方法を採用した。ドラムの表面温度を変化させた時の接触時間と、前述の三種のアンモニア付着量との関係について測定した。一般には、加熱板にシート状のものが圧接された場合の伝熱量は式3で表わされる<sup>8)</sup>。

$$\alpha_c = \frac{1}{\gamma_c} = \frac{10^4}{\frac{\delta_1 + 23}{\lambda_1} + \frac{\delta_2 + 23}{\lambda_2}} \frac{P}{H} + \frac{10^6 \lambda f}{\delta + \delta_2} \dots \dots (3)$$

- $\alpha_c$ : 接触熱コンダクタンス                    kcal/m<sup>2</sup>h<sup>o</sup>c
- $\gamma_c$ : 接触熱抵抗                                m<sup>2</sup>h<sup>o</sup>c/kcal
- $P$ : 接触圧力                                    kg/cm<sup>2</sup>
- $H$ : 接触固体のやわらかいほうのかたさ (ブリネル, ビッカス)                    kg/mm<sup>2</sup>
- $\lambda$ : 接触固体の熱伝導率                    kcal/mh<sup>o</sup>c
- $\lambda_1$ : 接触面に介在する物質の熱伝導率                    kcal/mh<sup>o</sup>c
- $\delta$ : 接触面の最大粗さ (通常の切削面                     $\mu$   
研磨面では二乗平均粗さ, 中心線平均粗さの約4倍に当たる)
- $\delta_1$ : 温度跳躍 (ジャンプ) 距離                     $\mu$
- $c$ : 無次元定数
- $\lambda, \delta$  の添字は接触固体の区別を表わす

この式によれば接触熱コンダクタンス  $\alpha_c$  は接圧状態の因子  $\delta_1$ ,  $H$  と材料に関する因子  $\lambda$ , および接圧  $P$  により決定される。

パネラーを使って調べたコピー臭気強度の関係によれば、両者はほぼ一次の関係にあることを示した。したがって、目標とする「無臭」のレベルはコピー臭気 0.2

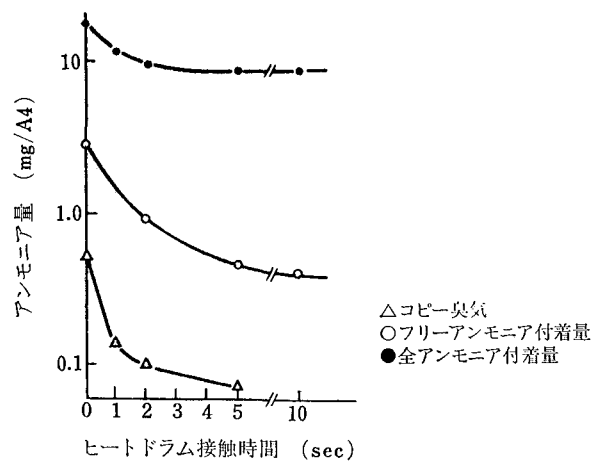


図6 アンモニア付着量

mg/A4 以下ということになった。

図6にドラム表面温度を変化させた場合の接触時間とコピー臭気、フリーアンモニア付着量、全アンモニア付着量の関係を示した。この結果によれば、ドラム表面温度が90°C以上になると、接触時間が1秒までは、コピー臭気が大きく低下し0.01 mg/A4のオーダーになった。フリーアンモニア付着量も同様の傾向を示した。また、全アンモニア付着量の接触時間依存性は小さかった。また、接触時間が1秒以上の場合は、コピー臭気やフリーアンモニア付着量の変化率は減少した。

現像前後の感光紙の保有水分量の変化を重量法によって測定したところ、紙中水分4%の“乾いた”状態で15 mg/A4の増加、12%の“湿った”状態で0 mg/A4という結果をえた。ところで、全アンモニア付着量は最大18 mg/A4であった。これらの物質収支から次のことが考えられる。アンモニア/水の平衡関係から凝縮したときの液相は、気相のアンモニア組成の1/10以下になる<sup>9)</sup>。したがって、現像室内の雰囲気から選択的に、アンモニアが水蒸気より多く感光紙に移動する。そして、もともとあった紙中の表層の水分と反応場を形成し、PHを上昇させ染料を形成させ、過剰のアンモニアと水分は紙の繊維へ浸透し、助剤の酸やパルプ中の硫酸バンドと塩を形成する。そして、塩を形成しないフリーのアンモニアのうち、ごく表層のアンモニアの一部が加熱、脱気され、残りのフリーのアンモニアは紙中を“ゆっくり”拡散して空気中に放出されるために、みかけの臭気濃度は「無臭」になったものと考えられる。実用上コピー臭気の無臭化はこのレベルで、達成されたものと考えた。

脱臭後の放置したコピーのコピー臭気変化率は指数関数的に時間とともに減少した。

### 3-1-3 臭気漏洩防止

現像特性の実験によって現像ガス組成の最適範囲は求められたが、希釈空気の導入を最少にして、現像室臭気

の洩れをどのようにしてなくすかという点については明らかでないので種々の検討を行なった<sup>10)</sup>。現像室の密閉構造に関する実験方法と結果は以下のとおりである。

ガス分配管の均一吐出は、10 mm 間隔の 2 mmφ の細孔をもつ二重管を用いて、5~30 l/min の範囲でガスを供給することにより安定的に得られることがわかった。さらに内管の先端と導入側の所定位置の一部の孔を閉じたほうがより安定な均一吐出ガスがえられることが明らかとなった。また、吸引管は単管でよいことが確認された。今までの現像部では、給紙口と排紙口でガスの洩れが起ころがちであったのを、現像ガス吐出孔および吸引孔を給紙口、排紙口とそれぞれの位置から 20 mm 内側に設け、孔の前後に 3 mm の間隔の案内板を設けることによって、非常によい密閉性をうることができた。さらに、給排紙口の密閉ローラ間隔に相当する固定スリットは 0.3 mm でよいことが明らかになった。

実際の回転ローラを用いた場合についても調べたところ、同様の結果を得た。これらのことから、希釈風  $B_i$  (給紙口からの希釈風),  $B_0$  (排紙口からの希釈風), 現像導入ガス流重  $F$  の間で、

$$A = B_i + B_0 + F \dots\dots\dots(4)$$

の関係であること、また、微少差圧の測定から  $B_i = B_0$  であり、結局、

$$A = 2B + F \quad B = B_i \simeq B_0 \dots\dots\dots(5)$$

となった。

### 3-2 吸収塔

吸収塔は現像室より限られた風量で吸引したアンモニア含有ガスからアンモニアを吸収し、その処理後のガスを室内へ放出した際、実用的な所定の換気条件で実質上“臭わない”レベルまで浄化する機能<sup>11)</sup>、および吸収されたアンモニアをアンモニア水として精留塔へ送る機能をもつ。したがって、吸収塔にこのような機能をもたせるために、(吸収液量/ガス流量)比、吸収液温度、充填材などの検討を行ってきた。

ガス吸収、すなわち物質移動は式(6)のように表わされる<sup>12)</sup>。

$$dN_A = K_G \times dA \times \Delta P \dots\dots\dots(6)$$

- $dN_A$ : 移動速度 [kg-mol/hr]
- $K_G$ : 物質移動係数 [kg-mol/m<sup>2</sup>·hr·atm]
- $dA$ : 接触面積 [m<sup>2</sup>]
- $\Delta P$ : 分圧差 [atm]

図7に示した記号を使って、充填塔の場合を考える。充填物気液界面積を  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]、塔の断面積を  $S$  [m<sup>2</sup>]、微少高さを  $dZ$  [m] とすれば、 $Sdz$  [m<sup>2</sup>] 内の接触面積  $dA$  は  $a \cdot S \cdot dz$  [m<sup>2</sup>] となり、式(6)は式(7)となる。

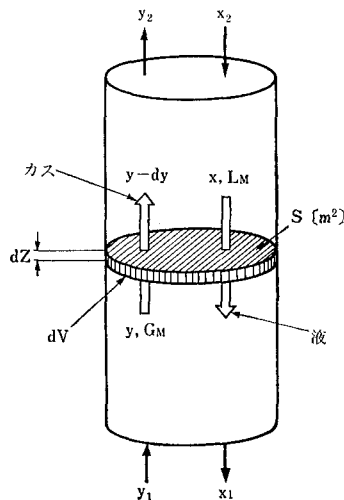


図7 充填塔における微小区間の物質収支図

$$dN_A = K_G \cdot a \cdot S \cdot dZ \cdot \Delta P \dots\dots\dots(7)$$

空気中のアンモニア分圧を  $y$ , H<sub>2</sub>O 上の NH<sub>3</sub> の平衡分圧を  $y^*$  とすると推進力  $\Delta P$  は式(8)となる。

$$\Delta P = (y - y^*) \times P \dots\dots\dots(8)$$

ここで、 $P$ : 全圧 [atm]  $y, y^*$ : mol 分率  
(8)式を(7)式に代入すると、

$$dN_A = K_G \cdot a \cdot (y - y^*) \cdot P \cdot S \cdot dZ \dots\dots\dots(9)$$

となる。一方、図7で塔内の任意の断面における微少高さ  $dZ$  を考え、ここでの物質収支をとると、

$$-d(G_M y) = -d(L_M x) \dots\dots\dots(10)$$

- ここで  $\begin{cases} G_M: \text{全ガス量 [kg} \cdot \text{mol/m}^2 \cdot \text{hr}] \\ L_M: \text{全液量 [kg} \cdot \text{mol/m}^2 \cdot \text{hr}] \\ x: \text{mol 分率} \end{cases}$

となる。一般に被吸収ガスは希薄であり、 $G_M$  は塔内を通じて不変とみなせるから、(10)式は、

$$-G_M dy = -L_M dx \dots\dots\dots(11)$$

となる。(11)式は塔の単位断面積についての物質収支であるから、(8)式の  $dN_A$  に等しい。したがって、

$$dN_A / S = G_M dy = K_G \cdot a \cdot (y - y^*) \cdot P \cdot dz \dots\dots\dots(12)$$

$$dz = \frac{G_M}{K_G \cdot a \cdot P} \times \frac{-dy}{y - y^*} \dots\dots\dots(13)$$

これを塔底 ( $y_B$ ) から塔頂 ( $y_T$ ) まで積分すると、

$$\int_{y_B}^{y_T} dz = z = \frac{G_M}{K_G \cdot a \cdot P} \times \int_{y_B}^{y_T} \frac{dy}{y - y^*} \dots\dots\dots(14)$$

ここで次のような定義がなされる。

$$G_M / K_G \cdot a \cdot P = \text{H. T. U.} \dots\dots\dots(15)$$

$$\int \frac{dy}{y-y^*} = N.T.U. \dots\dots\dots(16)$$

H. T. U. = 移動単位高さ    N. T. U. = 移動単位数  
したがって吸収塔の高さ (Z: m) は、以下のように表  
わせる。

$$Z = H. T. U. \times N. T. U. \dots\dots\dots(17)$$

このうち H. T. U. は実験で求まる値で、系、充填物、  
操作条件などの関数で H. T. U. の値の大小から、その  
系の吸収の難易、充填物の性能比較、操作条件の適否な  
どを判断することができる。一方、N. T. U. は x, y 線  
図、操作線図より以下の式によって求まる。

$$N. T. U. = \ln \left[ \frac{\{1 - (mG_M/L_M)\}^2 \cdot \frac{y_B - y_T}{y_T - y_T^*} + \frac{mG_M}{L_M}}{1 - (mG_M/L_M)} \right] \dots\dots\dots(18)$$

m 平衡線の傾き  
B, T. 塔底, 塔頂の部位を示す

図8は、3/8" ディクソンパッキングを塔径 36 mmφ  
塔高 400 mm のカラムに充填した場合の塔内ガス線速  
と圧損の関係を示したものである。これ  
によればフラッシング点は液線速を4倍変化したとき、  
ほぼ2倍変化した。同様の実験をマクマホンパッキング、  
多孔体樹脂のベレット、炭化ケイ素およびアルミナのセ  
ラミックス粒体などについて行なった。この実験結果か  
ら、各充填物について導入ガス流量および吸収液流量の  
安定操作条件を調べた。

図9は前述の式(18)にしたがって仮定された値、すなわ  
ち液温 5°C, 10°C, 液ガス比 1 にもとづいて求めた N. T.  
U. の温度依存性を示したものである。

図10は H. T. U. の塔内線速依存性を示したものであ  
る。このときの入口濃度は 50,000 ppm, 出口濃度は 10  
ppm であった。この値は 99.98% の吸収効率を示してい  
る。これらの結果から初期性能上、前述のような4種類  
の充填物が優れているとの結論を得た。しかし、ディク  
ソンパッキングやマクマホンパッキングなどの線状充填  
物は、一たん放置したのち再操作すると著しい性能低下  
をきたした。この原因としては、これらの線状充填物の  
保水性が悪く、ぬれていない時に、吸収液を導入しても  
気液接触面積が十分とれないためであろうと考えられる。

そこで、保水性のよいポリアル系多孔体ベレット (ス  
ポンジペルイータ鐘紡合成(株)製) について、その吸収性、  
保水性について調べた結果をそれぞれ図11, 図12に示  
した。この結果は、細孔径の小さなものほど保水性はよ  
いが、吸水性については悪くなることを示している。そ  
こで細孔径を変化させた各多孔体の吸収塔の性能を調べ  
たところ、50μ以下のものは初期性能は悪く、また150μ  
以上の細孔径のものは、長期放置後の性能低下が著しか  
ったので、結局、100μを中心とした親水性充填物が最

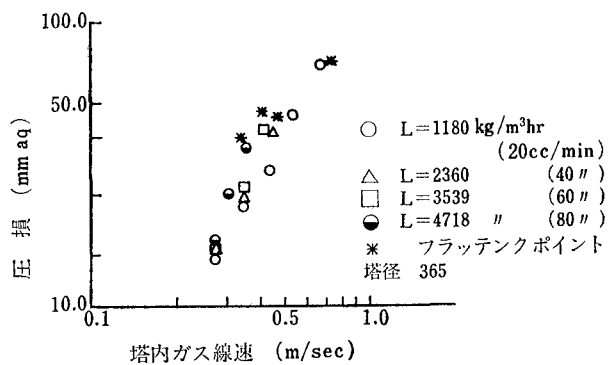


図8 塔内ガス線速と圧損の関係

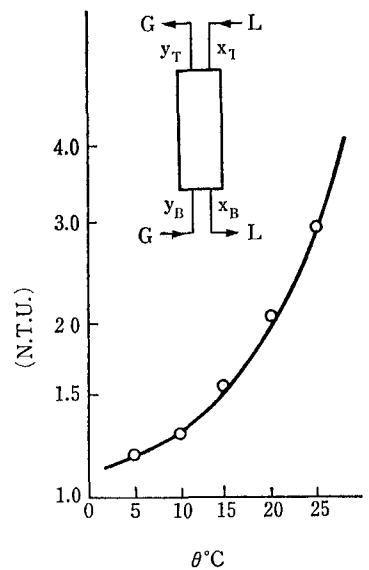


図9 N. T. U. の温度依存性

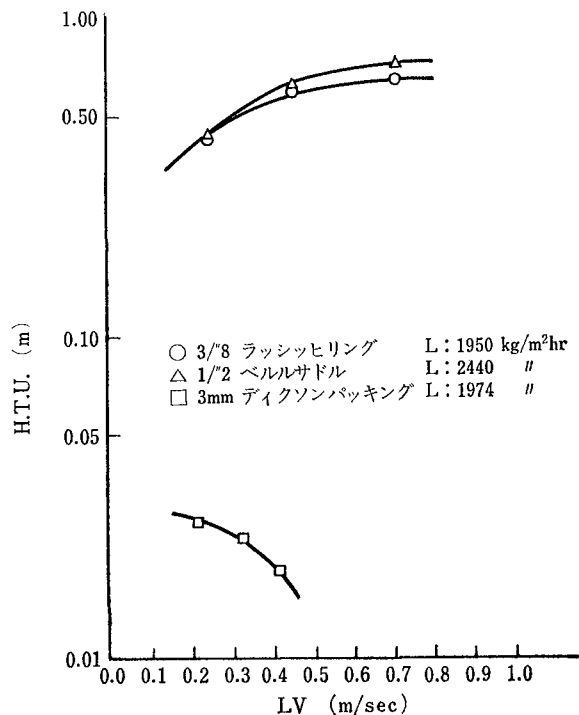


図10 H. T. U. の塔内線速依存性

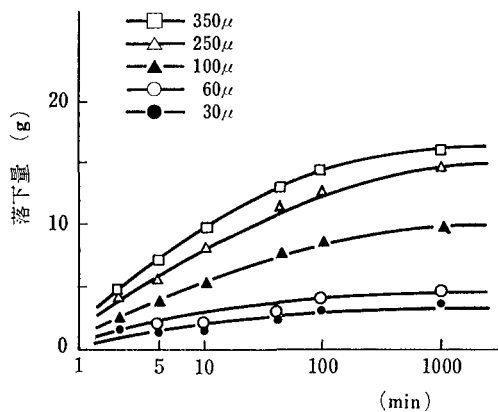


図 11 多孔体樹脂の保水性の時間依存性

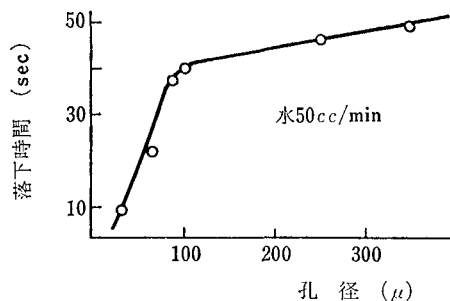


図 12 多孔体樹脂の吸水性の細孔径依存性

適であるとの結果を得た。次にガスを導入する直前に吸収液を滴下するだけで、初期性能から放置性能まで満足できる充填物について検討した結果、親水性多孔体樹脂と同様の細孔径をもつセラミックス多孔体、たとえば、東海高熱焼製のアルミナペレット、炭化ケイ素粒体がよいことが明らかとなった。

### 3-3 精留塔

精留塔は最適な混合比率の現象ガスを供給すると同時に、アンモニアをほとんど含まない水を吸収塔に供給する役割がある<sup>13)</sup>。最終吐出ガス組成は、アンモニア/混合ガス比 50%，塔底より排出される液のアンモニア濃度は数 10 ppm 以下であることが要求される。

精留塔は、原料供給口を境にして上部を濃縮部、下部を回収部とから構成される。図 13 に示した記号を用いて精留塔各部の物質収支を表すと、濃縮部では、

$$V=L+D \dots\dots\dots(19)$$

$$V \cdot y_n=L \cdot x_{n-1}+D \cdot y_D \dots\dots\dots(20)$$

となる。ただしここで示した添字  $n$  は、積み重ねられた仮想単蒸留の順番と考えてよい。回収部では、

$$V'=L'-W \dots\dots\dots(21)$$

$$V' \cdot y_n=L' \cdot x_{n-1}-W \cdot x_W \dots\dots\dots(22)$$

となる。塔全体の物質収支は、

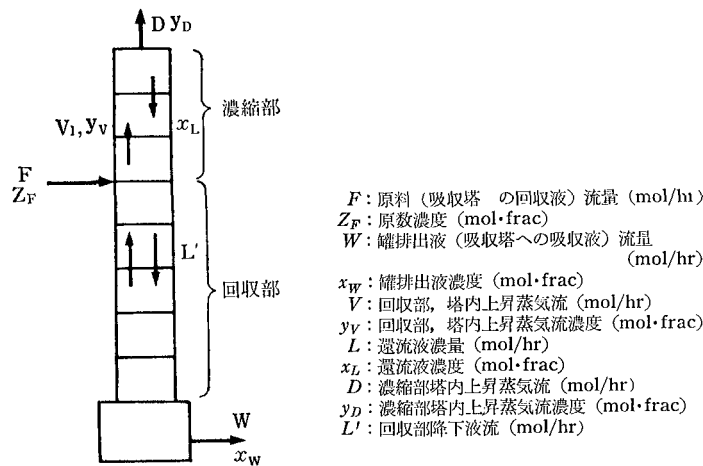


図 13 精留塔の物質収支

$$F \cdot Z_F=D y_D+W \cdot x_W \dots\dots\dots(23)$$

$$F=D+W \dots\dots\dots(24)$$

となる。原料が沸騰点の液で入ったとすると、濃縮部からの  $L$  に原料の  $F$  が加わったものが回収部の液となる。また、蒸気流の変化はないと考えてよいから、

$$L'=L+F \dots\dots\dots(25)$$

$$V'=V \dots\dots\dots(26)$$

(20), (22)を変形すると、

$$y_n=\frac{L}{V} x_{n-1}+1+\frac{D}{V} x_D \dots\dots\dots(27)$$

$$y_n=\frac{L'}{V'} x_{n-1}-1-\frac{W}{V'} x_W \dots\dots\dots(28)$$

となる。(27), (28)式は定常操作のもとでは直線関係にあり、この操作線と線図から、McCabe-Thiele の作図法により N. T. P. (現論段数すなわち必要な特性を満たす単蒸留の数) を求め、次の式より、H. E. T. P. (現論段数相当高さ) を求める。

$$Z=(N. T. P.) \cdot (H. E. T. P.) \dots\dots\dots(29)$$

表 1 は 3/8" のデクソンパッキングを用いて実験し

表 1 精留塔回収部の物質収支

No.	1	2
$F$ (mol/hr)	135	147
$Z_F$ (mol.%)	12.8	9.8
$W$ (mol/hr)	104	98.3
$x_W$ (ppm)	38	9.8
$T_V$ (°C)	84	92
N. T. P.	7.1	5.8
H. E. T. P. (m)	0.058	0.079

充填物 3/8" デクソンパッキング  $d \cdot 79 \phi$



た結果より求めた。(N.T.P.), (H.E.T.P.) の値を示したものである。これによれば数 ppm~数 10 ppm の  $x_w$  を得るためには、理論段 6~7, 理論段相当高さが 6~8 cm であればよいという結果が得られた。

$V$  の値から上昇気流の塔内線速を計算すると 1~2 cm/sec. となり、先の圧損のデータからフラッディングのない安定操作域であることが明らかとなった。同様の実験を各種充填物について行なった結果、3/8"ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、セラミックフォーム（ブリジストンタイヤ製）等が適合していることが明らかになった。図 14, 図 15 はそれぞれ罐排出液濃度の罐加熱量、供給液流量依存性を示したものである。この結果は、300~400 mol/hr の供給範囲においては、1,100 kcal/hr 以上の罐加熱量が必要であることを示している。

表 2, 表 3 は精留塔回収部の物質収支, 熱収支を示したものである。この表で No. 1, No. 2 と比較してみるとわかるように、前出の最適化された混合比率の現象ガ

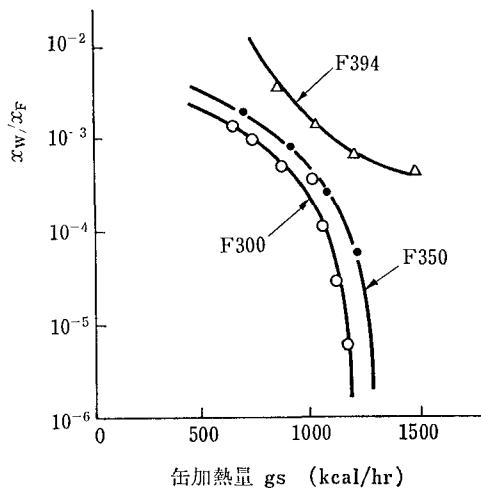


図 14 排出再生液濃度  $x_w$  と供給液濃度  $x_F$  の罐加熱量依存性

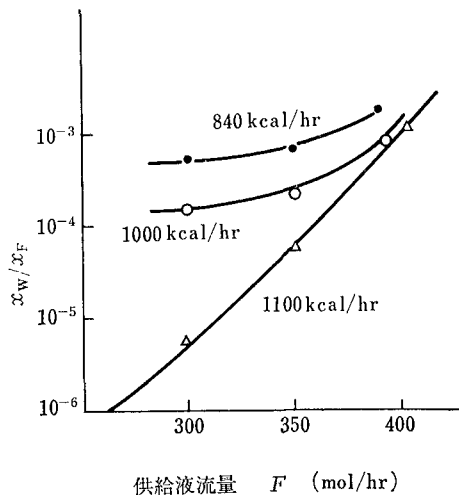
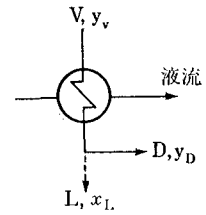


図 15 排出再生液濃度  $x_w$  と供給液濃度  $x_F$  の供給依存性

表 2 精留塔濃縮部の物質収支

No. 1	1	2
$V$	109	84.9
$y_V$	30.7	25.8
$D$	-61.1	-49.0
$y_D$	54.5	99.9
$L$	-47.4	79.8
$x_i$	6.9	21.3
$\theta_{1i}$	89.2	91.0
$\theta_{1o}$	79.5	47.5
$\theta_{2i}$	33.1	18.0
$\theta_{2o}$	76.0	50.5
$\phi_1$	0.173	0.596
$\phi_2$	0.765	0.445



$\theta_{1i}$  精留塔回収部からの吐出ガス温度(ガス入口温度)  
 $\theta_{1o}$  精留塔濃縮部からの吐出ガス温度(ガス出口温度)  
 $\theta_{2i}$  液入口温度  
 $\theta_{2o}$  液出口温度  
 $\phi_1$  ガス側温度効率  
 $\phi_2$  液側温度効率

表 3 精留塔濃縮部の熱収支

No. 1	1	2
$H_V$	557	587
$q_V$	1,070	986
$H_D$	540	416
$q_D$	-57.8	-36.2
$H_L$	68.3	28.0
$q_L$	-58.0	39.8
$\Delta q$	-194	-748

$H_i$  物質流のもつエンタルピ kcal/kg  
 $q_i$  物質流のもつ熱流速 kcal/kg  
 $\Delta q$  液側の受熱流速 kcal/kg

スを得るには、液側入口温度  $\theta_i$  を所定温度まであげたほうがよいことを示しており、ガス側温度効率を 0.2, 液側温度効率を 0.8 に設定すればよいことが明らかとなった。この事実より以下の結論を得た。すなわち、吸収塔から排出される「冷たい」アンモニア水と精留塔から排出される「熱い」清浄水を液液熱交換器を用いて熱交換させる。続いてこのアンモニア水を濃縮部の液側を通ずることにより、精留塔吐出ガスを濃縮し、かつ、アンモニア水、すなわち原料供給液を予熱して、精留塔塔頂に導入することがよいとの結果を得た。

### 3-4 システム全体の物質収支

システム全体の物質収支は、図 16 の記号にしたがえば以下ようになる。つまり、システムの外より導入されるのは原液タンクからの  $A$ , 室内湿気からの  $B$ , 一方、システムの外に排出されるのは、コピー付着のアンモニアと水の  $D$ , 吸収塔吐出ガスの  $C$  である。よって物質収支は、

$$A + B = C + D \dots \dots \dots (30)$$

となる。この式から、原液供給量を計算してみた。まず室内の湿気は外気にそのまま依存したとすると、図 17 のように季節により絶対湿度は大きく変化し、夏季は“湿気過剰”, 冬季は“湿気不足”ということが明らかである。90 l/min 吸引風量を仮定すると、 $B$  の見積もりは最少

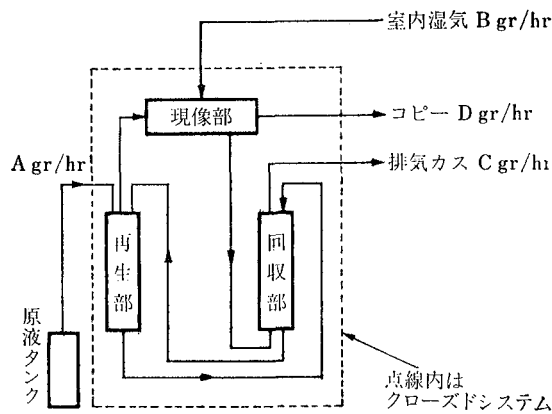


図 16 システム全体の物質収支

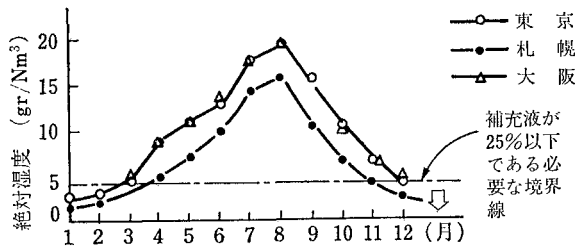


図 17 各地の年間絶対湿度

98 gr/hr (冬期), 最大 85 gr/hr (夏季) となる。C は仮に 300 ppm のアンモニアとすると、アンモニア 0.115 gr/hr, 水 34.6 gr/hr となる。また、D はコピー中のアンモニア最大含有量 16 mg/A4, 水分 9 mg/A4 とすると、2,000 枚/A4・日の場合、アンモニア 4.0 gr/hr, 水 2.3 gr/hr, 10,000 枚/A4・日の場合、アンモニア 20.0 gr/hr, 水 11.3 gr/hr となる。したがって全体の物質収支をとると、コピー量 2,000 枚/A4・日の場合、冬期で  $A_{H_2O}^{冬期} = 27.1$  gr/hr,  $A_{NH_3}^{冬期} = 6$  gr/hr, つまり ~18 wt% のアンモニア水 5.3 l/月, 夏期で  $A_{H_2O}^{夏季} = -48.1^{**}$ ,  $A_{NH_3}^{夏季} = 6$  gr/hr, つまり 25 wt% のアンモニア水を 3.8 l/月, 10,000 枚/A4・日の場合、冬期で  $A_{NH_3}^{冬期} = 20.1$  gr/hr, つまり 25 wt% のアンモニア水を 13 l/月, 夏期で  $A_{H_2O}^{夏季} = -39.1$ ,  $A_{NH_3}^{夏季} = 20.1$  gr/hr, したがって冬期と同様 25 wt% アンモニア水を 13 l/月 という原液補充が必要となる。

現在、18 l 現像タンクを 2,000 枚/A4・日のユーザーは、1 月 1 本、10,000 枚/A4・日のユーザーが 1 日 1 本の消費をしていたのを、それぞれ 3~4 カ月で 1 本ないし 1.4 カ月で 1 本という省資源化が計算上可能となった。廃液をなくした効果を含めると、従来機との比較でタンク交換回数は最大 1/25~1/50 にも下げることが可能であると考える。

\*\* 負号の場合、水過剰であることを意味しており、蒸発処理しなければならないことを意味している。

### 3-5 プロセス制御

このプロセスは、非定常熱伝導が全作動の動特性を支配する主要な因子である。いま精留部の場合を例に考えてみる。

罐の立ち上がり特性は、

$$V \cdot c_1 \cdot r_1 \frac{d\theta}{dt} = Q \quad \dots\dots\dots (31)$$

- $c_1$  罐の比熱 kcal/kg·deg
- $r_1$  罐のみかけの比重 kg/m<sup>3</sup>
- $Q$  ヒーター容量 kcal/hr·m<sup>3</sup>
- $V$  罐のみかけの容積

と表わされ、

$$\theta = \frac{Q}{c_1 r_1} t + \theta_0 \quad \dots\dots\dots (32)$$

$\theta_0$  初期温度 °C

と解かれる。したがって、罐の温度は時間に対して 1 次である。

次に精留塔回収部の非定常熱伝導を考えると、

$$c_2 r_2 \frac{\partial \theta}{\partial t} = \partial \nabla \theta \quad \dots\dots\dots (33)$$

と表わされる。

- $c_2$  塔の比熱 kcal/kg·deg
- $r_2$  塔のみかけの比重 kg/m<sup>3</sup>
- $\lambda$  塔の中のみかけの熱伝導度 kcal/mhrc

$$\nabla \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

これを 1 次の座標(塔高を  $x$  軸にとる)のみで考えると、

$$\frac{1}{a} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{d^2 \theta}{dx^2} \quad \dots\dots\dots (34)$$

となる。これを以下の初期値と境界条件のもとで解くと、

$$\begin{aligned} & \text{初期値} \cdot t=0 \quad \theta = \theta_0 = \text{const} \\ & \text{境界条件} \cdot x=0 \quad \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{Q}{Sc} \quad \dots\dots\dots (35) \\ & \quad \quad \quad x=z \quad \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0 \end{aligned}$$

いま、

$$\left\{ \begin{aligned} \theta' &= \theta - \theta_0 \\ \xi &= \frac{x}{z} \\ A &= \frac{Q}{\lambda Sc} \\ a &= \frac{\lambda}{cr} \end{aligned} \right.$$

とおきかえると、(34) 式および (35) 式は、

$$\frac{\partial \theta'}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \theta'}{\partial \xi^2} \quad \dots\dots\dots (36)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{初期値} \quad t=0 \quad \theta' = 0 \\ \text{境界条件} \quad \xi=0 \quad \frac{\partial \theta'}{\partial \xi} = A \\ \quad \quad \quad \xi=1 \quad \frac{\partial \theta'}{\partial \xi} = 0 \quad \dots\dots\dots(37) \end{array} \right.$$

(36) 式を Laplace 変換すると、

$$\bar{\theta}' = c_1 e^{\sqrt{s/a} \xi} + c_2 e^{-\sqrt{s/a} \xi} = c_1 e^{\mu \xi} + c_2 e^{-\mu \xi}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{境界条件} \quad \xi=0 \quad \frac{\partial \bar{\theta}'}{\partial \xi} = \frac{A}{S} \dots\dots\dots(38) \\ \quad \quad \quad \xi=1 \quad \frac{\partial \bar{\theta}'}{\partial \xi} = 0 \end{array} \right.$$

(38) の条件より、

$$\bar{\theta}' = \frac{Ae^{-\mu}}{S\mu(e^{-\mu} - e^{\mu})} e^{\mu \xi} - \frac{Ae^{\mu}}{S\mu(e^{\mu} - e^{-\mu})} e^{-\mu \xi} \dots\dots(39)$$

これを逆ラプラス変換すると、

$$\theta' = A \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (2n - \xi) \operatorname{erfc} \left( \frac{2n - \xi}{2\sqrt{at}} \right) - 2\sqrt{\frac{at}{\pi}} e^{-(2n - \xi)^2/4at} \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (2n + \xi) \operatorname{erfc} \left( \frac{2n + \xi}{2\sqrt{at}} \right) - 2\sqrt{\frac{at}{\pi}} e^{-(2n + \xi)^2/4at} \right\} \right] \dots\dots\dots(40)$$

結局、

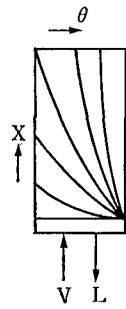
$$\theta(\xi, t) = \theta_0 + \theta'(\xi, t) \dots\dots\dots(41)$$

となる。

式 (32) (41) より明らかなことは、各部の初期温度の違いによって、長期放置後再作動と停止後再作動との場合で作動シーケンスに変化が出てくることが予想されるわけである。

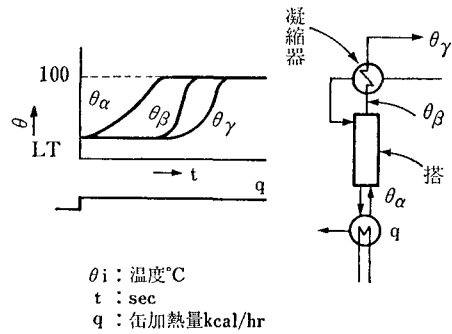
図 18 は精留塔における各部位の温度変化を前述した式 (41) にしたがってプロットしたものである。精留部各部位の立ち上がり時間 (図 19) について、それぞれの平衡値の 20% ないし 80% の所要時間を全体の所要時間で除すると、

$\frac{a \times 10^{-2}}{f}$	(罐加熱無駄時間比)	17.6%
$\frac{(b-a) \times 10^{-2}}{f}$	(罐加熱遅れ時間比)	27.3%
$\frac{(c-b) \times 10^{-2}}{f}$	(回収部加熱無駄時間比)	40.3%
$\frac{(d-c) \times 10^{-2}}{f}$	(回収部熱遅れ時間比)	1.3%
$\frac{(e-d) \times 10^{-2}}{f}$	(濃縮部加熱無駄時間比)	11.0%
$\frac{(f-e) \times 10^{-2}}{f}$	(濃縮部加熱遅れ時間比)	2.6%
	計	99.7%



100°C の蒸気 V が定常的に qi の潜熱を塔底部に与えて、100°C の液 L が罐にもどると考えたときの回収部内の非定常熱伝導をシミュレートした結果を示したものである。

図 18 精留塔回収部の非定常熱伝導



立ち上がり時間				
項目	θα	θβ	θγ	
t 20% (sec)	a) 39	c) 193	e) 221	
t 80% (%)	b) 101	d) 196	f) 227	
θ max (°C)	100	99.8	99.1	
θ min (%)	29.8	26.5	27.8	

図 19 精留塔の立ち上がり特性

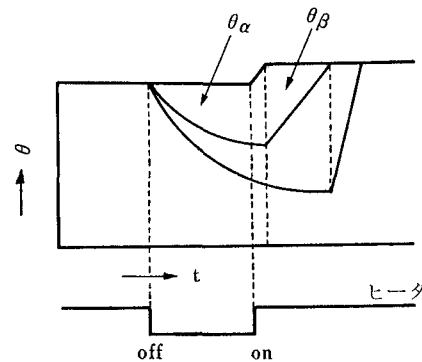


図 20 精留塔の停止後再作動後の応答性

となる。これは前節で述べた温度変化式をとらずに、単純に各部位の所定温度立ち上がりの無駄時間および遅れ時間は、加熱量についてそれぞれ 0 次、1 次に比例するとして計算したもので、実際の制御を考えた場合、これで十分役に立つものである。これによれば所要時間の最大のもののは回収部の無駄時間であり、罐から発生した蒸発潜熱の寄与の大きいことを示すものである。このことは、システムの停止作動の履歴によって立ち上がり特性

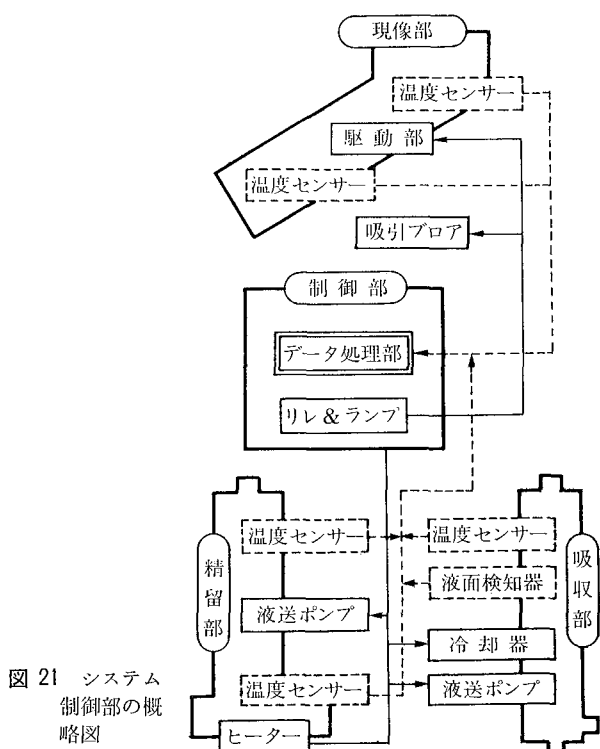


図 21 システム制御部の概略図

が著しく変わることを示唆するものである。図 20 は停止直後再作動した時の各部位の温度変化を示すものである。図 19 と比較してわかるように、立ち上がり所要時間が全体に短縮されるのは当然だが、各立ち上がり特性が相互に大きく変わっていることを示している。

ヒーター出力を矩形波状に変化したときの濃縮部ガス側出口温度の応答性を調べた。これによれば、矩形波の変化を 2 倍に増やすことによって、変化に要する所要時間は立ち上がり時 38%、減衰時 7.9 倍になった。このデータをもとにして矩形波の周期と矩形波の大きさを変えたときの応答性を調べた。この結果、矩形波の変化が、たとえば 270~280 kcal/hr の場合、矩形波の周期が 10 秒で、温度変動幅が 3 deg. 4 秒で 1 deg という結果を得、矩形波の変化が 890~1,000 kcal/hr の場合、4 秒の周期で 3 deg, 2 秒で 1 deg という結果を得た。立ち上がり特性を重視することからすると矩形波の変化は後者の方がより好ましく、ヒーターの on-off 周期がこれにより決定した。同様の手順で原料供給のステップ応答、現像部各位の温度特性、吸収部各部位の温度特性などの各特性を調べた。これらのことにより各部の個

別制御と環境や作動部の履歴を考慮したシーケンス制御方法を確立した。図 21 は本プロセス制御における各部においたセンサーとデバイスの関係の概要を示したものである。

#### 4 おわりに

本研究を通じて、精溜塔と吸収塔の組み合わせにより、アンモニアと水の再利用を行なうことで、従来機と比較してタンク交換頻度は最大 1/25~1/50 にも下げることが可能であると考えられる。そして、現像条件を定量化し、密閉構造の検討を行なうことで、臭気の漏洩しない現像装置の基本的仕様を決定することができた。さらにまた、コピー臭気は、ヒートドラムにコピーを圧接することにより、“官能的”に無臭のレベルまで下げることができた。

システムは、実用的な大きさ、すなわち複写機に内蔵しうる大きさにまで小型化された。システムの各要素の個別制御とシステムの全体の安定作動のための制御シーケンスが確立し、そのためのマイクロコンピュータを開発した。本システムを組み込んだ試作機を完成させ、試験したところ、初期性能上基本的な特性を満足することを確認した。しかし、実用化に必要な信頼性を高めるといいう問題が残っており、今後の課題として取り組んでいきたい。

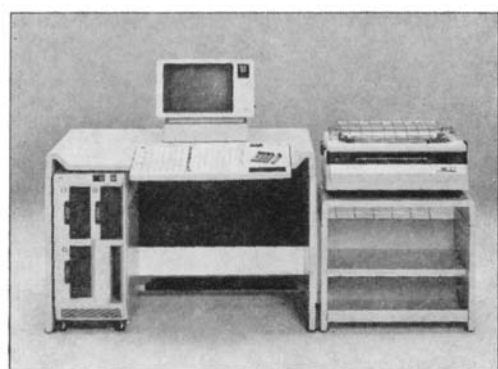
本研究をすすめるにあたって、東京農工大、村上教授の御指導を受けた。(株)CEC、(株)エタニ電機には試作、設計等をはじめ、貴重な示唆をいただいた。また、社内の多くの方々の御助力もいただいた。あらためてここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 独国公開特許 2,337,961
- 2) U. S. Patent 3,467,491
- 3) Chemical Engineer Science 22, 1067~1078 他 (1967)
- 4) Journal of catalysis 27, 322-325 (1972)
- 5) Industrial & Engineering Chemistry 40 4
- 6) 特開昭 51-146229
- 7) 実公昭 54-22432
- 8) 伝熱工学資料 機械学会編
- 9) Chemical Engineers' Handbook 3-158 Roberth Perry 他
- 10) 特開昭 53-77624 他
- 11) 特開昭 53-129169 他
- 12) “化学工場”誌 15, 7 Jun. (1971)
- 13) 特開昭 54-40635

# 製品技術解説

PRODUCTS EXPLANATION



# オフィスコンピュータ RICOM 2000 シリーズ

Office Computer, Ricom 2000 series

金井莞爾<sup>\*</sup> 中村ハルカ<sup>\*</sup>  
Kanji Kanai Haruka Nakamura

## 要 旨

RICOM 2000 シリーズは、入力データ作成システムから分散処理システムまで、多様化するオフィスコンピュータの用途に対応して開発されたものである。本シリーズのハードウェア、ソフトウェアは完全に独立したコンポーネントの形式をとっており、コンポーネントの組み合わせによって5シリーズ、39モデルのシステムが構成できる。

ハードウェアコンポーネントは、双方向シリアルバスインターフェイス方式（以下BSB-LINEと称す）により、同軸ケーブル1本で簡単に、かつランダムに設置できる。そのほか1 Mega Bytesのファイル容量の両面倍密度フロッピーディスクドライブ3台、最大160 KBのメモリ容量を有し、複数の仕事を同時に処理するマルチジョブ処理や機械の運用データを自動記録するロギングファイル処理などの高度な分散処理を可能にしている。

## ABSTRACT

RICOM 2000 SERIES has been developed to meet the demands for a wide variety of office computer applications ranging from data entry systems to distributed processing systems.

RICOM 2000 adopts the complete and independent component structure in both hardware and software, offering the system configurations of as many as 5 series and 39 models.

The bi-directional serial bus interface technology (hereinafter called BSB-LINE) allows any hardware components to be installed easily and randomly by use of one coaxial cable.

Also featured are 3 units of double-sided, double-density floppy disk drives, each having 1 Mega Bytes capacity, and main memory of 160 KB maximum capacity, permitting the high level distributed processing such as concurrent multijob and logging file processing.

## 1 はじめに

マンマシンインターフェイスの改善、ファイルの大容量化、通信のネットワーク化、素子のLSI化などの技術革新と並行して、コンピュータの利用形態も集中処理から分散処理へ、さらにオフィスオートメーションへと変ぼうをとげつつあり、また低価格化により市場はますます拡大の傾向にある。

従来、当社にはデータエントリ、汎用オフィスコンピュータとしてのペンコールシリーズ、またインテリジェ

ントターミナルとしてのリコム1200シリーズがあるが、それぞれのハードウェア、ソフトウェア体系が多岐にわたったり、システムの拡張性が困難であった。これらを統合して、技術革新やシステムの多様化に的確に対応するために開発されたのがRICOM2000シリーズである。本稿ではシステムの概要と特に本シリーズで新しく開発した双方向直列インターフェイス方式、マルチジョブ処理、倍密度記録方式について紹介する。特に本システムのインターフェイスは、双方向シリアルバスであり、オフィスコンピュータでは世界で初めてのものである。

## 2 システムの概要

RICOM2000 シリーズは、次のようにシリーズ化、モ

★電子技術事業部 設計部  
Design Department, Electronics Technology Division

デル化されている。

### 2-1 ハードウェア体系

図1に示したように、システムを構成するユニットはコンポーネント化されている。それぞれのコンポーネントは、BSB-LINE方式のインターフェイス回路と直流電源が内蔵されているので、同軸ケーブル1本とACケーブル1本で各コンポーネント間を簡単に接続することができる。

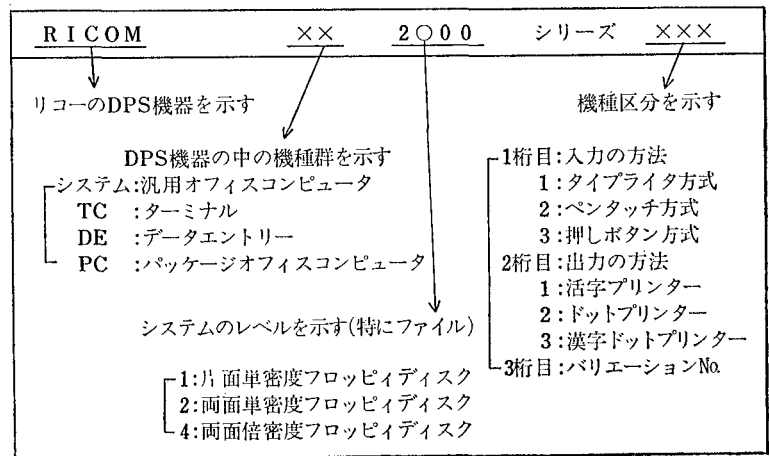
### 2-2 ソフトウェア体系

図2に示すようにソフトウェアもコンポーネント化され、COMPOS (Computer Oriented Multi Purpose Operating System) のもとに、効率的運用ができる。

### 2-3 特長

#### (1) 接続が簡単なコンポーネントタイプ

- ① BSB-LINE方式により、どのコンポーネントも、同軸1本で簡単に接続でき、また遠隔に設置することもできる。
- ② 将来のシステム拡張も容易である。
- ③ システムに合った入出力装置が選択できる。



- ・ JIS配列の標準キーボードとペンタッチ式キーボード、押しボタン式キーボードが選択できる。
- ・ OCR 伝票用高印字品質の活字プリンタ、120字のドットプリンタ、漢字ドットプリンタの選択ができる。
- ・ いずれの入出力装置も専用デスクに収納でき、専用デスクなしでも、市販の事務デスクを利用して十分使いやすいようにデザインされている。

#### (2) 効率的なマルチジョブ処理

#### 基本処理装置コンポーネント

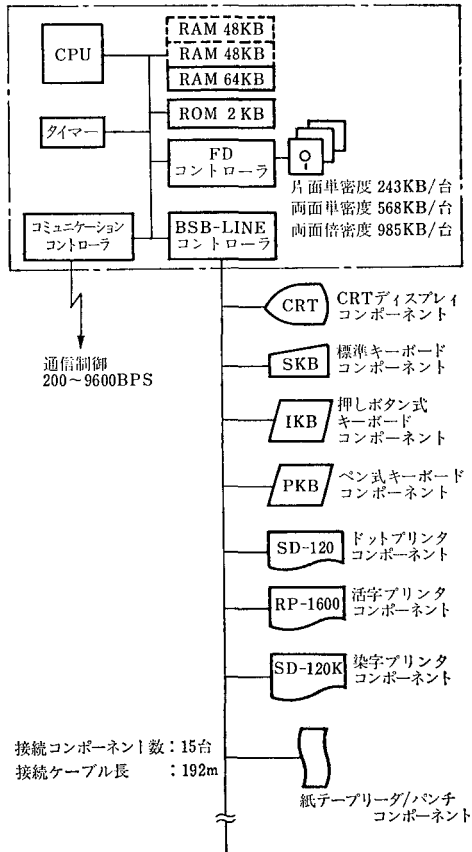


図1 ハードウェアコンポーネント体系

#### RICOM 2000 シリーズ オペレーティング システム "COMPOS"

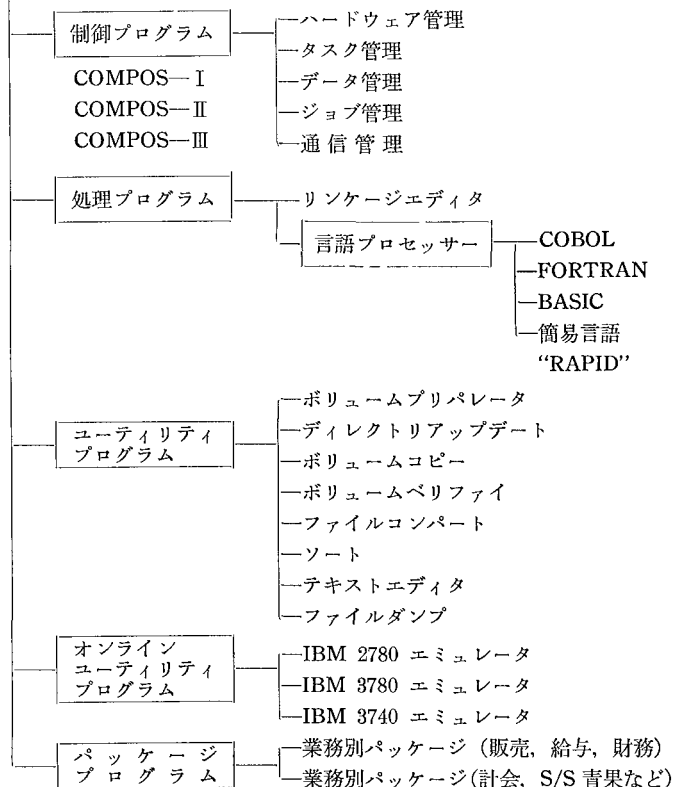


図2 ソフトウェア体系

① ホストコンピュータとのデータ通信中でも、伝票発行やデータエントリが同時に行なえるので、作業能率が大きく向上する。

② 2台のデータエントリでファイルの共有ができる。

(3) フロッピーディスク3ドライブを標準装備

① 片面単密用、両面単密用、両面倍密用のどちらのメディアも使用できる。

② 1ドライブをプログラム用として常駐できるのでディスクの入れ替え作業が少なく、能率が大きく向上する。

③ メディアの挿入はクリック感をもたせ、取り出しはボタンタッチ式にエジェクト機構によりスムーズに行なえる。またアクセス中はドアロックが働いて開かないよう防止されている。

(4) 高水準の言語をサポート

① ANSI-74' に準拠した COBOL でインターラクティブ（会話）処理が行なえるよう機能を高めているほか、FORTRAN, BASIC 等の標準言語が用意されている。

② 作成効率を高める簡易言語 RAPID で、短時間に作票用プログラムができる。

(5) オペレータとの対話を重視

① 両面にオペレーションの指示ができるのでマニュアルを見なくても操作ができる。

② 漢字、カナまじり文や伝票、表などの罫線、罫線の表示ができる。

③ 伝票発行しながら在庫問い合わせなど、両面分割や画面を交互に切り換えることができる。

④ 画面反射をなくしたノングレアブラウン管や、オペレータの視線に合うように、画面角度を自由に変えられる。

(6) RAS 機能を強化

① ロギングファイルに運用履歴が記憶される。

② メモリや OS の内容を自動的に診断し、不具合があれば内容を表示し障害復旧に役立つ。

### 3 双方向シリアルインタフェイス

#### 3-1 概要

コンピュータシステムにおける CPU と入出力装置間のデータ伝送方式は、キャラクタ単位かブロック単位かによって大きく異なる。一般に低速に分類される入出力装置はキャラクタ単位に、高速に分類される入出力装置はブロック単位に処理される。BSB-LINE は1本の伝送路で、CPU と主として低速入出力装置間を双方向にデータ伝送する方式である。

RICOM2000 シリーズにおける CPU と、各入出力装置間には図3のように、両側を終端した1本の同軸ケーブルにより接続される。CPU 以外の各入出力装置には、

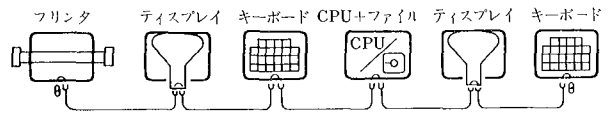


図3 接続例

優先順位にしたがったアドレスが割り当てられており、CPU がデータを送信する際には、このアドレスを付加して入出力装置を指定する。また、CPU がデータを受信する際は、付加されたアドレスにより入出力装置を識別する。CPU および各入出力装置は、それぞれライン監視機能をもっており、他の装置がデータ送信中であれば、その終了を待って送信を開始する。さらに各入出力装置はライン争奪機能をもち、同時に2台以上の入出力装置が送信を開始した際には、最も優先順位の高いアドレスを有する入出力装置の送信が有効となり、他の入出力装置は再度ライン争奪をくり返す。CPU と入出力装置が競合した際は、CPU の送信が必ず優先する。

以上の機能により、CPU と各入出力装置間のデータ伝送が1本のシリアルラインによって可能となる。

#### 3-2 フレームフォーマット

BSB-LINE のフレームフォーマットは図4のように、アドレス部とデータ部から成る。アドレス部とデータ部の区別は、ストップビット長により行なわれる。

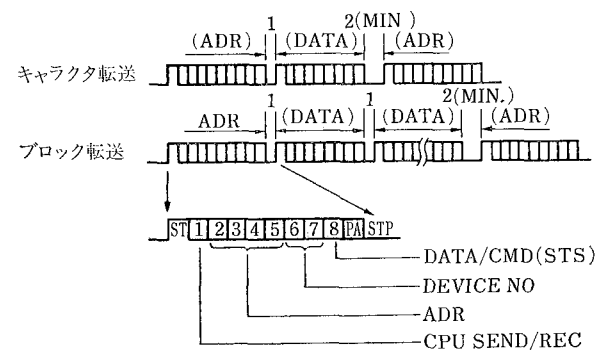
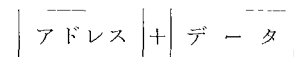


図4 フレーム

(1) アドレス部とデータ部、およびこれに続くデータ部の各間は、1ストップビット長とする。

(2) 最後のデータ部と次のアドレス部の間は、少なくとも2ストップビット長とする。

したがって、データ部が2バイト以上の可変長、あるいは固定長のブロック転送も可能であるが、1キャラクタ単位の転送におけるフレームフォーマットは、



の2バイトで構成される。CPU および入出力装置はキャラクタ毎にアドレスを付加して送信する。

#### 3-3 ラインの監視と争奪

図5のようにライン監視信号は、他局の送信開始を検出するとセットされ、その送信データのストップビット



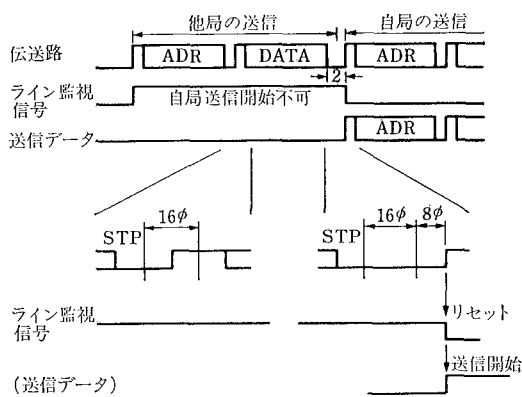


図 5 ライン監視タイムチャート

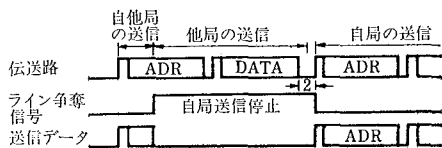


図 6 ライン争奪タイムチャート

長を常に監視し、ストップビット長が2ビット連続したときに送信終了とみなしてライン監視信号はリセットされる。自局の送信はこのライン監視信号がリセットになっているとき開始されるので、すでに送信中のラインデータは常に保障される。

図6のようにライン争奪信号は、他局の優先順位が自局より高いことを検出するとセットされ、ライン監視と同様に、ストップビットが2ビット連続したときに、送信終了とみなしてライン争奪信号はリセットされる。リセットになると再度送信が開始されるので、優先順位にしたがったラインの争奪が行なわれる。

### 3-4 CPU と入出力装置の同期

CPU と入出力装置間のデータ伝送は、図7のようにキャラクター単位にハンドシェイクされる。CPU と入力装置間では、入力コマンド (CMD) と入力データが送受され、CPU と出力装置間では、出力データと終了情報 (ACK) が送受される。したがって入出力装置の優先が低く、ライン争奪を繰り返すときがあっても、自局のデータあるいは ACK の送信が完了しなければ、次のキャラクターに対する起動は行なわれないので、ラインシーケンスがくずれることがない。

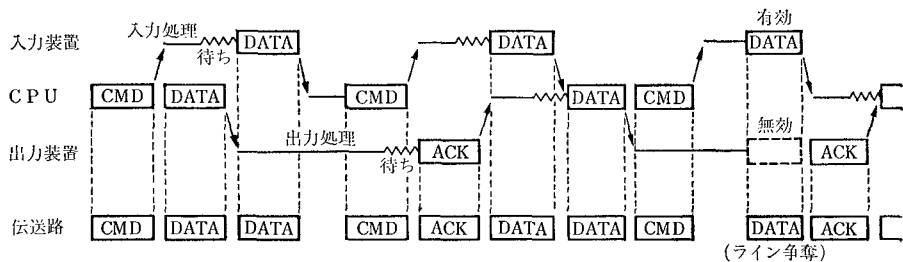


図 7 ハンドシェイクシーケンス

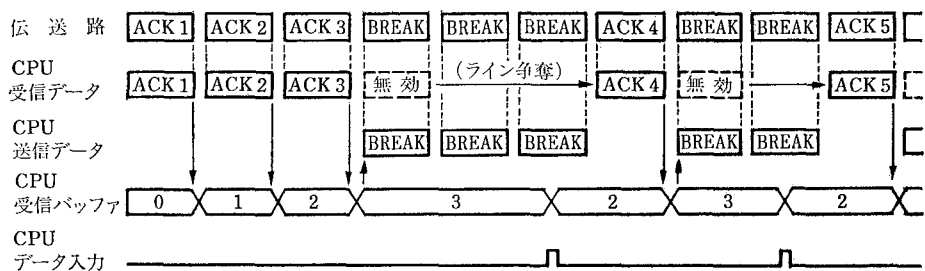


図 8 ブレークシーケンス

CPU の受信バッファは CPU の割り込み処理時間や入出力装置の総台数によって複数段もたせることになる。入出力装置の台数が CPU の受信バッファ段数よりも多いとき、受信バッファがオーバーフローすることがないように、本方式では CPU がブレーク・キャラクタを自動的に送出する機能をもたせてある。

図8に受信バッファが3段でブレーク・キャラクタが受信バッファに空きを生じるまでくり返し送出されるのを示す。したがって CPU の割り込み処理時間にかかわらずラインシーケンスは保障される。

入出力装置が伝送ライン上のエラーを検出したときには、以後送信を停止するので、CPU と入出力装置間のハンドシェイクは切れ、データ転送は停止する。CPU はタイマーにより時間監視を行ないタイムオーバを検出する。

### 3-5 CPU のインターフェイス

図9に示すように BSB-LINE と CPU-BUS とのコントロールには、送信2段、受信3段の FIFO 形式のシリアル-パラレル変換の LSI を使用する。

受信データはストップビット長検出により、アドレス部とデータ部が判別されて、それぞれのシリアル入力回路に入力される。CPU に対する割り込みはデータ部が入力されて(アドレス部はデータ部よりも先行している) INT 信号が発生する。この割り込みにより CPU はアドレスおよびデータをそれぞれのポートから読み出す。受信データ数と CPU の割り込み処理とは UP/DOWN のカウンタが作用し、受信バッファがオーバーフローとなるとブレーク送出回路を起動する。

送信データは、アドレス部、データ部ともに同じシリアル出力回路から出力される。シリアル出力回路は2段バッファのためアドレス、データを順次セットすることができる。

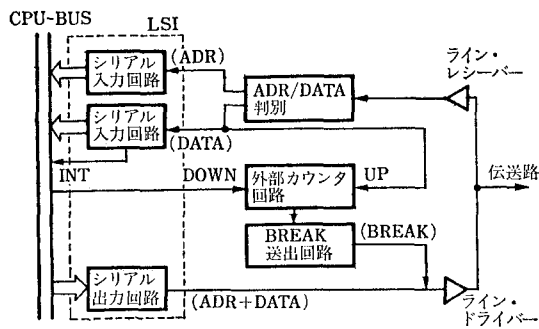


図 9 CPU インターフェイス

### 3-6 入出力装置のインターフェイス

BSB-LINE と各入出力装置とのインターフェイスは、図 10 のようにシリアル入出力回路およびアドレス制御回路、ライン制御回路から成り、従来の標準的なパラレルインターフェイスを持つ入出力装置に組み込まれる。各入出力装置のアドレスは図 11 のように IC-SW によってセットされるが、さらに TEST-SW を設けることにより、入出力装置相互にローカルテストが可能になっている。TEST-SW を ON にするとアドレスは無効となり、一対の入力装置（例えばキーボード）と出力装置（例えばプリンタ）のアドレスは同じとなり、データ転送や装置機能の確認が、CPU を介在させることなく可能となる。

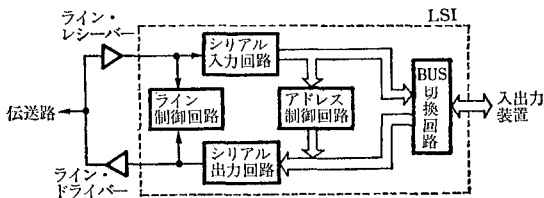
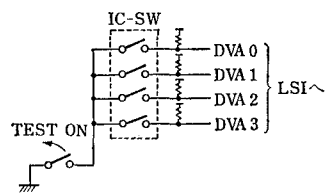


図 10 入出力装置インターフェイス

図 11 アドレススイッチ



### 3-7 まとめ

BSB-LINE では非同期コンテンション方式を採用することにより、ポーリング方式に比べて待ち時間が少なく効率の良い伝送システムを実現することができた。特に入出力装置に組み込まれているシリアル制御回路は、物理的なスペースや消費電力から CMOS のカスタム LSI となって入出力装置の負担を軽減している。

## 4 マルチジョブ処理

マルチジョブは下記のようなモデルがあり、図 12 に示したシステムの構成で実現される。

### <マルチジョブのモデル>

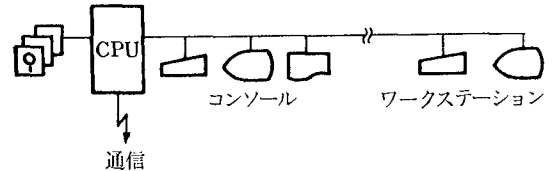
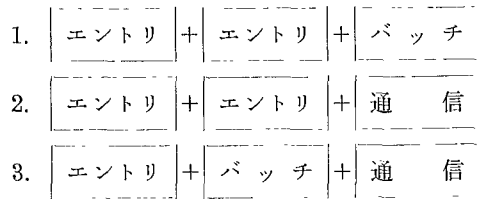


図 12 マルチジョブシステム

フロッピーディスクに記憶されたジョブプロセスを MEMORY BANK 毎に分割された RAM に読み出し、制御プログラムのもとに、順次処理される（図 13）。

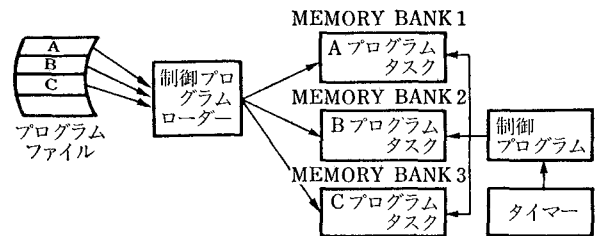


図 13 処理フロー

この順次処理する方法は、1秒を時分割して、それぞれのタスクに割り当てるタイムスライシングと、入出力の割り込みによって行なわれる。

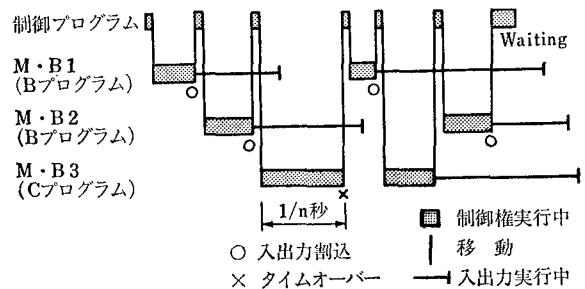


図 14 タイムチャート

## 5 倍密度記録方式

### 5-1 概要

フロッピーディスクは IBM ディスケット I, II, II D の 3 種類があり、I, II は単密度、II D は倍密度と区別される。記録方式は単密が FM、倍密が MFM 方式である。特に倍密度については、フロッピーディスクドライブからのデータは、回転変動やデータのビット構成に起因する位相変化（ピークシフト）を含んでおり、読み取りマージンの確保が重要となる。この読み取りマージン

を広げるために VFO (Variable Frequency Oscillator) が用いられる。IBM ディスケットの記録フォーマットについては、種々の資料で紹介されているので、本稿では VFO について紹介する。

### 5-2 構成

VFO の位置づけをより明確にするために、フロッピーディスク装置を制御するコントローラのブロック図を図 15 に示す。

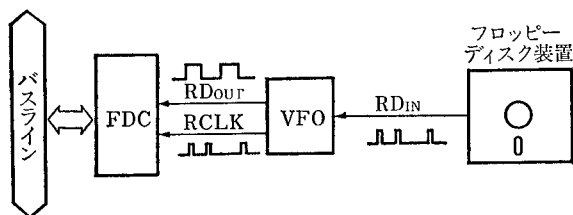


図 15 フロッピーディスクコントローラブロック

VFO はフロッピーディスク装置からの読み取りデータ (RDIN) を入力として、フロッピーディスク装置用 LSI である FDC (Floppy Disk Controller) に、リードデータ (RDOUT) とリードクロック (RCLK) を出力する。FDC は RCLK により、RDOUT をサンプリングしてデータビットを判読し、データのシリアル→パラレル変換を行なって、バスラインに読み取りデータを出力する。この一連のデータ読み取り動作に対して、VFO は前述のビット位相変化の補正を行ない、RCLK の周波数を変化させて、FDC がデータのサンプリングをする際、ビットの誤まりを最小限にするように作用する。この周波数および位相を常に入力信号の周波数および位相と一致するように検出して、フィードバックにより制御する回路として PLL (Phase Locked Loop) 回路を使用しており図 16 に本 VFO の構成を示す。

PLL 回路の基本構成は、

- (1) 位相比較器
- (2) ローパスフィルタ
- (3) 電圧制御発振器 (VCO)

であるが、この他に FM と MFM 両記録方式に使用で

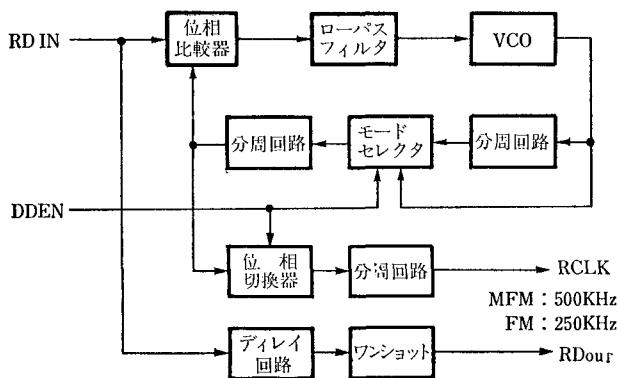


図 16 VFO ブロック図

きるための切り換え回路が備わっており、これは DDEN 信号によって行なわれる。

### 5-3 機能

#### (1) 位相比較器

位相比較器は図 17 に示す回路で、2つのフリップフロップによりフロッピーディスク装置からの読み取りデータと VFO 内の VCO 出力信号との位相比較が行なわれる。

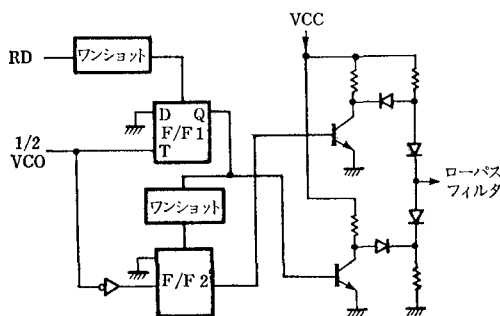


図 17 位相比較器

位相比較器で比較された位相誤差信号は、次の電圧変換器に送られて、ここで2つの位相比較フリップフロップのセット状態により、3値の電圧に変化される。フリップフロップのセット状態と電圧の関係を表 1 に示す。

F/F 1	リセット	リセット	セット
F/F 2		セット	リセット
電圧変換器出力	[Low Voltage]		[High Voltage]

表 1 フリップフロップと出力電圧との関係

#### (2) ローパスフィルタ

ローパスフィルタは図 18 に示すようなオペレーショナルアンプを用いた積分回路で、前述の電圧変換器と共に D/A 変換を行なう機能と、ループ内で発生する高周波ノイズを除去する機能をもっている。

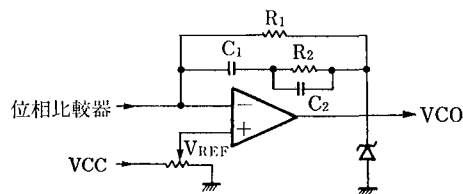


図 18 ローパスフィルタ

VFO の特性を左右する PLL 回路の応答特性は、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  により決定され、ループゲイン、ダンピングファクターの最適化がなされる。

ローパスフィルタ出力は入力であるフロッピーディスク装置からの読み取りデータがないフリーランの状態では、VCO の発振周波数が 2 MHz になるように  $V_{REF}$  が調整されている。また、VCO の発振周波数が必要以

上に高くなるように、ローパスフィルタ出力電圧は一定値にクランプされている。

位相比較器からの位相誤差信号を VCO への電圧に変換するローパスフィルタの動作は図 19 のようになる。

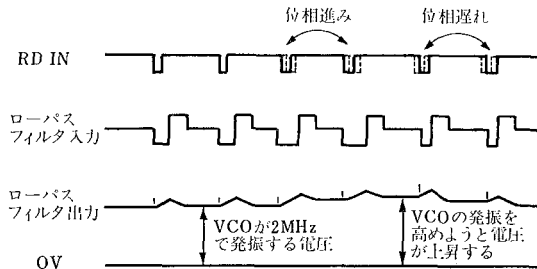


図 19 ローパスフィルタ動作図

### (3) 電圧制御発振器 (VCO)

VCO はトランジスタで構成されたアステープルマルチバイブレータで、ローパスフィルタの出力電圧に応じた発振周波数が得られるようになっており、電圧—発振周波数の特性は図 20 に示すようにほぼニアで変化率は約 200 kHz/V である。

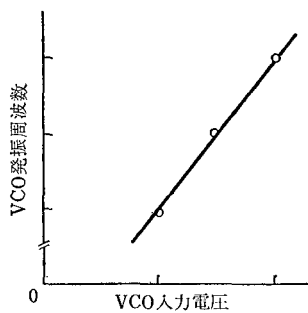


図 20 VCO 電圧—発振周波数特性

### 5-4 総合特性

フロッピィディスク装置の VFO としては、次のような特性が要求される。

- ・同期時間
- ・周波数引き込み範囲
- ・ピークシフト追従特性
- ・同期状態での残位相 (定常位相誤差)

#### (1) 同期時間

フロッピィディスクシート上の IBM フォーマットにある同期用 SYNC コードを、フロッピィディスク装置が読み取っている間に同期が完了するように設定しなければならない。本 VFO は図 21 に示すような特性をもっている。

#### (2) 周波数引き込み範囲

フロッピィディスク装置個々の回転変動 (ディスク 1 回転中の回転変動) や、装置間の回転速度の差により生ずる周波数変動をカバーできる範囲が必要で、本 VFO では(1)の同期時間との関係もあり、図 22 に示すように約 500 kHz~2.3 MHz の範囲にある。

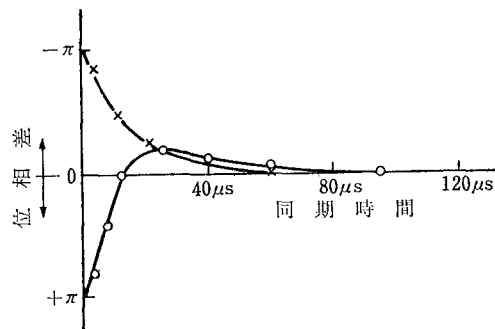


図 21 VFO 位相差—同期時間特性

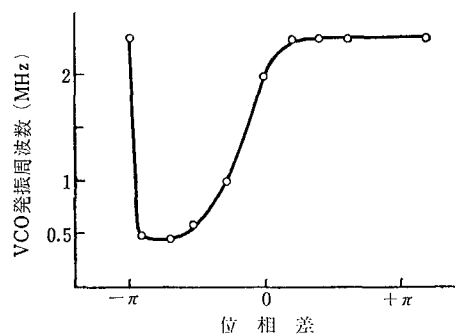


図 22 位相差—VCO 発振周波数特性

#### (3) ピークシフト追従特性

データのビット構成や記録密度、およびフロッピィディスク装置の再生ヘッドの特性で、必然的に生じるピークシフト (磁気媒体にデジタル的に記録された磁化情報を再生する場合は、ピーク位置検出を行なうのが一般的で、ピークシフトとはこのピーク位置が本来の位置からシフトすることをいう) に対し、同期ズレが生じないことが必要である。本 VFO では  $\pm 350 \mu s$  のピークシフト追従特性をもつ。

#### (4) 定常位相誤差

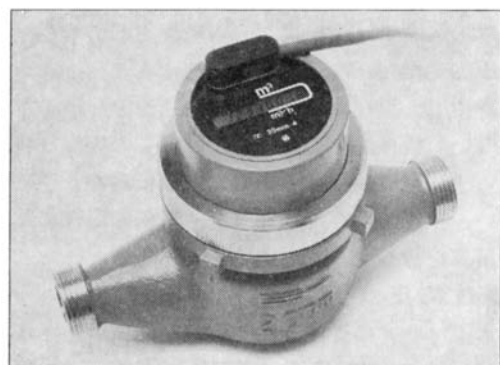
VFO が入力信号に同期した状態で有している残位相で、本 VFO では  $\pi/30 \sim \pi/20$  ( $6^\circ \sim 9^\circ$ ) 程度である。

## 6 おわりに

以上のように RICOM 2000 シリーズは、データエントリから分散処理までシステムの多様化に対応できる機種としての第 1 段階を完了した。今後も、CPU 入出力装置のコストパフォーマンスはますます向上していくものと思うが、本シリーズでのコンポーネント構成によりそれらを効率よくユーザーに提供できる。

なお本稿で紹介できなかったが「80年代の事務機としてのコンピュータ」をテーマに取り組んだ操作性についても今後一層改善をはかり、誰でも使えるコンピュータを目標として行きたい。

おわりに本開発に御協力いただいた関係各位に感謝いたします。



# コンピュータ水道メータ リコーRCM

Computer Water meter RICOH RCM

阿部 剛\* 岩田征一\* 水田利昭\*  
Takesi Abe Seiichi Iwata Tosiaki Mizuta

## 要 旨

本装置は水道メータの性能向上，多機能化の要求に応ずるために機械水道メータの電子化を計ったものである。

電子化に当たっての問題点は，計量法の要求から耐用年数を10年（国家検定有効期間8年，在庫期間2年）にしなければならないことである。同時に，どの口径，機種にも使えるよう，また各種の計量が行なえ，これら計量値が伝送できるようにしなくてはならない。

この要求に応ずるため，4 bit C-MOS マイクロコンピュータ，表示には8桁の液量表示を用い低電力化を計り，高性能のリチウム電池を内蔵し長寿命化を計った。

## ABSTRACT

This electronic water meter is designed to meet the requirements of the better performance and more function over an old mechanical water meter.

The most serious problem for this electronic water meter is to attain 10 years durability specified in the measurement law (8 years for operation, 2 years storage). Further more, versatility for various kinds of water meter system, measurement capability for cumulative water flow and flow rate, and transmission capability of measured data are also requested.

To meet these requirement, a C-MOS micro-processor and an 8 digits LCD display are used for power saving and a high performance Li battery is installed for long life.

## 1 はじめに

省資源，省エネルギー，省力という観点から水道メータにも新しい機能，性能の要求が数多く出されるようになってきた。厚生省は水資源の枯渇から昭和51年に水資源の有収率

$$\frac{\text{メータの積算値の総和}}{\text{浄水場からの送水量の総和}} \times 100\%$$

を90%にする目標を設定し，水道事業体に具体的な対

策を施すように要請してきた。このことは当然メータの性能向上を求めることになるが，従来の機械式のものでは性能向上に限界があり，新しい方式のものが探索されてきた。

一方，検針業務も多くの人手を必要とし，この自動化もすでに集合住宅（団地，マンション）等の集中（自動）検針として普及し始め，小中集合住宅のリコー3Lリモートシステム，大集合住宅用のリコーバスシステムなどがその例として挙げられる。さらに省力，省エネルギーを推進するために，公衆通信回線を利用し，一般住宅までも含め検針を自動化しようとするテレメータリングの試みが，ナショナルプロジェクトとして実現されようと

★ リコー精器設計画部  
Research and Development Department, Ricoh Seiki  
Company, Limited

している。

このような要求を満たすためには従来の機械方式からエレクトロニクス式に転換しなければならないことは当然のことであり、また、現在のエレクトロニクスの技術から考えればその可能性も十分あると考えられる。

しかし、水道メータはその設置環境の厳しき、計量法で定められた8年間メンテナンスフリーで使用できなくてはならないこと、外部電源なしに稼働しなくてはならないこと、テレメータリング端末として使用できなくてはならないこと、などの新しい技術的問題点を数多くかかえている。

これらの技術的問題点を解決するために、水道メータの羽根車の回転数を磁気抵抗素子で検出し、低消費電力のC-MOS 4ビット・マイクロプロセッサで流量、総流量の計測、液晶への表示、センターへのデータ送信を行うものを開発した。この水道メータの電源は内蔵のリチウム電池であり、計量法で規定されている8年間の動作を保証している。

新しく開発した電子式水道メータの機能、性能、構成をもう少し詳しく以下に紹介する。

## 2 機能・動作

本メータは主要機能として、①各種の口径、機種に使用できること、②積算流量の計測、表示ができること、③瞬間流量の計測、表示ができること、④積算流量、瞬間流量のデータが伝送できること、⑤データのイニシャルセット(数値合せ)ができること、の5つを持っている。以下それぞれの機能についてその内容を説明する。なお、参考のために本コンピュータ水道メータの概略仕様を表1に示す。

### 2-1 口径、機種選択機能

一般に水道メータはその口径、機種に応じて単位流量当たりそれぞれ異なった係数(パラメータ)を持っており、更に同一口径で、同一機種でも個々に微調整が必要である。したがって本メータでは外部設定のディジスイッチによって流量係数、微調整係数の設定ができるようになっている。

表1 リコーコンピュータメータの仕様

口径	13mm~350mm
性能	正確下限流量 15l/h 以下(口径 20mm の場合)
表示	液晶表示 8桁(常時表示)
表示内容	積算流量値、瞬間流量値
器差補正	微流量域の器差補正
可逆検出	逆回転検出による減算機能付
外部出力	伝送端末機能、パルス発信機能
伝送速度	200ms/メータ
センサー	磁気抵抗素子
耐用年数	8年(検定有効期間)
電源	リチウム電池(単2 1個)

### 2-2 積算流量の計測、表示機能

#### 2-2-1 積算流量計測

我国の水道メータは羽根車を一般に使用しており、水道管内の圧力変動などにより水が逆流することもあるので、逆流が生じた場合には積算値から逆流分を減じなければならない。機械的な機構の場合にはこの操作は自動的に行えるが、電気的に行う場合には羽根車の正逆転の検出を行い、正転の場合には加算を、逆転の場合には減算を行い積算を行うようにしている。

#### 2-2-2 器差補正

図1は水道メータの性能を示す器差性能曲線と呼ばれるもので、縦軸は(表示流量-実流量)/(実流量)を%で表示したもので器差と呼ばれている。図の[A]領域は羽根車が回転を始める初動域で、流量が少ないため回転の追従性が悪く器差は一般にマイナス特性を示す。流量が増してくると[B]領域のオーバーシュート域(プラス特性)を通り、[C]領域の安定域に入る。理想的なメータでは器差は全流量範囲で0%になるはずであるが、実際のメータでは図1のような変化を示す。羽根車の改善で[A]の初動域の改善をしようとすると、[B]のオーバーシュート域の特性が悪くなるので、現実の問題としては、機械的な改善で器差性能曲線を改善することは限界がある。

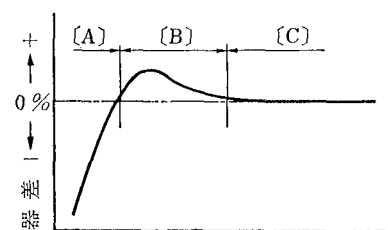


図1 器差性能曲線

本メータではこの領域の特性の改善を電気的に行い、立ち上がり特性(流量の少ないところでの器差をなるべく0%にする)を良くしてする。この器差性能曲線もメータの種類によって固有の曲線を示すので、係数の選択と同様に外部からディジスイッチによって補正を行っている。この補正によって、例えば、20φ口径のメータの場合、メータの正確下限は補正なしであれば20l/hであるが、補正を行うことによって15l/hに改善される。

#### 2-2-3 積算流量表示

器差補正をされた積算流量はデジタル表示で8桁が表示される。

### 2-3 瞬間流量計測表示

瞬間流量計測のスイッチがON状態にされると、瞬間流量の計測を開始する。このときの計測時の補正は全く積算流量計測と同じように行われる。

瞬間流量の計測時間は口径、機種により異なり、ディ

ジスイッチによってあらかじめ設定されている。表示する場合には時間当たりの流量に換算して表示する。

表示は瞬間流量計測動作に入ると、4桁表示に切り替わり、途中の値を表示する、計測が完了すると点滅しながら瞬間流量値を表示し一定時間後8桁の積算流量表示に戻る。

また、計測時間中の流量がきわめて少ない場合は計測不能を知らせる意味で“———”を表示する。

## 2-4 積算流量、瞬間流量データ伝送

流量データを伝送する場合には4桁単位に伝送を行なう。したがって、積算流量の場合には上4桁、下4桁に分けて伝送する。

伝送モードは2種類あり、センター装置からの起動信号によって伝送を開始するモードと、起動信号によらず一定量増加する毎にパルスを送出するモードがある。

### 2-4-1 起動信号による伝送

伝送方式はリコー3Lリモートシステムに準じていて、図2に示すようなシステム構成をとる。センター装置と遠隔のメータとを個々に2本の伝送線で結び、センター装置から送られてくるクロック信号に重畳して、データの伝送を行い、遠隔集中検針するものである。

センター装置は所望するメータを選択すると、先ず起動信号を送出する。メータ部ではその信号を受けてパルス時間を計測し、その長さに応じて送るデータを選択する。積算値の上4桁、下4桁の場合は、RAMの内容を、瞬間流量の場合は、3と同様な計測動作を行った後そのデータを送出する。この場合入力パルスが少なく計測不能であれば、9999という通常計測では起こり得ないコードを送出する。図3に積算値伝送のタイミン

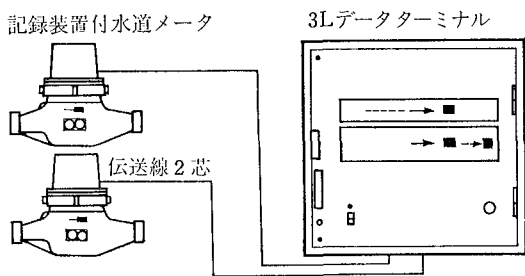


図2 3Lリモートシステム構成図

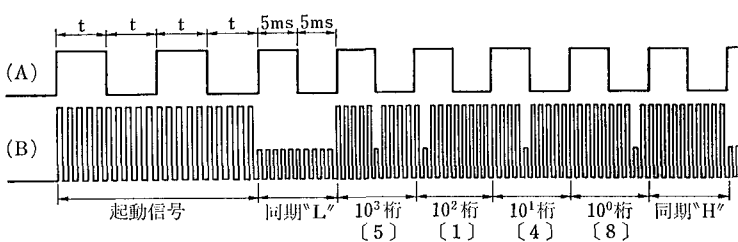


図3 データ伝送タイミングチャート (5148伝送例)  
A: CPU入力波形 B: 伝送波形

グチャートを示し、表2に起動信号識別の内容を示す。

### 2-4-2 インCREMENTAL・パルス伝送

積算の結果、あらかじめ定められた桁の数値が更新され

ると、1msのパルスを送出する。送出桁は外部接点で $10^1$ 、 $10^2$ 、 $10^3$ 、 $10^4$ 桁の中から1つ選択される。

### 2-5 データイニシャルセット (数値合せ)

外部スイッチの操作により各桁毎に任意の値に設定可能である。スイッチ1の操作で数値が0→9→0と変化し、スイッチ2の操作で設定桁が $10^7$ → $10^0$ とシフトする。この場合該当桁はデジマルポイントで示されている。

表2 起動信号識別

	t
上4桁	4~6ms
下4桁	9~11ms
瞬間流量	13~15ms

## 3 構成

### 3-1 ハードウェア構成

水道メータは水流を検知し、その流量を計測して積算記憶し表示することを第1機能としている。コンピュータメータにおいても、その点については全く同じであるが、構成要素において従来メータとは表3のように異っている。

表3 構成要素比較

	従来メータ	コンピュータメータ
流量計測	羽根車	羽根車
伝達	歯車機構	磁気抵抗素子
積算	"	CPU
記憶	"	CPU (RAM)
表示	指針・数字車	液晶表示素子

機能としては積算表示だけでなく、前述したように種々有して多目的利用を図っているが、それらのほとんどはマイクロCPUによっている。構成をブロック図で示すと図4のとおりである。全体を大きく分けると、

- 1) メータ部
- 2) カウンタ部

とから構成されていて、前者は流量に応じて回転する羽根車、回転伝達用のマグネット片、および本体、後者はマグネットの回転磁界を検出する磁気センサー、増幅器、

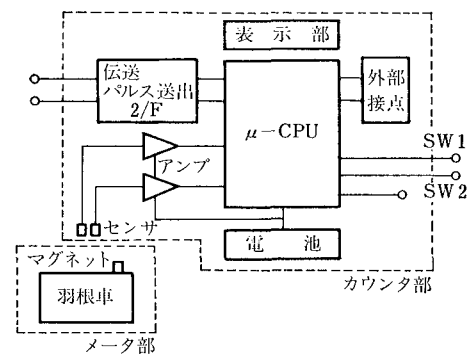


図4 構成ブロック図

それらを制御するマイクロ CPU、液晶表示、外部スイッチ、および電池、ケースから成っている。

### 3-1-1 電 源

水道メータの電子化においては電池駆動は回避しようがない条件である。本メータではリチウム電池を採用しているが、これは高エネルギーであり、長期安定動作性に優れ、動作温度範囲が広く、現在ある電池の中では最適のものであると言える。容量は単2タイプのもので5000mAhである。これを元に単純計算すると、8年間維持する回路条件は70 $\mu$ sと出てくるが、実際は電池の自然放電、回路動作電圧等から割引いて考えなければならず、その70%を有効容量とし、さらにマージンを持って設計目標値としている。

### 3-1-2 低消費電力化の考慮

本内容はコンデンサー等のリーク電流も無視できない厳しいものである。回路部はC-MOS ICで構成し、センサー部は高インピーダンスの磁気抵抗素子を使用し、かつサンプリング方式で平均時低消費電力化を図っている。また、非動作時はソフト的にCPU動作を停止させ、液晶駆動だけを生かして消費を抑えている。本稿ではその内容の詳細については割愛させて頂くが、これらの低消費電力化を実現するうえで重要なことは、ケーシングの高気密性である。このことは低消費電力化だけではなく、部品の長期寿命を保証するためにも重要なことである。

本来、水道メータは完全水没状態での使用にも十分、耐えられるように設計するのが条件であり、この面からも高機密性が要求される。冒頭に設置環境が悪いと述べたが、温度条件を除けば、電子部品が納められるケース内部は一般の電子機器に比べ、格段に良いといえよう。このような意味で機構設計に、十分注意を払い、特に伝送線等のケースの内部と外部との接続部分については種々の配慮がなされている。

## 3-2 ソフト構成

本メータでは、CPU処理で各機能が実現されているので、使用上ソフト的に次のような制約を設けている。

### 3-2-1 データのイニシャルセット機能

水道メータではそれが使用される期間においては、その表示値は積算パルス以外では絶対に変化してはいけないものである。したがって数値合せ機能は、電源投入時だけしか実行できず、また、これを行わずしては、以後の動作は実行されないようになっている。

### 3-2-2 積算機能と伝送機能

CPU処理の場合はその処理能力に限界があり、それゆえに高速処理、並列処理を行うとき、その動作に制約を受けることがある。本メータでは、通常使用の場合は問題ないが、別用途で高速パルスが入力されるとき、かつデータ伝送が同時に要求されるときは、その限界に達する。こういう状況では、メータとしての本機能である積算

を優先させ、伝送の実行は放棄することになっている。

### 3-2-3 瞬間流量計測機能

瞬間流量計測の実行に入るのは、外部スイッチでの要求、伝送での要求と2通りあり得る。この両者が同時帯に要求された場合は、処理上両者を満足させることはできず、その要求順序にかかわらず、手動操作である外部スイッチからのほうを優先させている。

## 4 おわりに

今回、開発したコンピュータメータは、まだコスト的に従来の機械的小口径水道メータに対抗できるものではない。しかし、長寿命化に対しては気密構造の採用、高信頼性液晶表示装置の開発、超低消費電力磁気センサーの開発を含め回路テクニック、ソフト上の種々の配慮がなされ8年の実使用に耐えるものと評価しており、大口径水道メータ、集中検針用端末メータとして供給していく予定である。信頼性確認の面からも数量の少ない大口径水道メータで実績を積み上げてゆくのメーカーの努めと考えている。

小口径水道メータは全国で約3,500万個設置されており、毎年500万個近い数が取り替えられている。電子化にとって非常に魅力ある製品であるが、要求仕様、①寿命-メンテナンスフリーで8年間以上、②信頼性-故障率10<sup>-4</sup>/年以下、③価格-1万円以下、を同時に満足するのは、現在の電子技術でも容易に達成できる水準ではなく、今後、各方面の研究がますます望まれる。また、今回、開発したコンピュータメータは計量に従来の羽根車を使用しており、補正、表示部歯車レスにより感度流量アップ、耐久性の向上を計ったとはいえ、摩耗の問題を解決したわけではなく、電子化の本来のメリットは出していない。計量範囲が1,000倍以上のレンジを持った超低価格電子式センサーの出現が望まれる。

現在、郵政省「総合テレメータシステム開発会議」で公衆通信回線を利用し家庭の電話にブランチ可能な自動検針システムの方式検討が進められており、54年度報告として標準方式（電電公社方式案）が提案され、また、自動検針システムの投資可能額の提示がなされた。これはエネルギー高騰によるエネルギー管理の要請、電子技術の急速な進歩とあいまって、自動検針の普及の時期を迎えつつあることのあらわれであるといえるだろう。メーカーとして、一日も早く、寿命、信頼性、価格を満足した水道メータを提供するために努力していきたい。なお、電電公社方式の自動検針システムは複写機、販売機の管理、ホームファクシミリ、ホームテレコントロール等にも応用可能である。最後に、本コンピュータメータの開発に当たり通産省計量研究所に御指導頂きましたことを深く感謝するとともに、(株)リコー技術本部に御援助頂きましたことを付記してお礼申し上げます。





# 一眼レフカメラ リコーXR-2S

Single-lens Reflex Camera RICOH XR-2S

堀米博文<sup>\*</sup>  
Hirohumi Horigome

## 要 旨

リコー XR-2S カメラは、昭和52年発売された XR-2 に次のような新しい仕様を加えた絞り優先式 AE (Automatic exposure) 一眼レフカメラである。

- (1) リコー XR ワインダー1の使用によりフィルム自動巻上げができる。
- (2) リコー XR スピードライト240の使用により、ストロボ充電完了時、シャッター速度が1/90秒に自動設定される。
- (3) ストロボ充電完了時、ファインダーをのぞいたまま充電完了を確認できるように、接眼部 LED が点灯する。
- (4) 電池がなくなったとき、警告のためカメラはミラーアップのままになり、無駄な撮影が防止される。

内部の主要機構は、従来の XR シリーズ機と同じである。レンズマウントも K マウントを採用しており、K マウント用の交換レンズや、他の付属品も共通使用が可能である。

## ABSTRACT

The RICOH XR-2s camera is a new version of the RICOH XR-2 which was put on the market in 1977. The RICOH XR-2S has the following four new features which the RICOH XR-2 lacks:

- (1) Automatic film winding by the use of the RICOH XR winder-1
- (2) Automatic shutter speed setting at 1/90 second when the RICOH XR speed light 240 is fully charged
- (3) Illumination of the LED in the eyepiece frame to indicate the completion of the strobe charging.

Warning of no or worn out batteries, keeping the mirror up and preventing the shutter being released by the release button.

The principal mechanism of the RICOH XR-2S is identical to that of the conventional XR series cameras.

The "K" type bayonet mount adopted for this camera allows the use of any interchangeable "K" type mount lenses and accessories available on the market.

## 1 はじめに

半導体電子技術の進歩はカメラも、測光からシャッター速度制御にいたるまで、電子回路による自動化の方向に拍車をかけている。リコー XR-2 も、このような流れにそって開発され、昭和52年に発売された。

その後、XR シリーズ機に、ワインダーによる巻き上

げと、それに連動するストロボの要求が多くなり、XR-2S、XR ワインダー1、および XR スピードライト240を開発し、昭和54年に発売した。

現在発売されている XR 機種は、<絞り優先式 AE の XR-2S>、<シャッター速度追針式の XR-1S、および普及機の XR500>で、さらに XR-2S の普及機として、<XR1000S>が昭和55年2月に発売された。

本稿では、リコー XR-2S について、XR シリーズの共通した機構の特徴を含め、さらに XR の S シリーズに共通して使用できるワインダーおよびストロボについて

★光学事業部 光学設計部  
R & D Department, Photo Products Division

解説する。

## 2 仕様および特長

### 2-1 仕様

表 1 XR-2S 仕様

No.	項目	仕様
1	型式	開放測光絞り優先式 AE 一眼レフカメラ
2		メラ
3	マウント	バヨネット K マウント
4	使用電池	G-13 2 個
5	シャッター	コパル CCS-EF 586
6	測光範囲	LV 0 ~ LV 17
	連動範囲	EV-1 ~ EV 18
	速度 電気制御	AUTO, 4 ~ 1/1000
	メカ制御	B, X (1/90)
	ASA 範囲	12 ~ 3200
	露出補正	± 2 EV
7	ファインダー	
	倍率	0.88 倍 (f=50 mm レンズの場合)
	視野率	93%
	焦点調節	スプリット、マイクロプリズム併用
8	巻き上げ方式	1 セットレバー巻き上げ、および専用ワインダー
9	ストロボ撮影	専用ストロボによる充電完了信号表示と速度 1/90 自動設定
10	大きさ	140 (幅) × 91 (高さ) × 50 (奥行)
12	重さ	750 g (f=50 mm/F2.0 付)

### 2-2 特長

(1) 旭光学と共通の K マウントを使用しているため、交換レンズやアクセサリーが共通に使用できるため、システム・カメラとしての使用範囲が広い。

(2) ファインダーは、反射率の高い銀蒸着プリズムと、増反射ミラーを採用しているため、明るくて見やすい。また、眼鏡をかけた人でも視野がけられないように接眼レンズを設計してある。ピント合わせ機構にはスプリットとマイクロプリズムを図 8 の如く併用しており、特にスプリットは縦横両方向の線に合わせられるよう 45° 傾斜させてある。さらに、シャッター速度、絞り目盛、充電完了 LED などファインダーをのぞいたままで確認できる情報集中ファインダーになっている。

(3) 外部から操作するものは、人間工学に合わせてデザインされている。特に巻き上げ機構には、力学的配慮による力の平均化に努めたので、軽くなめらかな操作感を得ることができた。巻き上げレバーの予備角 40° (20° でリリース可能な 2 段クリック式) にしたのも、左右どちらの目でファインダーをのぞく人にも使いやすいうように考えたからである。リリース機構には予備リリース方式 (センサー方式) を採用して安定した軽いリリース感触を保ち、巻き上げレバーの格納に連動してリリースを

ロックし不用意な露出防止を防ぐようにした。

(4) 測光方式は、ファインダーが常に明るい開放測光方式である。シャッター速度をオートに設定すると、環境変化に高い安定性をもつ IC 化された電子回路の働きで自動的にシャッター速度がコントロールされ、正しい露出が行なわれる。目的に応じて、追針式露出合わせに切り替えることもできる。

(5) 露出を直接コントロールするシャッターには、メタル・フォーカル・プレ式電子シャッターを使用した。従来の布幕式に比べて、精度が良く耐久性もすぐれている。また、シャッターの露出量をコントロールする方式が、電子制御で行なわれているので、メカ制御式のものに比べてバラツキが少なく安定した秒時を得ることができる。さらに、電池がないときでもカメラを使用できるように、メカ制御秒時、B と X (1/90 秒) をそなえている。電子回路によるシャッター速度の制御範囲は、オート秒時で 8 ~ 1/1000 秒、マニュアル秒時で 4 ~ 1/1000 秒である。

(6) シャッター速度の設定が、電子制御範囲 (4 ~ 1/1000 秒、およびオート) にあるとき、電池電圧が規格値以下になったり、電池を入れ忘れていたりしている場合に、カメラをリリースすると、ミラーがアップしたまま作動が止まり、電池レス状態を表わす。この時はシャッター速度の設定をメカ秒時に回せば、ミラーアップ状態を解除できる。

(7) S シリーズの機種に、XR ワインダー 1 を装着することにより、巻き上げ操作を自動で行なうことができる。ワインダー側のスイッチを C にセットすると 2 コマ / 秒の連続撮影ができ、S にセットすると 1 コマ撮りができる。

(8) S シリーズの機種に、XR スピードライト 240 を装着してシンクロ撮影を行なう場合、シャッター速度をオート秒時に設定しておくこと、ストロボの充電完了信号により、自動的にシャッター速度が 1/90 秒に制御される。また、接眼枠に組み込まれた LED の点灯によって、ストロボの充電完了をファインダーをのぞいたままで確認できる (ただし XR-1S は、LED の点灯のみになっている)。

(9) 以上のほかに、多重露出機構、被写体の深度を確認するためのプレビュー鉤、セルフ・タイマー撮影時にファインダーの逆入射光を防止するアイシャッターなどがついている。

## 3 外観

XR シリーズ機は小型軽量で、さらに耐久性を重視し、操作のしやすさはもちろんのこと、一眼レフ・カメラとして必要十分な各機能を、むりのないバランスのとれた素直な配置にまとめあげた。特にホールディングの良さ

と、各操作部の形状、力量、クリック感などにバランスのとれた感触が得られるように努力し、さらに使用者の立場になって考えて、オーソドックスで堅ろうな外観にした。

#### 4 レンズ・マウント部

XR シリーズ機のマウントは、Kマウントを採用した。主な仕様を表2に示す。

表2 Kマウント仕様

No.	項目	仕様
1	型式	3本爪バヨネットマウント
2	口径	45 mm
3	フランジバック寸法	45.5 mm
4	着脱角度	65° 装着右回転
5	ロック方式	ボディ側ロックピン

マウント部の機構は、図1に示すとおりである。絞りレバー③と④の係合により、レンズの絞り設定値を開放口径からの絞り段数として、ボディ側に伝える働きをする。自動絞りレバー①と⑥は、カメラがリリースされたときボディ側のレバーが退避して、レンズが設定絞りまで絞れる働きをする。

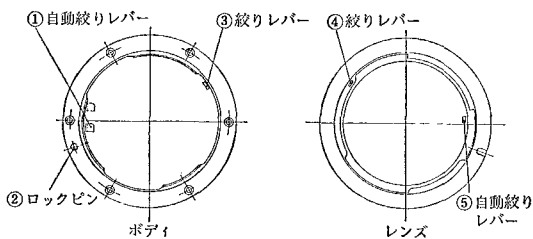


図1 マウント

#### 5 内部構成

ボディの内部構成は、以下のように12のユニットからなっている(図2)。

- ① 巻き上げ機構を構成する本体部
- ② 電源の安定化のため、セラミック基板に組み立てられているコンバータ部
- ③ フィルムに適正露出を与えるシャッター部
- ④ ミラー・ボックスと一体化し、マウントから焦点板まで組み立てられている前板部
- ⑤ フィルムを出し入れするための裏ぶた部
- ⑥ フィルムの撮影枚数を表示するためのカウンター部
- ⑦ シャッター速度の設定をするシャッターダイヤル基板部
- ⑧ フィルムのASA感度を設定するASAダイヤル基板部

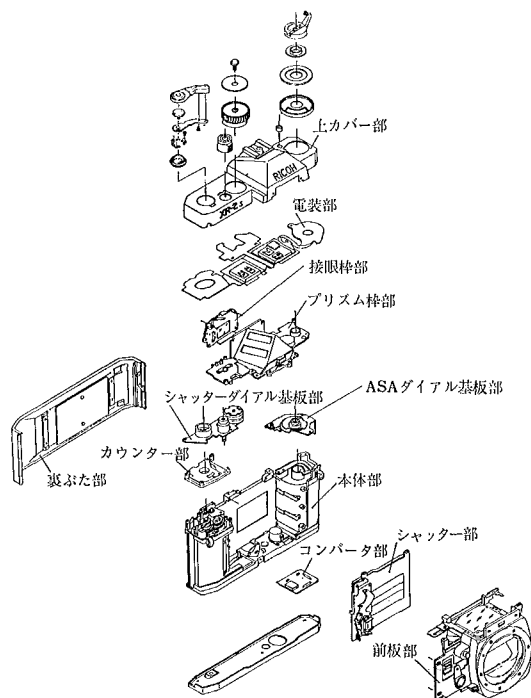


図2 内部構成図

- ⑨ メーターとファインダー光学系をおさめたプリズム枠部
- ⑩ アイ・シャッターを持った接眼枠部
- ⑪ IC、受光素子および抵抗板をフレキシブル基板に一体化して電子回路を構成する電装部
- ⑫ アクセサリー・シューを持った上カバー部

本体部は、軽量、小型、強度の面からアルミ・ダイカスト・ボディに各部品が組み立てられており、巻き上げ操作感を良くするため、重要なギヤ軸にはスチールボールを使用して回転をスムーズにしている。

前板部は、レンズをつけるためのマウントと、焦点面を持っているので、各ユニットの中でもっとも精度を要求されるユニットである。精度保持とコスト低減のため、ミラー・ボックスを一体成形したアルミダイカスト製の前板に、ミラー作動機構やマウント機構が組み立てられている。

電装部は、プリズム枠部に取りつくようになっており、1枚のフレキシブル基板上に、3個のICと、3個の受光素子が配置され、さらにシャッター速度設定用の抵抗板と、ASA感度を設定する抵抗板を両側にハンダ付けして1つのユニットにし、カメラの頭脳ともいえる電子回路を構成している。

#### 6 ミラー 45° および焦点調整機構

一眼レフ・カメラのフィルム面とファインダー焦点面の関係は、図5に示されている、 $b$  と  $b'$  の寸法が、光学的に  $b=b'$  になるようにしなければならない。従来のカメラでは、ファインダーの焦点面を上下に移動する



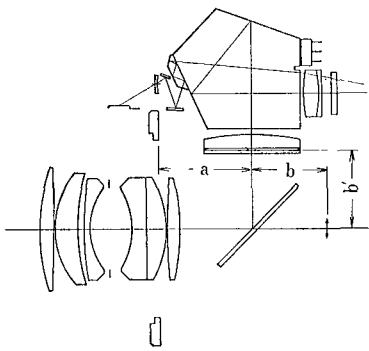


図5 ファインダー光学系

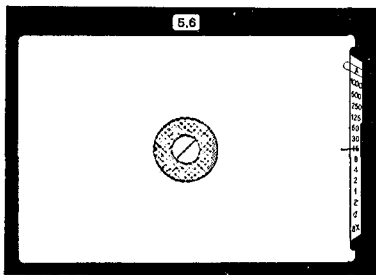


図7 ファインダー内視野図

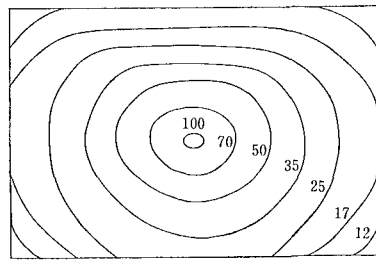


図6 測光感度分布 (56mm F1.4)  
(数字は最高感度を100とした場合の%を示す)

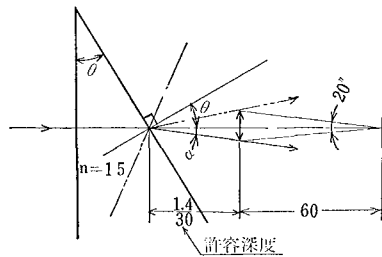


図8 スプリットイメージの光学系統

される交換レンズの最大F値を1.4、許容錯乱円径を1/30mm、フレネルレンズの屈折率を1.5とすれば、図8より、

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{(60 \tan 20'')/2}{1.4/30} \dots\dots\dots ①$$

$$\frac{\sin(\theta + \alpha)}{\sin \theta} = \cos \alpha + \frac{\sin \alpha}{\tan \theta} = 1.5$$

$$\therefore \theta = \tan^{-1} \frac{\sin \alpha}{1.5 - \cos \alpha} \dots\dots\dots ②$$

①式と②式より $\theta$ を計算すると、 $\theta \approx 7.06^\circ$ となる。これよりスプリットは $8^\circ$ 、マイクロ・プリズムは $7^\circ$ とした。

### 9 電子制御回路

XR-2Sの電子制御回路は、3個の高集積度ハイブリッドICにより構成されており、高い信頼性と環境変化に強い安定性を考えて設計されている。以下に作動の説明をする。

フィルムの感度設定は、ASAダイヤルを回して行い、その情報はASA抵抗(ASA VR)により電圧値に変換されてIC<sub>1</sub>に入力する。レンズのF値は、図1の絞りレバーによりボディ側に伝えられ、マウント機構内部にあるF値抵抗(F VR)により、レンズの開口F値からの絞り段数として電圧値に変換されてIC<sub>1</sub>に入力する。レンズを通った光は、CdSにより受光され電圧値としてIC<sub>1</sub>に入力する。IC<sub>1</sub>は前記のASA感度、絞り段数そして光量の3つの情報を演算し、シャッター速度に比例した電圧値を出力する。また、シャッター速度に比例した電流をメータに流し、その振れ角により、シャッター

速度をファインダー内に表示する。シャッター・ダイヤルが“AUTO”に設定されていると、IC<sub>1</sub>からのシャッター情報はIC<sub>2</sub>に入力される。IC<sub>2</sub>はこの入力を演算し、シャッター速度をコントロールする。IC<sub>3</sub>は、IC<sub>1</sub>とIC<sub>2</sub>の間に入っており、IC<sub>3</sub>にストロボ充電完了信号が入ると、IC<sub>1</sub>からのシャッター情報を切り、かわりにシャッター速度1/90秒の情報をIC<sub>2</sub>に与える働きをしている。シャッターダイヤルをマニュアル速度に合わせると、IC<sub>1</sub>からの回路が切れ、設定されたシャッター速度にあった電圧値を、マニュアル抵抗(M VR)により発生させ、IC<sub>2</sub>に入力する。

光量BがN段暗くなってB<sub>N</sub>になることを式にすれば、

$$B_N = \frac{B}{2^N} (N=1, 2, \dots, N)$$

と表わせる。光量のCdS受光による出力も同じように指数函数的に変化するので、光量情報をリニアにするには、対数圧縮をする必要がある。XR-2Sでは、性能の異なる3個のCdSを図9(a)のような回路に構成して行なっている。

シャッターの露出時間TをN段短かくしてT<sub>N</sub>にすることを式にすれば、

$$T_N = \frac{T}{2^N} (N=1, 2, \dots, N)$$

と表わせる。IC<sub>1</sub>からIC<sub>2</sub>に入ってくる速度情報はリニアであるから、シャッターをコントロールするには対数伸長が必要である。XR-2Sで使用している回路を図9(b)に示す。

図11の回路には、温度の影響の受けやすいダイオードが使用されていないので、精度が高く安定している。

電子回路の性能を十分に生かし、低温時まで確実に働くようにするために、DC-DCコンバーターを使用した。DC-DCコンバーターはハイブリッド化されており、電池の能力をフルに引き出すよう設計されている。

電子回路1を図10に示す。

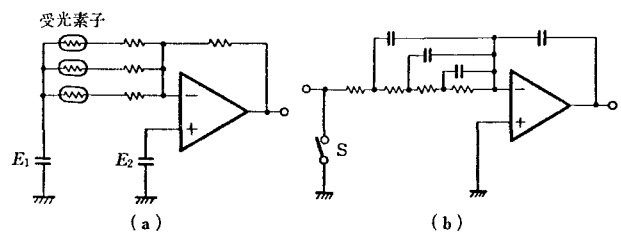


図9 対数圧縮、伸長回路

## 10 シャッター

XR-2Sのシャッターは、縦走行メタル・フォーカル・ブレン・シャッターであり、後幕のスタートをマグネットによりコントロールする電子シャッターである(図11)。シャッター側には先幕スタート信号を作るためのトリガー・スイッチと後幕を保持しているマグネットがあり、それぞれIC<sub>2</sub>に配線されている。シャッターがリリースされると先幕がスタートし、同時にトリガー・スイッチがOFFになる。IC<sub>2</sub>はこの信号を受けて、シャッター露出時間の演算を開始し、指定時間後にシャッターの後幕を保持しているマグネットの電流を切り、シャッター後幕がスタートしてシャッター作動が完了する。

## 11 XR ワインダー 1

XR ワインダー 1は三脚ネジにより、XRのSシリーズカメラに取りつけられる。ワインダーを使用する場合はカメラの巻き上げレバーを格納しておかないと、ワインダーが作動しないようになっている。ワインダーにあるモード切り替えスイッチを“C”にして、ワインダー側のリリースを押すと、カメラのシャッター速度が1/125秒のとき2コマ/秒の連続撮影ができる。

## 12 XR スピード・ライト 240

XR-2SにXR スピード・ライト 240を装着してスト

表3 シャッター仕様

No.	項目	仕様
1	型式	縦走行電子制御式フォーカルブレンシャッター
2	幕	先幕5枚、後幕3枚の金属幕
3	幕速	先幕、後幕とも6.5ms/24mm
4	制御方式	電子制御 メカ制御
5	セルフタイマー	最短秒時1/1000秒から無限秒時迄 BおよびX(1/90秒) 作動時間10秒(4秒から調整可) でセットレバー戻し解除可能

表4 XR ワインダー1仕様

No.	項目	仕様
1	型式	グリップタイプ
2	使用電池	単3型電池4本
3	リリース方式	ワインダー側リリース鉤式
4	モード切替	連続撮影(C)、1コマ撮影(S)
5	巻き上げ速度	2コマ/秒(シャッター速度1/124秒のとき)
6	撮影可能本数	36枚撮りフィルム約100本(AM-3使用で常温のとき)
7	大きさ	45.5×141.5×69.5mm
8	重さ	250g(電池別)

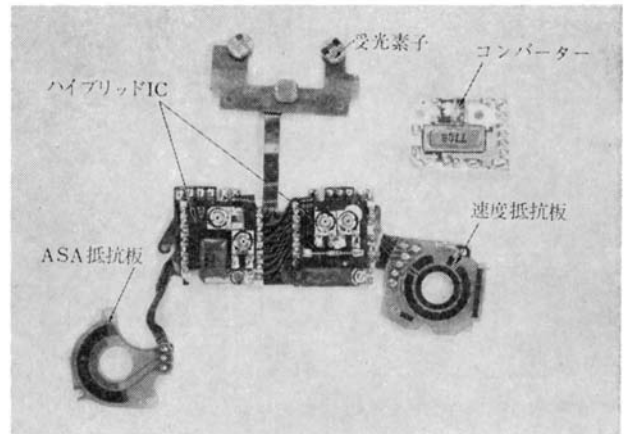


図10 電装部品

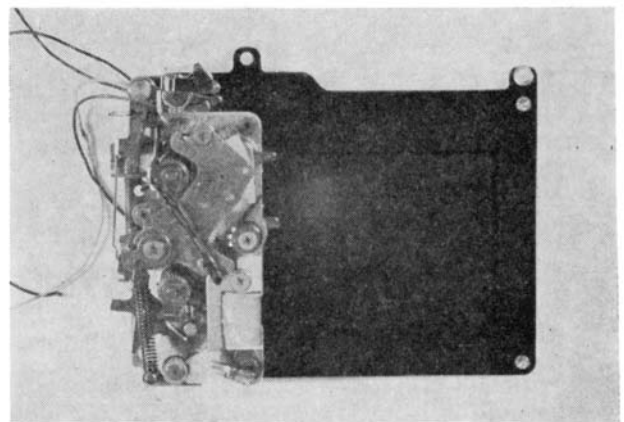


図11 電子シャッター

ロボ撮影を行うときに、カメラのシャッター速度をオートに設定しておく、ストロボの充電完了信号によりシャッター速度が自動的に1/90秒に制御される。さらにストロボのモード切り替をオートに設定し、レンズのF値を5.6(ASA 100のとき)にして撮影すれば、ストロボの発光量が自動的に制御されて適正露出が得られる。モード切り替をMにすれば、ガイド・ナンバー24のストロボとして使用できる。使用電池は、単3型電池4本である。

## 13 おわりに

以上、リコー XR-2Sを中心に解説してきた。XR-1Sをはじめとして他のXRシリーズのカメラは、90%以上の部品がXR-2Sと共通化されているので、電子制御回路を除いてXR-2Sと同じような性能をもっている。特にSシリーズカメラは、ワインダーやストロボも共通に使用できる。今後は、より一層システムチックなカメラに展開し、市場のニーズに応えられるよう努めていきたい。

# リコー工業所有権紹介

## 1 特許 (昭和54年7月～12月登録分)

登録番号	発明の名称	発明者	公告番号
961974	可動部材の精密保持装置	小泉 豊	昭53-40532
963006	混合用具の製法	宮崎 正道	昭53-45943
963100	倍率変換装置の感光材先端位置制御装置	鈴木 茂, 大久保敏充	昭53-43283
965054	複写機における露光用光学系の倍率変換装置	岡本 豊雄	昭51-34731
965061	加熱定着ローラーの製造方法	並木 良一, 森 久夫	昭51-43510
965381	文字認識装置	河 龍一	昭53-46062
965454	ハロゲン・ランプ	原 和幸, 安藤 友彦	昭53-36714
967117	電子写真用感光材料	西島 英世, 大平 誠, 高橋 道男, 遠藤 勝利	昭50-33859
967526	ビニル系重合体ラテックスの製造法	近藤喜七郎, 岩田 広雄, 山口 成夫, 清水 栄, 津布子一男	昭 53-6193
968516	マイクロリーダまたはマイクロリーダプリンタにおけるマイクロフィッシュフィルムの検索装置	阿部 剛	昭 54-1460
969032	複写機用スリット露光装置	里見 豊和	昭53- 6525
969035	複写機用光学系における反射鏡の位置調整装置	鈴木 茂, 菅野 忠明	昭51-26262
969043	給紙装置	藤本 栄	昭54- 1204
969052	倍率変換装置の駆動部制御装置	持丸 英明	昭54- 166
970257	液体濃度測定方法およびその装置	太田和三郎	昭54- 1182
970703	ジアゾ複写方法	岩田 進, 前田 武志	昭51-30457
972445	ジアゾ感光紙用現像液	松田 勉	昭52- 1663
972610	磁気転写装置	石間 和己	昭54- 4247
972696	両フランジ付タイミングベルトプーリおよびその製法	椎名 敏雄	昭54- 1851
972937	電子写真感光板	高田 達雄, 酒井 捷夫	昭54- 3370
972945	ジアゾ感光材料用カップリング成分	田村 宏, 松田 勉, 小宮山知幸	昭54- 3363
972946	ジアゾ感光材料用カップリング成分	田村 宏, 松田 勉, 小宮山知幸	昭54- 3364
973826	自動記号付加装置	椎名 敏雄, 緑川 晃	昭53- 3648
974677	ジアゾ複写機の現像方法およびその装置	小林祐五郎	昭54- 6894
974679	ジアゾタイプ複写方法およびその装置	馬橋 実, 小林祐五郎, 中村 功	昭54- 3621
974680	シート給送体	藤本 栄	昭54- 2465
974701	ミラー位置の精度維持装置	相沢 正博, 持丸 英明	昭55- 6369
975675	電気シャッタにおける手振れ警告およびシャッタ開口表示装置	井口 進, 古川 雅通	昭54- 6370
977269	集団学習反応装置	山内 佐敏	昭54- 9099
977274	集団学習装置の通話方式	山内 佐敏, 山崎 茂	昭54-10289
978118	保護枠	遠山 文興	昭54-12218
978612	静電潜像の転写装置	磯中 憲治	昭54- 9498
978679	静電潜像転写装置	黒川 純二, 辰巳 進	昭54- 9892

登録番号	発明の名称	発明者	公告番号
978680	カラー複写画像の形成方法	新井 明雄	昭54- 9891
979275	文字認識装置	河 龍一	昭54-11654
979707	加熱装置における温度制御方法	工藤 邦夫, 檜ヶ谷敏明, 保坂 昌雄	昭54-13178
980510	湿式電子写真用現像剤	町田 元, 奥野善次郎	昭54-14926
980511	電気記録謄写原紙	久保 敬司, 山口 友行, 伊藤 謙二	昭54-14930
980535	電子写真感光体のクリーニング研磨材	遠藤真知子, 鈴木 弘治, 遠藤 勝利	昭54-13976
980542	放電記録材料	鈴木 明, 久保 敬司, 国武 英	昭54-15415
980543	放電記録材料	久保 敬司, 鈴木 明	昭54-15416
980546	電子写真感光板用支持体	遠藤 勝利, 大平 誠	昭54-13979
980556	静電写真用液体現像剤	金子 義一, 井手 洋司, 川西 敏之, 土田 英雄	昭54-14504
981200	電子複写機における荷電用電源装置	鈴木 将成	昭54- 9890
981249	キー入力制御方式	内村 一男, 岡本 明	昭54-14456
981753	積算装置	藤本 栄, 岩田 征一	昭54-14469
981758	走査ヘッドの復帰装置	藤本 栄	昭54-15714
981833	ジアゾ型現像装置	小林裕五郎	昭54-16217
981834	ジアゾ型現像方法およびその装置	土屋保之助, 笠原 伸夫	昭54-16216

## 2 実用新案 (昭和54年7月~12月登録分)

登録番号	考案の名称	考案者	公告番号
1296228	定着装置	藤本 栄, 鈴木 弘治	昭53-50443
1296240	複数枚送り防止機構を設けた自動給紙装置	須江 隆次	昭53-50341
1296246	作動遅延用CRタイマ	野口 浩一	昭53-49325
1296248	巻掛伝導装置における起動トルク軽減装置	出縄 弘行, 神山 信一	昭53-49981
1296299	液体現像装置	斎藤 正敏	昭53-51722
1296711	マイクロプリンタにおける感光紙の搬送装置	池末 真澄	昭54- 177
1296734	複写機	加藤 和行	昭53-47960
1296741	機密マイクロフィルムの複写防止装置	山下 元, 中村 功	昭53-53455
1296745	通過する紙等の検出機構	半沢 博, 小沢 正道, 小柳出 誠, 高橋 信晴, 巢鴨 和久	昭53-46019
1296750	シート式録音再生機のシート取付装置	加藤 三郎	昭53-52410
1296806	電子複写機	岩本 穰, 持丸 英明	昭53-47962
1299346	プリントボタンを具備する複写機とコレクタとの組み合わせ	柳川 信之	昭53-47956
1299669	小型テープレコーダの録音修正装置	中野 広雄	昭53-52404
1299672	電子写真複写機の加熱定着装置	岡本 豊雄, 坂巻 資敏	昭54- 185
1299674	複写機における密閉式複写紙給紙カセット	渡辺 利雄, 大野 幸博	昭53-46021
1300200	入力パターンの傾斜正規化回路	河 龍一	昭53-54197
1300968	ロータリカッタ	山上 勉	昭54- 864
1302901	露光部における電子写真感光体の透明案内板	鈴木 茂, 北川 忠雄	昭51- 942



登録番号	考案の名称	考案者	公告番号
1302926	複写機用紙送り機	柳川 信之, 広瀬 明	昭53-52458
1303369	情報読み取り装置におけるセルフクリーニング装置	不破 穰一	昭54- 741
1303419	電子写真複写装置	太田和二郎, 酒井 捷夫, 志賀 政, 梅原 正彬	昭54- 2677
1303475	オフセット印刷機の給排版装置	鈴木 稔	昭54- 3761
1304109	印刷機における給紙台の衝撃緩和装置	奥沢 次男	昭54- 6483
1304231	複写機の裏汚れ防止機構	岡本 豊雄, 神山 信一	昭53-32028
1304303	印字装置	鈴木 高美, 松寿 鋼	昭54- 5050
1304324	プリンタのポーパガイド装置	横山 静男	昭54- 6489
1304325	活字ホイール	鈴木 高美, 岩田 信夫	昭54- 5049
1306630	プリンタにおける活字ホイールのセレクト機構	横山 静男	昭54- 6501
1306687	シート後退防止装置	藤本 栄	昭54- 7134
1306805	複写機の排紙装置	大湊 満, 池田須那夫, 高橋 靖弘	昭54- 2671
1306823	乾式ジアゾ複写機の排気フート	岩佐 勝利	昭54- 8743
1306829	複写機のための脱臭装置	神田 聡	昭54- 8744
1306909	ジアゾ乾式複写機の現像装置	橋本 秀夫	昭54- 8745
1306916	シートレコーダのバック制御装置	加藤 三郎	昭54- 7925
1307751	フィルムリールの軸装装置	山田 寛	昭54- 3707
1307972	カール測定器	小長谷行夫, 荻田 信行, 勝又 直豊	昭54-10950
1308964	複数枚シートの送り防止装置	奥沢 次男	昭54- 9738
1309220	エアギャップ	鈴木 将成, 大村 弘一	昭54- 8346
1309230	紙送り用ローラ	山下 正	昭54- 9341
1309238	現像後の複写紙の脱臭装置	木原 恵一	昭54-10939
1310327	ジアゾ湿式現像装置	橋本 秀夫	昭54-13095
1310328	ジアゾ湿式現像装置	橋本 秀夫	昭54-13096
1310346	複写機における金属物検出装置	中岡 英雄, 秋山日出明	昭54-14378
1310962	複写機のローラ塗布式現像装置	池田須那夫	昭54-13092
1310963	ジアゾ複写機のローラ塗布現像装置	池田須那夫	昭54-13093
1311056	複写機のシート案内装置	持丸 英明	昭52-43307
1311094	学習機	小泉 雅美	昭54-10989
1311689	ロール紙の自動連繋装置	小野 剛	昭54- 5843

## ●著者紹介

### 風見武夫 (かざみ たけお)

技術本部 材料技術部  
昭和14年7月2日生  
昭和37年日本大学理工学部工業化学科卒  
昭和44年(株)リコー入社 感光性材料の開発に従事

### 山室哲 (やまむろ てつ)

技術本部 材料技術部  
昭和17年3月31日生  
昭和47年東京工業大学大学院博士課程修了(光化学)理学博士  
昭和47年(株)リコー入社 感光材料の研究開発に従事、現在に至る

### 江尻公一 (えじり こういち)

技術本部 電子技術部  
昭和20年7月6日生  
昭和48年東京大学大学院博士課程修了(鉱物学)理学博士  
昭和48年(株)リコー入社 情報検索装置の開発を経て、現在画像処理の研究開発に従事

### 井口敏之 (いのくち としゆき)

技術本部 光学技術部  
昭和22年4月19日生  
昭和47年名古屋大学工学部応用物理学科卒  
昭和47年(株)リコー入社 複写機、ファクシミリなどの光学系の研究開発に従事し、現在に至る

### 松井猛 (まつい たけし)

感光紙事業部 開発部  
昭和20年6月15日生  
昭和45年新潟大学大学院修士課程修了(物理化学)  
昭和45年(株)リコー入社 ジアゾ無公害プロセスの開発に従事

### 渡辺秀夫 (わたなべ ひでお)

感光紙事業部 開発部  
昭和22年3月17日生  
昭和45年東京農工大学工学部化学工学科卒  
昭和45年(株)リコー入社 ジアゾ無公害プロセスの開発に従事

### 高橋典久 (たかはし みちひさ)

感光紙事業部 開発部  
昭和22年5月20日生

昭和46年岐阜大学工学部工業化学科卒

昭和46年(株)リコー入社 ジアゾ無公害プロセスの開発に従事

### 金井莞爾 (かない かんじ)

電子技術事業部 設計部  
昭和17年12月25日生  
昭和40年大阪府立大学工学部電子工学科卒  
昭和40年(株)リコー入社 電子機器設計に従事

### 中村ハルカ (なかむら はるか)

電子技術事業部 設計部  
昭和24年1月6日生  
昭和46年電気通信大学電気通信学部通信工学科卒  
昭和46年(株)リコー入社 電子機器設計に従事

### 阿部剛 (あべ たけし)

リコー精器(株)計画部  
昭和17年7月18日生  
昭和36年北海道立旭川工業高校電気科卒  
昭和36年(株)リコー入社 複写機、DPS機器の開発・設計を経て自動検針システムの開発・設計に従事 昭和52年10月リコー精器(株)設立により派遣

### 岩田征一 (いわた せいいち)

リコー精器(株)計画部  
昭和19年11月11日生  
昭和40年都立工業高等専門学校機械工学科卒  
昭和40年(株)リコー入社 水道メーターの開発・設計を経て、自動検針システムの開発・設計に従事 昭和52年10月リコー精器(株)設立により派遣

### 水田利昭 (みずた としあき)

リコー精器(株)計画部  
昭和23年6月22日生  
昭和48年九州大学工学部通信工学科卒  
昭和48年(株)リコー入社 自動検針システムの開発・設計に従事 昭和52年10月リコー精器(株)設立により派遣

### 堀米博文 (ほりごめ ひろふみ)

光学事業部 光学開発部  
昭和17年6月11日生  
昭和41年東京理科大学理学部応用物理学科卒  
昭和44年(株)リコー入社 光学機器開発に従事

---

## RICOH TECHNICAL REPORT NO.3

昭和55年5月25日発行(年2回発行)

編集責任者/浅川俊文 発行責任者/桜井正光 | 発行所/株式会社リコー技術本部  
事務局/TEL03(777)8199(直通)担当 矢口 | 印刷所/株式会社細川活版所 東京都中央区銀座6-4-1

© 株式会社リコー 技術本部

〒143 東京都大田区中馬込1-3-6 TEL03(777)8111(大代表)

**RICOH COMPANY, LTD.**

3-6, Nakamagome 1-chome, Ohta-ku, Tokyo, 143 Japan