





---

逆止弁は、球体と、球体を収容する弁空間と、弁空間に液を流入させる流路をなす貫通孔を内側に備え、貫通孔の出口開口部を塞ぐように球体を着座させる弁座と、を備えている。弁座は、貫通孔の内側側面に円環状に形成された第1斜面、第1斜面との境界部分に鈍角の凸状角部を円環状に形成するように第1斜面の内側に円環状に形成された第2斜面、及び第2斜面との境界部分に凸状角部を円環状に形成するように第2斜面のさらに内側に円環状に形成された第3斜面を備えている。球体と弁座の大きさは、第1斜面と第2斜面との境界部分の凸状角部に球体が線接触するように設定されている。

## 明 細 書

発明の名称：

逆止弁とその製造方法、その逆止弁を備えた送液装置及びその送液装置を備えた液体クロマトグラフ

### 技術分野

[0001] 本発明は、球体とその球体を着座させる弁座を備えて液の逆流を防止する逆止弁とその製造方法、その逆止弁を備えた送液装置及びその送液装置を備えた液体クロマトグラフに関し、特に、逆止弁の内部構造の改良に関するものである。

### 背景技術

[0002] 液体クロマトグラフでは、分析カラムを通過する時間によって試料成分の同定を行なうため、移動相を安定した流量で送液することが求められる。そのため、移動相を送液する送液装置にはプランジャ方式の送液装置が使用されることが多い。

[0003] プランジャ方式の送液装置は、ポンプヘッド内に設けられたポンプ室にプランジャの先端部が挿入されており、モータとカム機構によってプランジャを一方向に往復動させることでポンプ室内の容積を変化させ、ポンプ室への液の吸入とポンプ室からの液の吐出を連続的に行なうものである。

[0004] ポンプヘッドには、ポンプ室への液の吸入を行なう入口流路と、ポンプ室からの液の吐出を行なう出口流路が設けられており、入口流路と出口流路のそれぞれに液の逆流を防止する逆止弁が設けられている。入口流路や出口流路に設けられている逆止弁は、球体とその球体を着座させる弁座からなるものが一般的である。弁座には液を流通させる流路をなす開口部が設けられており、その開口部の縁に球体が当接するように着座させて開口部を塞ぎ、流体の流れを止めるようになっている。

[0005] 入口流路に設けられた逆止弁は、ポンプ室へ液を吸入する際にポンプ室内が減圧されることで、球体が弁座から離れて開口部を開き、ポンプ室から液

を吐出する際にポンプ室内が加圧されることで、球体が弁座に着座して開口部を塞ぐ。逆に、出口流路に設けられた逆止弁は、ポンプ室へ液を吸入する際にポンプ室内が減圧されることで、球体が弁座に着座して開口部を塞ぎ、ポンプ室から液を吐出する際にポンプ室内が加圧されることで、球体が弁座から離れて開口部を開く。これらの逆止弁により、入口流路からポンプ室へ液を吸入する際には、出口流路からポンプ室への液の逆流が防止され、ポンプ室から出口流路へ液を吐出する際には、ポンプ室から入口流路への液の逆流が防止される。

[0006] 近年、液体クロマトグラフの分野では、数十  $nL/min$  ~ 数  $\mu L/min$  という微小流量での分析の需要が高まっており、送液装置の送液精度の向上が望まれている。送液装置が所望流量での送液精度を向上させるためには、送液装置に設けられている逆止弁のシール性を確保する必要がある。そのため、従来は、弁座の開口部の縁に球体の球面と接触する径をもつ凹球面加工が施され、その円環状の凹球面部分において球体と弁座が面接触するようにし、さらに、その円環状の凹球面部分に鏡面加工が施されていた。これにより、球体と弁座との密着性を向上させ、液の逆流を防止するためのシール性を確保していた。

[0007] 送液装置の送液精度の向上には、逆止弁が液の逆流を確実に防止するだけでなく、逆止弁が液の順方向への流れを阻害しないことも重要である。逆止弁が液の順方向への流れを阻害する原因として、球体が弁座から離れるべきときに離れなくなる所謂「食い付き現象」がある。食い付き現象は、球体と弁座との接触面積が広く、接触面が滑らかで、かつ面圧の高い場合に生じやすい。食い付き現象が生じると、送液装置の送液精度が著しく低下し、設定された流量での送液がなされなくなり、液体クロマトグラフとして正常な分析結果が得られなくなる。この食い付き現象は、球体と弁座が面接触する凹球面部分に鏡面加工が施されていると発生しやすいことがわかっている。

[0008] 食い付き現象の発生を防止するために、弁座の開口部の縁に加工を施すことで、球体と弁座とを線接触させるようにすることが提案されている（特許

文献1参照。)。球体と弁座とを線接触させるようにすることで、球体と弁座の食い付き現象の発生を防止し、送液精度の向上を図ることが可能である。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：米国特許第8382454B2号

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、球体と弁座とを線接触させる逆止弁をさらに改良し、球体と弁座の食い付き現象の発生をより確実に防止して送液装置の送液精度を高めることを目的とするものである。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明にかかる逆止弁は、球体と、球体を収容する弁空間と、弁空間に液を流入させる流路をなす貫通孔を内側に備え、貫通孔の出口開口部を塞ぐように球体を着座させる弁座と、を備えている。弁座は、貫通孔の内側側面に円環状に形成された第1斜面、第1斜面との境界部分に鈍角の凸状角部を円環状に形成するように第1斜面の内側に円環状に形成された第2斜面、及び第2斜面との境界部分に凸状角部を円環状に形成するように第2斜面のさらに内側に円環状に形成された第3斜面を備えている。球体と弁座の大きさは、第1斜面と第2斜面との境界部分の凸状角部に球体が線接触するように設定されている。

[0012] 上記逆止弁において、第1斜面、第2斜面及び第3斜面のうち少なくとも一つが凹曲面であってもよい。すなわち、第1斜面、第2斜面及び第3斜面の断面形状は、直線形状である必要はなく、湾曲していてもよい。

[0013] 凹曲面とは、例えば貫通孔と同軸の球面である。かかる球面は、切削部分が球面形状となっているベアリング用鋼球を弁座の貫通孔の縁部分に押し当てて球面加工することにより高精度に形成することができる。

[0014] 好ましい実施態様では、第1斜面、第2斜面及び第3斜面がそれぞれ互いに曲率半径の異なる球面となっている。

[0015] 上記の場合、第1斜面の曲率半径 $R_1$ は球体の半径 $R_B$ よりも大きく、第2斜面の曲率半径 $R_2$ は貫通孔の半径 $R_H$ よりも大きくかつ球体の半径 $R_B$ よりも小さく、第3斜面の曲率半径 $R_3$ は貫通孔の半径 $R_H$ よりも大きくかつ第2斜面の曲率半径 $R_2$ よりも小さく形成されている。

[0016] 上記逆止弁を製造する方法は、以下のステップ(1)～(4)を備えている。

(1) 弁座となる基材に球体の半径 $R_B$ よりも小さい半径 $R_H$ を有する貫通孔を形成するステップ、

(2) 弁座の貫通孔の開口部側に、球体の半径 $R_B$ よりも大きい曲率半径 $R_1$ を有しかつ貫通孔と同軸である第1の凹球面を形成するステップ、

(3) 第1の凹球面内に、貫通孔の半径 $R_H$ よりも大きく球体の半径 $R_B$ よりも小さい曲率半径 $R_2$ を有しかつ貫通孔と同軸である第2の凹球面を形成するステップ、及び

(4) 第2の凹球面内に、貫通孔の半径 $R_H$ よりも大きく第2の凹球面の曲率半径 $R_2$ よりも小さい曲率半径 $R_3$ を有しかつ貫通孔と同軸である第3の凹球面を形成するステップ。

[0017] ステップ(2)では半径 $R_1$ のベアリング用鋼球を使用し、ステップ(3)では半径 $R_2$ のベアリング用鋼球を使用し、ステップ(4)では半径 $R_3$ のベアリング用鋼球を使用することができる。凹球面の形成にベアリング用鋼球を用いることで、第1斜面、第2斜面及び第3斜面として真球度の高い球面を実現することができる。球体と線接触する部分である第1斜面と第2斜面との境界部分に形成される凸状角部の真円度は第1斜面と第2斜面の真球度によって決定される。第1斜面及び第2斜面が真球度の高い球面にすることができるので、凸状角部の真円度が高くなる。したがって、真球度の高い球体に線接触させる部分の真円度が高くなるので、球体を弁座に着座させたときのシール性が高くなる。

- [0018] 本発明にかかる送液装置は、本発明の逆止弁を備えているものである。
- [0019] 本発明の送液装置の好ましい実施態様は、ポンプ室、ポンプ室に液を流入させる入口部及びポンプ室から液を流出させる出口部を備えたポンプヘッドと、ポンプ室に先端から挿入されたプランジャと、プランジャを一方向へ往復動させるプランジャ駆動部と、を備え、本発明の逆止弁が入口部及び出口部のそれぞれに設けられているものである。
- [0020] 本発明にかかる液体クロマトグラフは、本発明の送液装置を備えているものである。
- [0021] 本発明の液体クロマトグラフの好ましい実施態様は、分析流路と、分析流路に移動相を送液する送液装置と、分析流路中に試料を注入する試料注入部と、分析流路上で試料注入部よりも下流側に設けられ、試料を成分ごとに分離する分析カラムと、分析カラムの下流に設けられ、分析カラムで分離された成分を検出する検出器と、を備え、送液装置として本発明の送液装置を用いたものである。

### 発明の効果

- [0022] 本発明の逆止弁は、弁座が、貫通孔の内側側面に円環状に形成された第1斜面、第1斜面との境界部分に鈍角の凸状角部を円環状に形成するように第1斜面の内側に円環状に形成された第2斜面を備えており、球体が弁座に着座する際は、第1斜面と第2斜面との境界部分の凸状角部に球体が線接触するように構成されているので、球体と弁座との食い付きが防止され、液を順方向へ流す際の弁の開放が円滑に行なわれる。
- [0023] ところで、第1斜面と第2斜面との境界部分の凸状角部が尖っていると、凸状角部が欠けたり球体の表面に傷が付いたりするおそれがあるため、第2斜面が第1斜面と交わる角度をあまり小さくすることはできない。そのため、球体と第2斜面との間の隙間を大きくすることができない。球体と第2斜面との間の隙間が小さいため、流体中の不純物などがこの隙間に堆積し、球体と弁座の接触が面接触状態になってしまうおそれがある。
- [0024] そこで、本発明の逆止弁においては、第2斜面との境界部分に凸状角部を

円環状に形成するように第2斜面のさらに内側に円環状に形成された第3斜面を備えている。これにより、第2斜面が第1斜面と交わる角度を小さくしなくても、球体が弁座に着座したときの球体と弁座との間の隙間が広くなり、球体と弁座との隙間への流体中の不純物などの堆積を抑制することができる。その結果、球体と弁座との線接触状態が維持され、球体と弁座の食い付き現象の発生が防止される。

[0025] 本発明にかかる送液装置は本発明の逆止弁を備えているので、球体と弁座との食い付きが発生せず、高い送液精度を実現することができる。

[0026] 本発明にかかる液体クロマトグラフは、高い送液精度を実現する本発明の送液装置を備えているので、高い分析精度を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0027] [図1]逆止弁の一実施例を示す断面図である。

[図2A]同実施例の弁座の平面図である。

[図2B]図2AのX-X位置における断面図である。

[図2C]弁座に球体が着座した状態を示す図2AのX-X位置における断面図である。

[図3]同実施例の弁座の貫通孔の縁部分を示す断面図である。

[図4A]逆止弁の弁座の他の例を示す断面図である。

[図4B]逆止弁の弁座のさらに他の例を示す断面図である。

[図5]弁座の製造方法の一例を工程順に示す工程断面図である。

[図6]図5の続きを示す工程断面図である。

[図7]送液装置の一実施例を示す断面図である。

[図8]液体クロマトグラフの一実施例を概略的に示す流路構成図である。

### 発明を実施するための形態

[0028] 図1を用いて逆止弁の一実施例について説明する。

[0029] 逆止弁2は、ケーシング4、球体8及び弁座10により構成されている。ケーシング4の内部に弁空間6が設けられており、その弁空間6内に球体8が移動可能に收容されている。弁座10は球体8を着座させるためのもので

あり、ケーシング4に装着されている。弁座10には液流入口をなす貫通孔12が設けられており、球体8がその貫通孔12の縁に着座して貫通孔12を塞ぐことで、弁を閉じるようになっている。ケーシング4を構成する壁面には、弁座10とは反対側に流体出口14が設けられている。

[0030] 球体8は、例えばルビーからなり、直径が約1.5mmである。弁座10は、例えばサファイアからなり、外径の直径が約3mm、厚みが約1mmの円柱形状を有する部材である。貫通孔12の内径は例えば約1mm（半径 $R_H$ は約0.5mm）である。

[0031] 弁座10について図2A、図2B、図2C及び図3を用いて説明する。

[0032] 弁座10の中心に貫通孔12が設けられている。貫通孔12の球体8側開口部の縁に、円弧状の第1斜面16、第2斜面18及び第3斜面20が外側から順に設けられている。第1斜面16、第2斜面18及び第3斜面20は貫通孔12と同軸の凹球面である。第1斜面16、第2斜面18及び第3斜面20は互いに異なる曲率半径をもち、第2斜面18は第1斜面16の内側に連続して設けられ、第3斜面20は第2斜面18の内側に連続して設けられている。

[0033] 第1斜面16と第2斜面18との間の境界部分に凸状角部17が円環状に形成され、第2斜面18と第3斜面20との間の境界部分に凸状角部19が円環状に形成されている。図3に示されているように、第1斜面16の曲率半径を $R_1$ 、第2斜面18の曲率半径を $R_2$ 、第3斜面20の曲率半径を $R_3$ 、球体8の半径を $R_B$ 、貫通孔12の半径を $R_H$ とすると、 $R_1 > R_B > R_2 > R_3 > R_H$ の関係が成立する。これにより、球体8が弁座10に着座する際は、球体8と弁座10は凸状角部17において線接触する。球体8と弁座10との接触が凸状角部17における線接触であるため、球体8と弁座10の食い付き現象の発生が防止される。

[0034] 第2斜面18のさらに内側に形成された第3斜面20は、第2斜面18の曲率半径 $R_2$ よりもさらに小さい曲率半径 $R_3$ をもっているため、球体8と第3斜面20との間の隙間は球体8と第2斜面20との間の隙間よりも広くなる

。これにより、球体 8 と弁座 10 との線接触部分である凸状角部 17 よりも内側に広い隙間が確保される。この部分に広い隙間が確保されることで、球体 8 と弁座 10 との間隙部分に不純物などが堆積することが防止され、球体 8 と弁座 10 との面接触化による食い付き現象の発生が防止される。

[0035] ここで、第 3 斜面 20 を形成せずに、第 2 斜面 18 の曲率半径  $R_2$  をさらに小さくするなどして球体 8 と第 2 斜面 18 との間隙を広げることでその隙間への不純物の堆積を防止することも考えられる。しかし、そうすると、球体 8 と線接触する凸状角部 17 が尖ってしまい、球体 8 の表面に傷を付いたり凸状角部 17 が欠けてしまったりするおそれが生じる。

[0036] 上記理由により、凸状角部 17 がなす角度は  $155^\circ$  以上であることが好ましい。これに対し、球体 8 と接触しない凸状角部 19 がなす角度は、不純物などの堆積が起こらない程度の隙間を形成することのできる角度であればいかなる角度であってもよい。

[0037] ところで、第 1 斜面 16、第 2 斜面 18 及び第 3 斜面 20 は凹球面となっているが、これは、製造段階における高精度加工の容易さから選択されたものである。すなわち、凹球面加工は中心精度の制御が容易であるため、第 1 斜面 16、第 2 斜面 18 及び第 3 斜面 20 を形成することが容易である。

[0038] 第 1 斜面 16、第 2 斜面 18 及び第 3 斜面 20 は必ずしも凹球面である必要はない。例えば、図 4 A に示されているように、第 1 斜面 16 と第 2 斜面 18 が凹球面、第 3 斜面 20 が断面形状の湾曲していないテーパ面であってもよいし、図 4 B に示されているように、第 1 斜面 16、第 2 斜面 18 及び第 3 斜面 20 がすべて断面形状の湾曲していないテーパ面であってもよい。断面形状の湾曲していないテーパ面は、円錐形状のドリル歯を押し当てることで形成することができる。

[0039] 次に、図 2 A、図 2 B、図 2 C 及び図 3 を用いて説明した弁座 10 の製造方法を図 5 及び図 6 を用いて工程順に説明する。

[0040] 弁座 10 となる円盤形状の基材の中心部に、周知の機械加工により円盤の厚み方向に直径  $R_H$  (例えば  $0.5\text{ mm}$ ) の貫通孔 12 を形成する (図 5 (A

) 及び (B) )。

[0041] 弁座 10 の貫通孔 12 の開口部に半径  $R_1$  のベアリング用鋼球 22 を回転させながら押し当てることにより (図 5 (C))、貫通孔 12 の縁に円環状の凹球面である第 1 斜面 16 を形成する (図 5 (D))。ベアリング用鋼球 22 の半径  $R_1$  は球体 8 の半径  $R_B$  (例えば 0.75 mm) よりも大きければよく、上限については特に制限はない。しかし、第 1 斜面 16 の内側にさらに後述の第 2 斜面 18 及び第 3 斜面 20 を形成することができる程度の深さにする必要があり、弁座 10 の外周部にケーシング 4 で固定するための平面を残しておく必要があることから、 $R_1$  は 2.0 ~ 5.0 mm が適当である。JIS 規格では、この範囲において 0.5 mm 刻みで大きさの異なるベアリング用鋼球が規定されており、真球度の等級が高いベアリング用鋼球を用いた凹球面の形成が可能である。

[0042] 次に、第 1 斜面 16 が形成された弁座 10 の貫通孔 12 の開口部に半径  $R_2$  のベアリング用鋼球 24 を回転させながら押し当てることにより (図 6 (E))、第 1 斜面 16 の内側に円環状の凹球面である第 2 斜面 18 を形成する (図 6 (F))。ベアリング用鋼球 24 の半径  $R_2$  はベアリング用鋼球 22 の半径  $R_1$  よりも小さいため、 $R_1$  と  $R_2$  の違いにより、第 1 斜面 16 と第 2 斜面 18 との境界部分に真円度の高い円環状の凸状角部 17 が形成される。

[0043] さらに、第 2 斜面 18 が形成された弁座 10 の貫通孔 12 の開口部に半径  $R_3$  のベアリング鋼球 26 を回転させながら押し当てることにより (図 6 (G))、第 2 斜面 18 の内側に円環状の凹球面である第 3 斜面 20 を形成する (図 6 (H))。ベアリング鋼球 26 の半径  $R_3$  はベアリング用鋼球 24 の半径  $R_2$  よりも小さいため、 $R_2$  と  $R_3$  の違いにより、第 2 斜面 18 と第 3 斜面 20 との境界部分に凸状角部 19 が形成される。

[0044] 第 3 斜面 20 の形成においては、第 3 斜面 20 の外側に残る第 2 斜面 18 の大きさ (凸状角部 17 と凸状角部 19 の間の距離) が 0.026 mm 以下になるように加工することが好ましい。球体 8 と第 2 斜面 18 との間の隙間は狭いため、第 2 斜面 18 が大きく残っていると、球体 8 と第 2 斜面 18 と

の間には不純物などが堆積し、球体 8 と弁座 10 との接触が面接触となりうるからである。

[0045] 次に、以上において説明した逆止弁 2 を備えた送液装置の一実施例について、図 7 を用いて説明する。

[0046] この送液装置 30 は、ポンプヘッド 32 の内部に設けられたポンプ室 34 において、プランジャ 36 を一方向（図において左右方向）へ往復動させ、ポンプ室 34 内への液の吸入とポンプ室 34 からの液の吐出を連続的に行なうことにより送液を行なうものである。

[0047] ポンプヘッド 32 の基端側（図において右側）に、軸 46 を中心に回転する偏心カム 44 が配置されている。ポンプヘッド 32 の基端部にクロスヘッド 40 が移動可能に装着されている。クロスヘッド 40 はプランジャ 36 の基端部を保持し、プランジャ 36 とは反対側にカムフォロア 42 を備えている。ポンプヘッド 32 の内部に、クロスヘッド 40 を偏心カム 44 側へ付勢するバネ 48（例えばコイルバネ）が配置されている。これにより、カムフォロア 42 は常時偏心カム 44 の周面に追従し、偏心カム 44 の回転によってクロスヘッド 40 が一方向（図において左右方向）へ往復動する。

[0048] プランジャ 36 の先端はポンプ室 34 内に挿入されている。プランジャ 36 はクロスヘッド 40 によって保持されているため、偏心カム 44 の回転によってクロスヘッド 40 とともに一方向へ往復動する。ポンプ室 34 のプランジャ 36 が挿入される部分にリング状のシール部材 38 が設けられている。シール部材 38 はポンプヘッド 32 に固定されている。シール部材 38 はプランジャ 36 の外周面を保持し、ポンプ室 32 からクロスヘッド 40 側への液漏れを防止している。

[0049] ポンプヘッド 32 に逆止弁 2 a 及び 2 b が取り付けられている。逆止弁 2 a はポンプ室 34 へ液を流入させる入口部に取り付けられ、逆止弁 2 b はポンプ室 34 から液を流出させる出口部に取り付けられている。逆止弁 2 a 及び 2 b として上記実施例で説明した逆止弁 2 が用いられている。

[0050] 図示は省略されているが、逆止弁 2 a には送液対象の液を貯留した容器に

通じる流路が接続され、逆止弁 2 b には液を送液する流路（例えば、液体クロマトグラフの分析流路）が接続されている。

[0051] プランジャ 3 6 がポンプヘッド 3 2 の基端側（図において右側）へ移動すると、ポンプ室 3 4 内が減圧されることによって逆止弁 2 a の球体 8 a が弁座 1 0 a から離脱し、液がポンプ室 3 4 内に吸入される。このとき、逆止弁 2 b では、球体 8 b が弁座 1 0 b に着座し、ポンプ室 3 4 側への液の逆流が防止される。逆に、プランジャ 3 6 がポンプヘッド 3 2 の先端側（図において左側）へ移動すると、ポンプ室 3 4 内が増圧されることによって、逆止弁 2 b の球体 8 b が弁座 1 0 b から離脱し、ポンプ室 3 4 からの送液が行なわれる。このとき、逆止弁 2 a では、球体 8 a が弁座 1 0 a に着座し、ポンプ室 3 4 からの液の逆流が防止される。

[0052] 次に、図 7 の送液装置を備えた液体クロマトグラフの一実施例について図 8 を用いて説明する。

[0053] 分析流路 5 0 上に送液装置 3 0、試料注入部 5 4、分析カラム 5 6 及び検出器 5 8 が設けられている。送液装置 3 0 は図 7 に示した送液装置である。送液装置 3 0 は移動相容器 5 2 に収容された移動相を分析流路 5 0 で送液する。送液装置 3 0 の下流側に試料注入部 5 4 が設けられている。試料注入部 5 4 は試料を自動的に採取して分析流路 5 0 中に注入するオートサンプラである。試料注入部 5 4 の下流側に試料を成分ごとに分離する分析カラム 5 6 が設けられている。分析カラム 5 6 のさらに下流側に分析カラム 5 6 で分離された成分を検出する検出器 5 8 が設けられている。

[0054] 試料注入部 5 4 により分析流路 5 0 中に注入された試料は、送液装置 3 0 によって送液される移動相とともに分析流路 5 0 中を下流側へ流れ、分析カラム 5 6 に導入される。分析カラム 5 6 に導入された試料中の成分は分析カラム 5 6 中における移動度の違いによって分離され、移動度の速い成分から順に検出器 5 8 に導入されて検出される。検出器 5 8 で得られた検出信号の解析により、試料中の成分の同定や定量が行なわれる。

## 符号の説明

[0055]	2, 2 a, 2 b	逆止弁
	4	ケーシング
	6	弁空間
	8, 8 a, 8 b	球体
	10, 10 a, 10 b	弁座
	12	貫通孔
	14	流体出口
	16	第1斜面
	17, 19	凸状角部
	18	第2斜面
	20	第3斜面
	22, 24, 26	ベアリング用鋼球
	30	送液装置
	32	ポンプヘッド
	34	ポンプ室
	36	プランジャ
	38	シール部材
	40	クロスヘッド
	42	カムフォロア
	44	偏心カム
	46	軸
	48	バネ
	50	分析流路
	52	移動相容器
	54	試料注入部
	56	分析カラム
	58	検出器

## 請求の範囲

- [請求項1] 球体と、  
前記球体を収容する弁空間と、  
前記弁空間に液を流入させる流路をなす貫通孔を内側に備え、前記貫通孔の出口開口部を塞ぐように前記球体を着座させる弁座と、を備え、  
前記弁座は、前記貫通孔の内側側面に円環状に形成された第1斜面、前記第1斜面との境界部分に鈍角の凸状角部を円環状に形成するように前記第1斜面の内側に円環状に形成された第2斜面、及び前記第2斜面との境界部分に凸状角部を円環状に形成するように前記第2斜面のさらに内側に円環状に形成された第3斜面を備え、  
前記球体と前記弁座の大きさは、前記第1斜面と前記第2斜面との境界部分の前記凸状角部に前記球体が線接触するように設定されている逆止弁。
- [請求項2] 前記第1斜面、前記第2斜面及び前記第3斜面のうち少なくとも一つが凹曲面である請求項1に記載の逆止弁。
- [請求項3] 前記凹曲面は前記貫通孔と同軸の球面である請求項2に記載の逆止弁。
- [請求項4] 前記第1斜面、前記第2斜面及び前記第3斜面がそれぞれ互いに曲率半径の異なる球面である請求項3に記載の逆止弁。
- [請求項5] 前記第1斜面の曲率半径 $R_1$ は前記球体の半径 $R_B$ よりも大きく、前記第2斜面の曲率半径 $R_2$ は前記貫通孔の半径 $R_H$ よりも大きくかつ前記球体の半径 $R_B$ よりも小さく、前記第3斜面の曲率半径 $R_3$ は前記貫通孔の半径 $R_H$ よりも大きくかつ前記第2斜面の曲率半径 $R_2$ よりも小さくなっている請求項4に記載の逆止弁。
- [請求項6] 請求項5に記載の逆止弁を製造する方法であって、以下のステップ  
(1)～(4)を備えていることを特徴とする製造方法。  
(1) 弁座となる基材に球体の半径 $R_B$ よりも小さい半径 $R_H$ を有する

貫通孔を形成するステップ、

(2) 前記弁座の前記貫通孔の開口部側に、前記球体の半径  $R_B$  よりも大きい曲率半径  $R_1$  を有しかつ前記貫通孔と同軸である第1の凹球面を形成するステップ、

(3) 前記第1の凹球面内に、前記貫通孔の半径  $R_H$  よりも大きく前記球体の半径  $R_B$  よりも小さい曲率半径  $R_2$  を有しかつ前記貫通孔と同軸である第2の凹球面を形成するステップ、及び

(4) 前記第2の凹球面内に、前記貫通孔の半径  $R_H$  よりも大きく前記第2の凹球面の曲率半径  $R_2$  よりも小さい曲率半径  $R_3$  を有しかつ前記貫通孔と同軸である第3の凹球面を形成するステップ。

[請求項7] 前記ステップ(2)では半径  $R_1$  のベアリング用鋼球を使用し、前記ステップ(3)では半径  $R_2$  のベアリング用鋼球を使用し、前記ステップ(4)では半径  $R_3$  のベアリング用鋼球を使用する請求項6に記載の製造方法。

[請求項8] 請求項1から5のいずれか一項に記載の逆止弁を備えた送液装置。

[請求項9] ポンプ室、前記ポンプ室に液を流入させる入口部及び前記ポンプ室から液を流出させる出口部を備えたポンプヘッドと、  
前記ポンプ室に先端から挿入されたプランジャと、  
前記プランジャを一方向へ往復動させるプランジャ駆動部と、を備え、

請求項1から5のいずれか一項に記載の逆止弁が前記入口部及び出口部のそれぞれに設けられている請求項8に記載の送液装置。

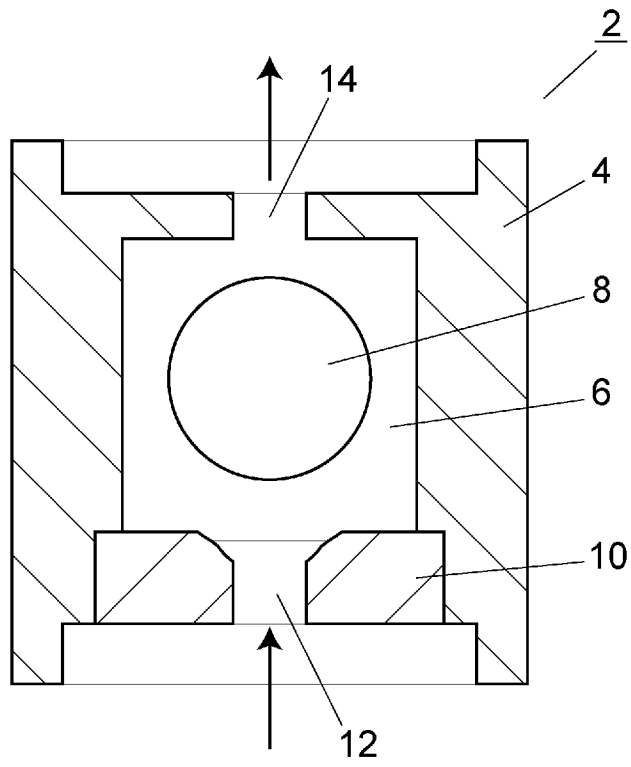
[請求項10] 請求項8又は9に記載の送液装置を備えた液体クロマトグラフ。

[請求項11] 分析流路と、  
前記分析流路に移動相を送液する送液装置と、  
前記分析流路中に試料を注入する試料注入部と、  
前記分析流路上で前記試料注入部よりも下流側に設けられ、試料を成分ごとに分離する分析カラムと、

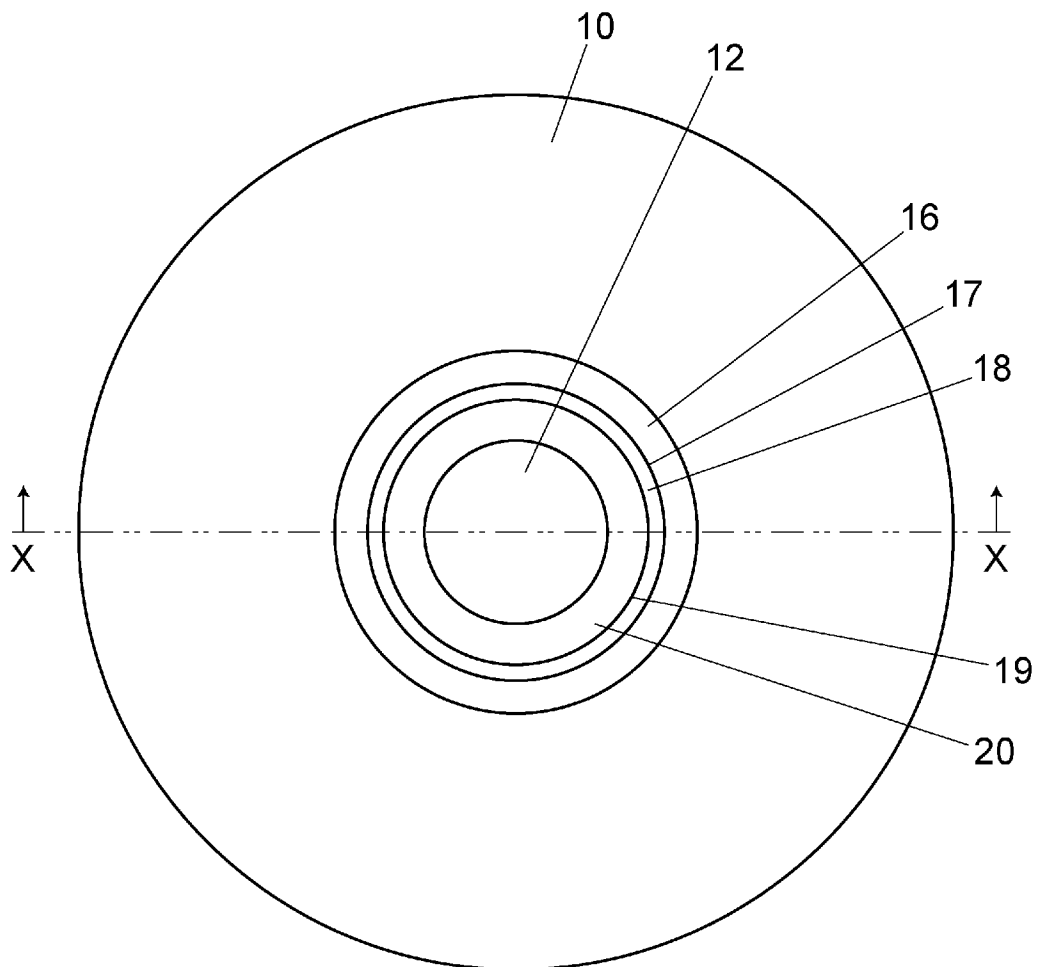
前記分析カラムの下流に設けられ、前記分析カラムで分離された成分を検出する検出器と、を備え、

前記送液装置として請求項 8 又は 9 に記載の送液装置を用いた請求項 10 に記載の液体クロマトグラフ。

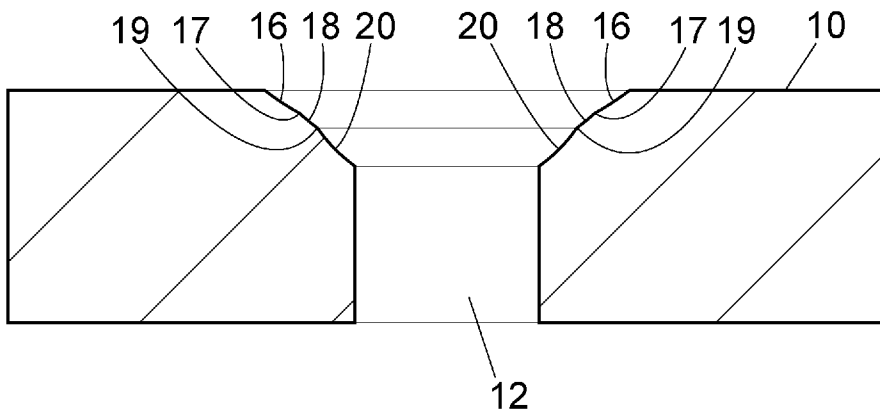
[図1]



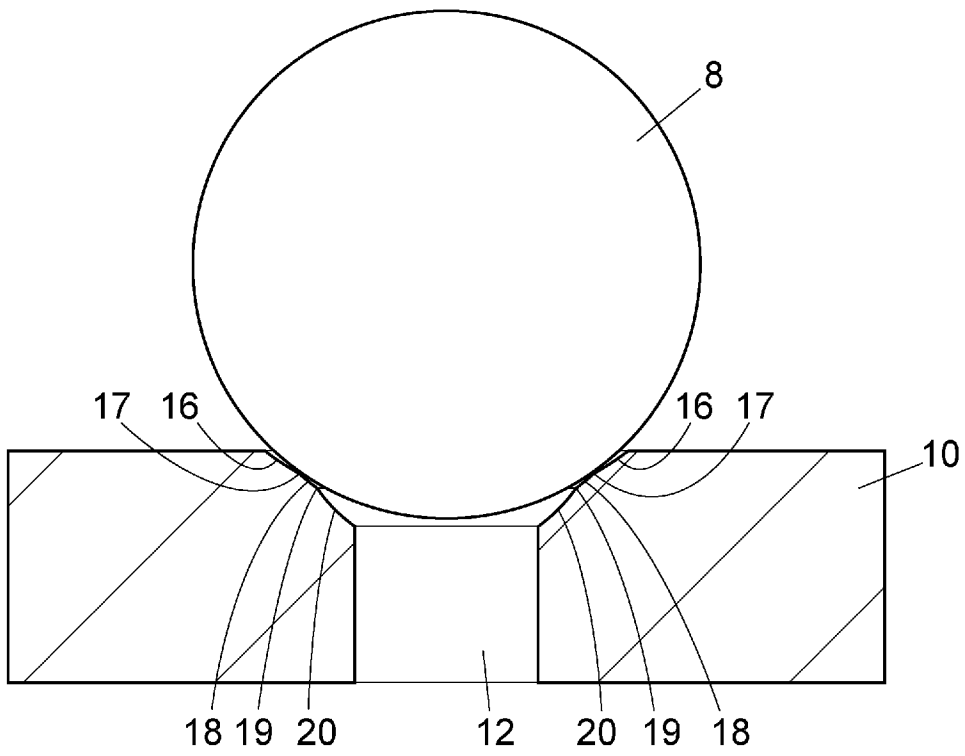
[図2A]



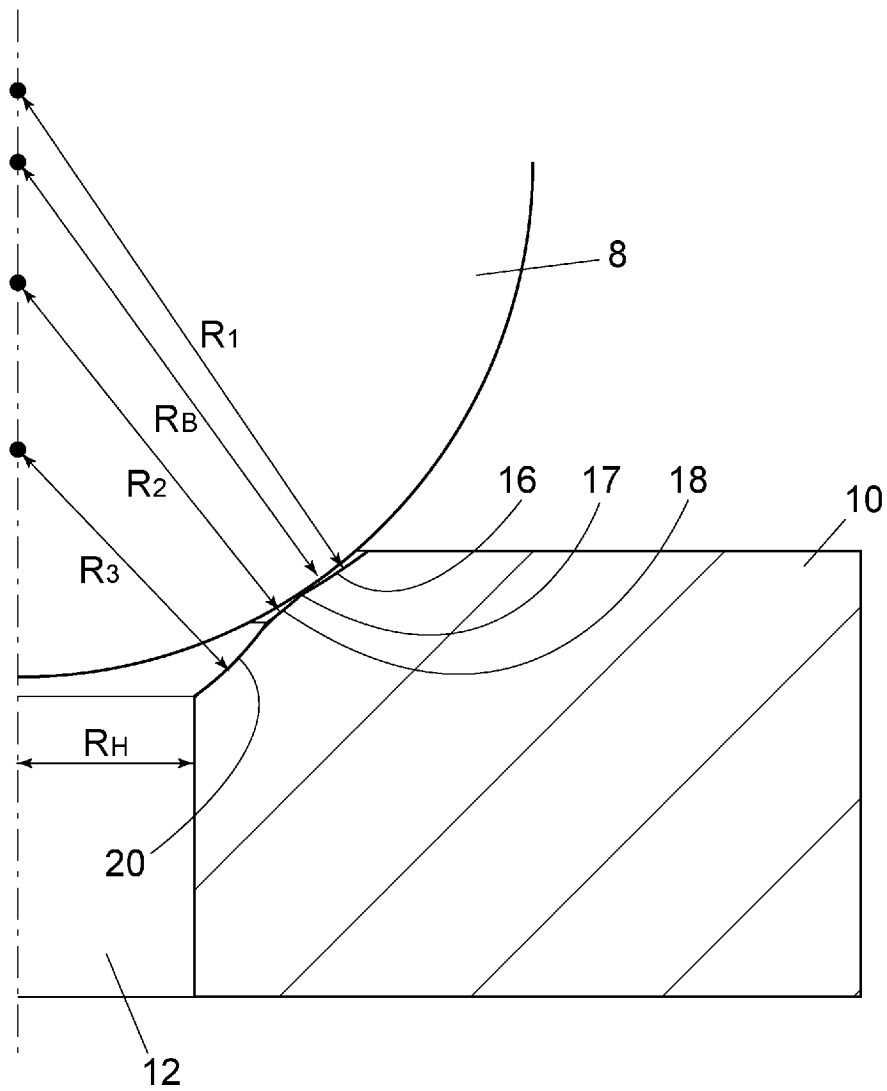
[図2B]



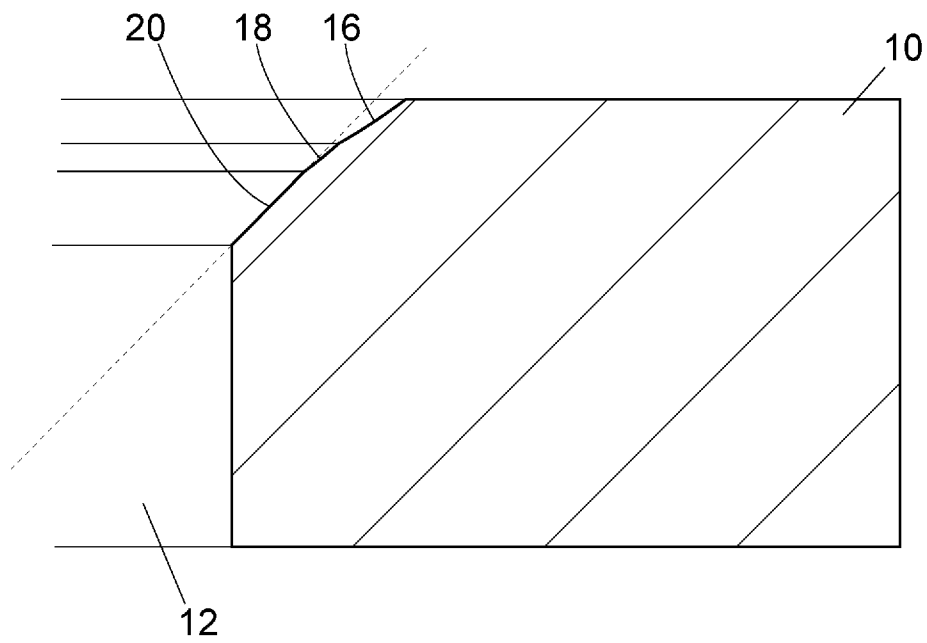
[図2C]



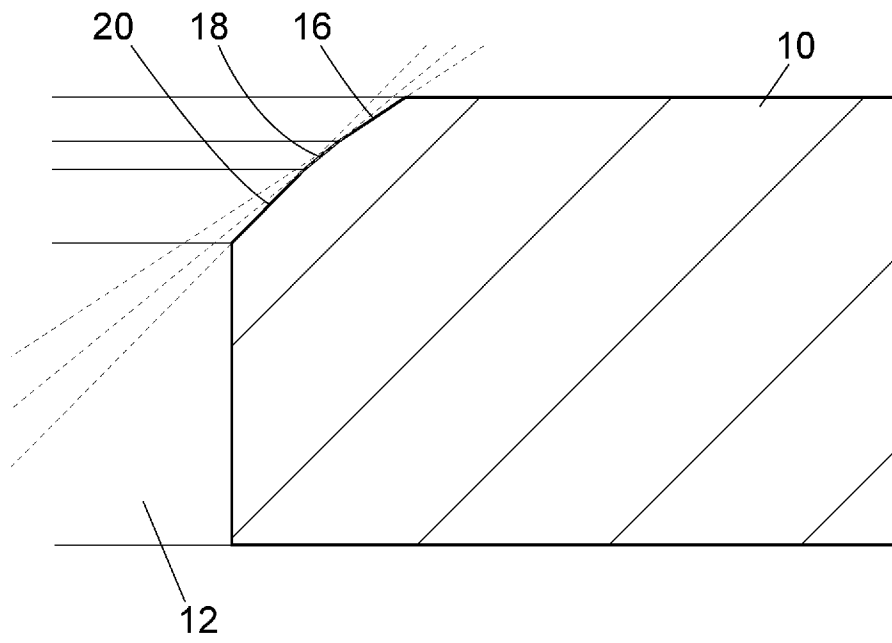
[図3]



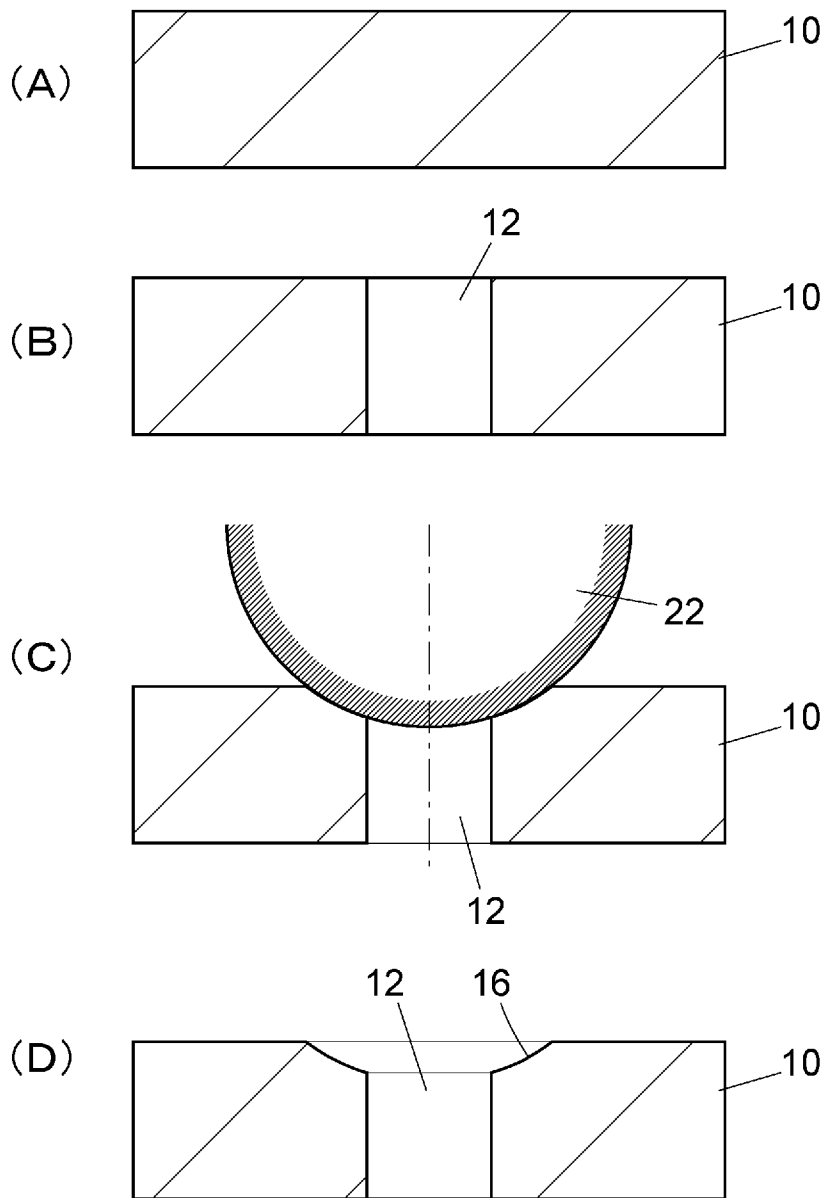
[図4A]



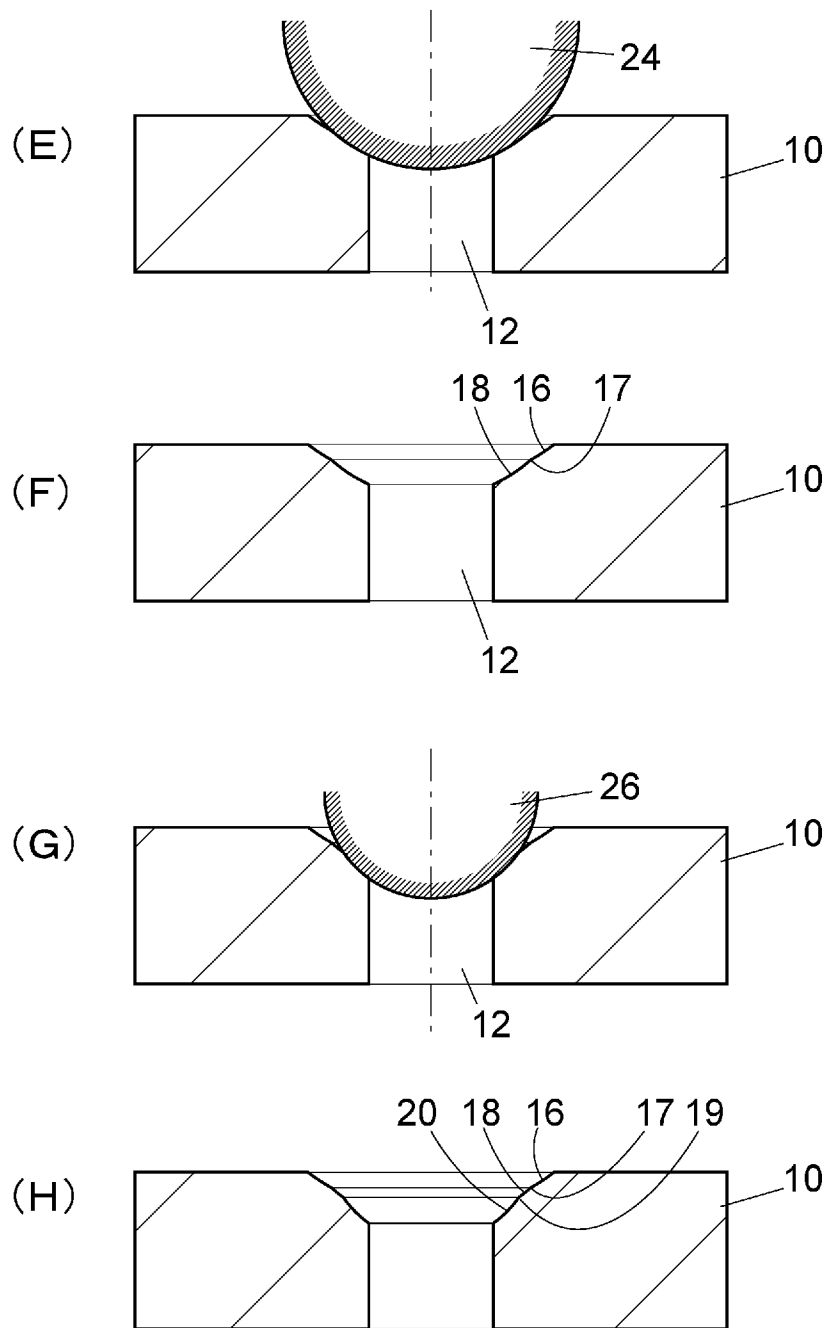
[図4B]



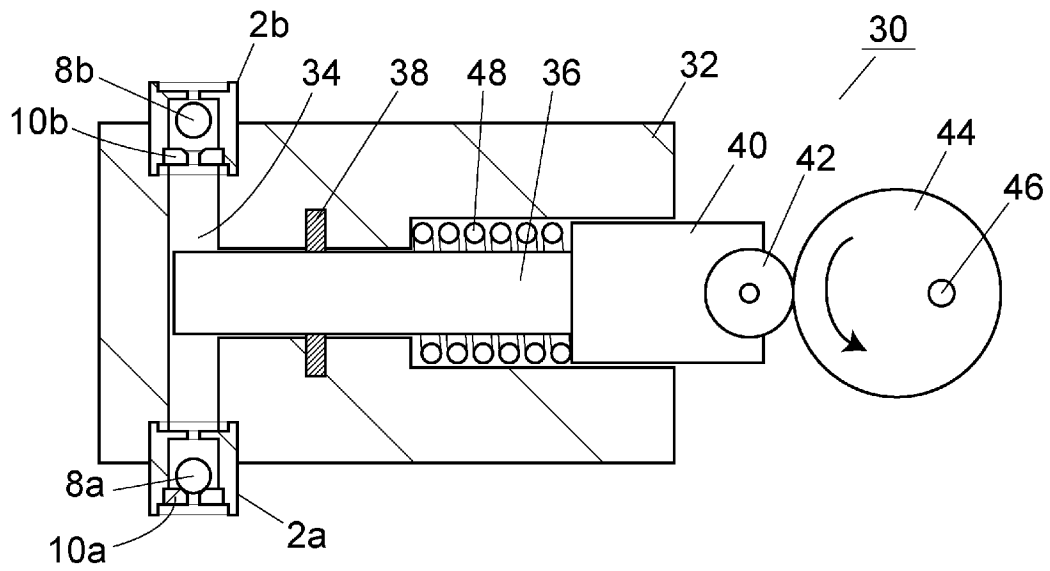
[図5]



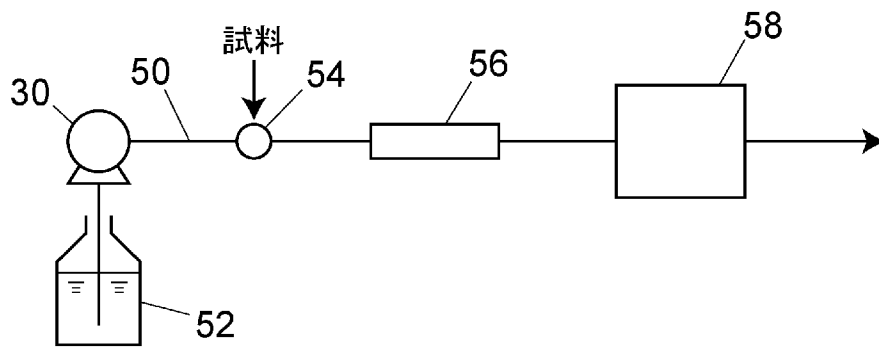
[図6]



[図7]



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/074043

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
F16K15/04(2006.01)i, G01N30/26(2006.01)i, G01N30/32(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
F16K15/04, G01N30/26, G01N30/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-103554 A (Shimadzu Corp.), 14 May 2009 (14.05.2009), paragraphs [0001] to [0006], [0017] to [0026]; fig. 1 to 4 & US 2009/0104083 A1 & CN 101418868 A	1-11
Y	US 2011/0042605 A1 (Fritz GYGER), 24 February 2011 (24.02.2011), paragraphs [0075] to [0076], [0080]; fig. 1 to 3 & WO 2008/083509 A1	1-11
Y	FR 981999 A1 (SOCIETE ANONYME ANDRE CITROEN), 01 June 1951 (01.06.1951), page 1, right column, lines 10 to 25; fig. 1 to 3 (Family: none)	2-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 November, 2013 (25.11.13)	Date of mailing of the international search report 03 December, 2013 (03.12.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/074043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-9151 A (NOK Corp.), 13 January 1998 (13.01.1998), paragraphs [0013] to [0015]; fig. 2 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. F16K15/04(2006.01)i, G01N30/26(2006.01)i, G01N30/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. F16K15/04, G01N30/26, G01N30/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-103554 A (株式会社島津製作所) 2009.05.14, [0001]-[0006], [0017]-[0026], 図 1-4 & US 2009/0104083 A1 & CN 101418868 A	1-11
Y	US 2011/0042605 A1 (Fritz GYGER) 2011.02.24, [0075]-[0076], [0080], Fig.1-3 & WO 2008/083509 A1	1-11
Y	FR 981999 A1 (SOCIETE ANONYME ANDRE CITROEN) 1951.06.01, 第 1 頁右欄第 10-25 行, Fig.1-3 (ファミリーなし)	2-7

C 欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 25.11.2013	国際調査報告の発送日 03.12.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 昌弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3358

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-9151 A (エヌオーケー株式会社) 1998.01.13, [0013]-[0015], 図2 (ファミリーなし)	1-11