

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/130316 A1

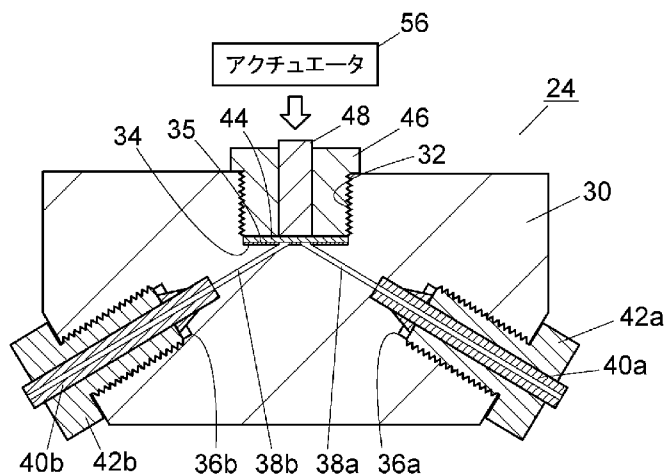
- (51) 国際特許分類:
F16K 7/16 (2006.01) G01N 30/32 (2006.01)
F16K 25/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052304
- (22) 国際出願日: 2016年1月27日(27.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 高良 智尋(KORA Chihiro); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 岡戸 孝夫(OKADO Takao); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 尾和 道晃(OWA Michiaki); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 岩田 庸助(IWATA Yosuke); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 野口 繁雄(NOGUCHI Shigeo); 〒5560016 大阪府大阪市浪速区元町2丁目8-1 ラポール難波9階 野口特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PRESSURE CONTROL VALVE AND SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPH

(54) 発明の名称: 圧力制御バルブ及び超臨界流体クロマトグラフ

【図2】



56... ACTUATOR

(57) Abstract: A pressure control valve of the present invention is provided with a pressure control block. The pressure control block has: an opening that is provided in one outer surface; a pressure control surface that is provided as a flat surface at a bottom portion of the opening; and two internal flow channels, each of which has an end portion opening in the pressure control surface. In the opening of the pressure control block, a sheet-like elastic valve body is provided, said valve body being disposed to cover the pressure control surface. On the side opposite to the pressure control surface with the valve body therebetween, a valve body drive unit adjusting a gap amount between the valve body and the pressure control surface by pressing the valve body to the direction perpendicular to the pressure control surface. The pressure control surface has a hardness that is higher than that of hard materials.

(57) 要約: 圧力制御バルブは圧力制御ブロックを備えている。圧力制御ブロックは、1つの外面に設けられた開口部、開口部の底部に平面として設けら

れた圧力制御面、及び圧力制御面にそれぞれの端部の開口をもつ2本の内部流路を有する。圧力制御ブロックの開口部内に弾性を有し圧力制御面を覆うように配置されたシート状の弁体が設けられている。弁体を挟んで圧力制御面とは反対側に、弁体を圧力制御面に対して垂直な方向へ押圧することによって弁体と圧力制御面との間の隙間量を調節する弁体駆動部が設けられている。圧力制御面が硬質材料よりも高い硬度を有する。

WO 2017/130316 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 圧力制御バルブ及び超臨界流体クロマトグラフ

技術分野

[0001] 本発明は、圧力制御バルブ及びその圧力制御バルブを使用した超臨界流体クロマトグラフに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、超臨界流体クロマトグラフィー（以下、SFC：Supercritical Fluid Chromatography）が注目されている。SFCは、二酸化炭素などに一定の温度及び圧力をかけて超臨界流体とし、その超臨界流体を溶媒として行なうクロマトグラフィーである。超臨界流体は液体と気体の両方の性質をもち、液体よりも拡散性が高く粘性が低いという特徴がある。かかる超臨界流体を溶媒として用いることで、高速・高分離・高感度での分析が可能となる。

[0003] 超臨界流体クロマトグラフでは、移動相に液体の二酸化炭素を用いる。この際、試料の分離度を調整することを目的としてモディファイア（有機溶媒、主にメタノール）を添加し、混合液を送液する。移動相の二酸化炭素を液体状態で保っておくために、系内の圧力を10MPa以上にする必要がある。このため、SFC装置には、流路系を10MPa以上の一定圧力で保つための圧力制御バルブが分析カラムの後段側に設けられている。

[0004] SFCに質量分析装置（MS：Mass Spectrometry）を接続してSFC-MSの構成にすることで、検出感度や同定感度を向上させることが可能である。SFC-MSの構成にする場合、圧力制御バルブの下流側にMSが接続されるため、分離カラムで時間的に分離した被検査成分が必ず圧力制御バルブを通過することになる。圧力制御バルブ内に移動相の流通経路に含まれないデッドボリュームが存在していると、このデッドボリュームで移動相が淀むことによって分離カラムで時間分離された成分が混じり合うことが起こり、混じり合った成分をMSで正確に解析することができなくなる。

[0005] そこで、膜と平面との間の隙間を微細に制御することで、圧力制御空間の

デッドボリウムを小さくしつつ、圧力制御を高分解能で行なうことができる圧力制御バルブが提案されている（特許文献 1 参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO 2 0 1 5 / 0 2 9 2 5 2 A 1

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記の圧力制御バルブは、入口流路と出口流路が設けられたブロック（以下、圧力制御ブロックと称する。）に平面形状の底面を有する掘込穴が形成されており、その掘込穴の底面に入口流路と出口流路の端部が開口として設けられている。掘込穴の底面は弾性を有する膜状の弁体で覆われており、掘込穴の底面と弁体との間に生じる隙間が圧力を制御するための圧力制御空間を構成する。この隙間量をアクチュエータによって微細に調節することで、超臨界流体クロマトグラフの系内圧力を制御する。

[0008] 超臨界流体クロマトグラフでは、系内の圧力が 1 0 M P a 以上の高圧になる上、圧力制御バルブの後段側が大気圧になっていることから、移動相の急激な圧力降下によって二酸化炭素が気化し、気化熱の影響で瞬時に冷却されて圧力制御バルブ内においてドライアイスが発生する場合がある。それらの影響によって弁体と対向するブロックの平面が損傷すると、弁体とブロック平面との間の隙間が大きくなり、弁体をブロック平面側へ押し付けても、系内の圧力を所望の圧力に制御することができなくなる。そのため、圧力制御バルブの弁体や弁体と対向する圧力制御ブロックの平面は耐薬品性のほかに耐衝撃性にも優れている必要がある。

[0009] 上記問題を防止するため、圧力制御ブロックとして S U S 3 1 6 L 等の硬質材料が用いられることがある。S U S 3 1 6 L 等の硬質材料は、系内圧力やドライアイスの発生、弁体の駆動による衝撃に対して十分な耐性をもっている。そのため、圧力制御ブロックの材質として S U S 3 1 6 L 等の硬質材

料を用いれば、十分な耐久性を有する圧力制御ブロックが形成できると考えられていた。

[0010] しかし、S U S 3 1 6 Lのような硬質材料で圧力制御ブロックを形成しても、何らかの理由で圧力制御ブロックに損傷が生じ、それによってバルブの圧力制御機能が経時的に低下することがわかった。圧力制御ブロックに損傷が生じ、その損傷が酷くなると、弁体の駆動によって系内を所望の圧力に制御することができず、圧力制御ブロックを交換する必要が生じる。

[0011] そこで、本発明は、圧力制御ブロックの損傷を抑制して、圧力制御ブロックの交換頻度を低減す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

[0012] 本発明にかかる圧力制御バルブは、1つの外面に設けられた開口部、開口部の底部に平面として設けられた圧力制御面、及び圧力制御面にそれぞれの端部の開口をもつ2本の内部流路を有する圧力制御ブロックと、弾性を有し圧力制御面を覆うように配置されたシート状の弁体と、弁体を挟んで圧力制御面とは反対側に設けられ、弁体を圧力制御面に対して垂直な方向へ押圧することによって弁体と圧力制御面との間の隙間量を調節する弁体駆動部と、を備え、圧力制御面が耐衝撃性及び耐摩耗性を有する硬質材料よりも高い硬度を有する材質により構成されているものである。

ここで、「硬質材料」とは、例えばS U S 3 1 6 L等、超臨界流体クロマトグラフの圧力制御バルブの母材として用いられる耐衝撃性及び耐摩耗性の優れた材料をいう。

[0013] 本発明に係る超臨界流体クロマトグラフは、分析流路と、分析流路に移動相を供給する移動相供給部と、分析流路中に試料を導入する試料導入部と、分析流路上で試料導入部よりも下流側に配置された分離カラムと、分析流路上で分離カラムよりも下流側に配置され、分離カラムで分離された試料成分を検出する検出器と、分析流路上で検出器よりも下流側に配置され、分析流路内の圧力を移動相が超臨界状態となる圧力に制御する本発明の圧力制御バルブと、を備えたものである。

発明の効果

- [0014] 超臨界流体クロマトグラフの系内は最大で40MPaに制御されるが、圧力制御バルブの出口では、流体の圧力がそのような高圧から大気圧にまで一気に低下し、二酸化炭素が気化して気泡が発生し、その気泡が破裂する、いわゆるキャビテーションが起こる。このキャビテーションの衝撃が流体中のモディファイアを通じて圧力制御面に伝達されることで圧力制御面が損傷する、いわゆるエロージョンが発生し、時間経過とともにそのエロージョンによって圧力制御面に設けられている開口（内部流路の端部）の間を連通させる溝が形成されてしまう。かかる現象は、圧力制御ブロックの材質としてSUS316L等の硬質材料を用いた場合でも発生することがわかった。
- [0015] 本発明の圧力制御バルブでは圧力制御面がSUS316L等の硬質材料よりも高い硬度を有する。これにより、キャビテーションに対する耐性が向上し、キャビテーションに伴うエロージョンが抑制され、圧力制御ブロックの交換頻度を低減することができる。
- [0016] 本発明の超臨界流体クロマトグラフでは、分析流路内の圧力を移動相が超臨界状態となる圧力に制御する圧力制御バルブとして上記圧力制御バルブを備えているので、圧力制御バルブの圧力制御ブロックの交換頻度が少なくなり、コストの低減を図ることができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]超臨界流体クロマトグラフの一実施例を概略的に示す流路図である。
- [図2]圧力制御バルブの一実施例を示す断面図である。
- [図3]同実施例の圧力制御バルブの掘込穴内部を上から見た図である。
- [図4A]移動相を送液する前におけるSUS316Lがむき出しの圧力制御面の状態を示す画像である。
- [図4B]移動相を48時間送液した後におけるSUS316Lがむき出しの圧力制御面の状態を示す画像である。
- [図5A]移動相を送液する前におけるDLC被膜が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図5B]移動相を48時間送液した後におけるDLC被膜が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図5C]移動相を144時間送液した後におけるDLC被膜が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図5D]移動相を240時間送液した後におけるDLC被膜が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図5E]移動相を360時間送液した後におけるDLC被膜が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図5F]移動相を504時間送液した後におけるDLC被膜が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図6A]移動相を送液する前の窒化処理が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図6B]移動相を48時間送液した後における窒化処理が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図6C]移動相を144時間送液した後における窒化処理が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

[図6D]移動相を240時間送液した後における窒化処理が施された圧力制御面の状態を示す画像である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明に係る圧力制御バルブの圧力制御面はHV1000以上であることが好ましい。SUS316Lのビッカース硬さはHV200以下である。したがって、圧力制御面をHV1000以上にすることで、圧力制御面がSUS316Lよりも格段に高い硬度を有することとなり、キャビテーションに対しさらに高い耐性が得られる。

[0019] さらに、本発明に係る圧力制御バルブの圧力制御面はHV2000以上であることが好ましい。そうすれば、キャビテーションに対しさらに高い耐性が得られる。

[0020] そのような圧力制御面の一例として、DLC (Diamond-Like Carbon: ダイ

ヤモンドライクカーボン）膜によって被膜されたものが挙げられる。DLC膜の硬度はその膜厚等にもよるが、ビッカース硬さに換算するとHV2000以上の硬さを有することがわかっている。

[0021] 圧力制御ブロックは硬質材料により構成されていることが好ましい。DLC膜を製膜する母材の硬度が高ければ、母材が変形しにくくDLC膜が剥がれにくくなり、DLC膜の耐久性が向上する。

[0022] 本発明に係る圧力制御バルブは、高圧条件下で送液される移動相中のモディファイアの気泡が破裂することによって起こるキャビテーションに対応するためのものである。したがって、モディファイアと液体二酸化炭素の混合液を移動相として送液する流路に、前記流路内の圧力を前記移動相が超臨界状態となる圧力に制御するために設けられるものであることが好ましい。

[0023] 図1は超臨界流体クロマトグラフの一実施例を概略的に示す流路図である。

[0024] 液体状態の二酸化炭素をポンプ6により送液する二酸化炭素送液流路2と、モディファイアであるメタノールをポンプ10により送液するメタノール送液流路4がミキサ14に接続されている。ミキサ14には分析流路16が接続されている。分析流路16上には、この分析流路16に試料を注入する試料注入部（オートサンプラ）18、分離カラム20、検出器22及び圧力制御バルブ24が配置されている。

[0025] 二酸化炭素とメタノールはミキサ14で混合され、移動相として分析流路16に導入される。二酸化炭素送液流路2、メタノール送液流路4及びミキサ14は移動相送液部を構成している。分析流路16は圧力制御バルブ24によって内圧が10MPa以上に制御されており、分析流路16に導入された移動相は超臨界流体の状態となる。試料注入部18により注入された試料は超臨界流体となった移動相によって分離カラム20に搬送され、成分ごとに分離され、検出器22及び圧力制御バルブ24を経て外部へ排出される。なお、圧力制御バルブ24の後段側に質量分析装置（MS）が接続されていてもよい。

- [0026] 圧力制御バルブ 24 の一実施例について図 2 及び図 3 を用いて説明する。
- [0027] この圧力制御バルブ 24 は圧力制御ブロック 30 を備えている。圧力制御ブロック 30 の材質は耐薬品性及び耐圧力性に優れた、例えば SUS 316 L 等の硬質材料である。圧力制御ブロック 30 の一つの外面に垂直に円柱状に掘り込まれた掘込穴 32 が設けられている。掘込穴 32 の内径は、例えば 6 mm 程度である。
- [0028] 圧力制御ブロック 30 の互いに対向する側面の角部はテーパ状に形成されており、そのテーパ状部分に配管接続部 36 a と 36 b がそれぞれ設けられている。配管接続部 36 a には配管 40 a の端部がフェルール及びメイルナットからなる固定部材 42 a によって固定されている。同様に、配管接続部 36 b には配管 40 b の端部がフェルール及びメイルナットからなる固定部材 42 b によって固定されている。移動相は配管 40 a を介して流入し、配管 40 b を介して流出するものとする。
- [0029] 圧力制御ブロック 30 は配管接続部 36 a と連通する内部流路 38 a、配管接続部 36 b と連通する内部流路 38 b を備えている。内部流路 38 a、38 b の端部はそれぞれ掘込穴 32 内部に設けられた平面形状の圧力制御面 34 の中央部に達し、圧力制御面 34 の 2 つの開口 39 a、39 b をなしている（図 3 参照）。配管 40 a、40 b はそれぞれ内部流路 38 a、38 b を介して圧力制御面 34 に通じている。
- [0030] 掘込穴 32 内部の圧力制御面 34 には DLC 被膜が施されており、その表面に膜厚が 3 μ m 程度の DLC 膜 35 が形成されている。DLC 膜 35 は、真空中に C₆H₆ ガスを導入し、アーク放電プラズマ中において成膜されたものである。
- [0031] 掘込穴 32 内部の圧力制御面 34 上に円板状の弁体 44 が配置されている。弁体 44 は耐薬品性、耐衝撃性及び耐圧力性を備えた PBT（ポリブチレンテレフタレート）や PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）、超高分子ポリエチレンなどの樹脂により構成されている。弁体 44 は圧力制御面 34 の全体を覆っており、その周縁部が封止部材 46 によって圧力制御面 34 側

へ押し付けられている。

[0032] 封止部材 4 6 は中央部に貫通孔を有する円筒形状の部材であり、その外周面にネジが形成されている。掘込穴 3 2 の内周面には封止部材 4 6 の外周面のネジと螺合するネジが形成されている。封止部材 4 6 を回転させることにより封止部材 4 6 を掘込穴 3 2 内において上下動させることができる。封止部材 4 6 の掘込穴 3 2 に挿入されている先端面が弁体 4 4 の周縁部に接し、弁体 4 4 の周縁部を圧力制御面 3 4 へ押し付けている。封止部材 4 6 としては、弁体 4 4 を掘込穴 3 2 側へ押し付けるために P E E K 樹脂やステンレスなどある程度硬い材質で構成されていればよい。

[0033] 封止部材 4 6 の中央の貫通孔を押し棒 4 8 が貫通している。押し棒 4 8 の先端は弁体 4 4 の中央部に接している。押し棒 4 8 はアクチュエータ 5 6 によって一方向（図において上下方向）に駆動される。アクチュエータ 5 6 としては、例えばステッピングモータとピエゾ素子とを組み合わせたものが挙げられる。

[0034] この圧力制御バルブ 2 4 では、配管 4 0 a から流入する移動相の圧力によって圧力制御面 3 4 の中央部と弁体 4 4 との間に僅かな隙間が生じ、その隙間を移動相が流れる。圧力制御面 3 4 の中央部と弁体 4 4 との間の隙間量をアクチュエータ 5 6 によって制御することで、この圧力制御バルブ 2 4 よりも上流側の流路内の圧力が制御される。

[0035] この圧力制御バルブ 2 4 は、上流側流路内の圧力を 1 0 M P a 以上の圧力を保持している状態のときの圧力制御面 3 4 と弁体 4 4 との間の隙間の高さが数 μ m 程度となり、その内部ボリュームは 1 μ L 以下となる。このため、ごく微量の移動相を流通させた状態で圧力を高精度に制御することができる。さらに、弁体 4 4 の周縁部は底面 3 4 に押し付けられて封止されているため、移動相の淀み点となるようなデッドボリュームはほとんど存在しない。

[0036] この実施例では、圧力制御ブロック 3 0 の圧力制御面 3 4 が D L C 膜 3 5 によって被膜されていることにより、圧力制御面 3 4 の硬度が増強され、圧

力制御ブロック 30 内において発生するキャビテーションに対する耐性が向上し、圧力制御面 34 におけるエロージョンの発生が抑制される。

[0037] SUS 316L の表面に成膜された膜厚 $3\mu\text{m}$ 程度の DLC 膜の硬度をナノインデーション法により計測した結果、 $51.5[\text{GPa}]$ であった。ナノインデーション法による硬度の計測では、鋭角圧子を $9.8[\text{mN}]$ の強さで DLC 膜に押し込み、そのときの抵抗力を硬さとして算出した。ナノインデーション法により計測された硬度は、その数値に 50 を乗じることによっておよそそのビッカース硬さを算出することができるとされており、 $3\mu\text{m}$ の膜厚の DLC 膜は HV 2500 相当の硬度を有することがわかった。

[0038] SUS 316L の硬度は HV 200 以下であることから、圧力制御面 34 を DLC 膜によって被膜することで、ビッカース硬さにして 10 倍以上の硬度を得ることができる。

[0039] 図 4 A 及び図 4 B は SUS 316L がむき出しの (DLC 膜により被膜されていない) 圧力制御面 34 の状態を示す画像である。図 4 A は移動相を送液する前の状態、図 4 B は移動相を 48 時間連続で送液した後の状態である。この実験は、移動相として液体二酸化炭素とメタノール (濃度 30%) の混合溶液を用い、流量を $2\text{mL}/\text{min}$ に設定して行なった。なお、この画像に表れている円弧上の模様は、掘込穴 32 の形成時の加工跡である。

[0040] 図 4 B に示されているように、圧力制御面 34 に SUS 316L がむき出しの状態では、移動相を連続して 48 時間送液すると、移動相中におけるキャビテーションの影響で圧力制御面 34 にエロージョンが発生し、多数の凹部が連なって形成され、2 つの穴 (39 a と 39 b (図 3 参照)) の間を連通させる溝を形成するに至っている。かかる状態になると、弁体 44 を圧力制御面 34 に押し付けても系内の圧力を所望の圧力に制御することができず、圧力制御ブロック 30 の交換が必要となる。

[0041] 図 5 A - 図 5 F は、DLC 膜 35 によって被膜した圧力制御面 34 の状態を示す画像である。図 5 A は移動相を送液する前の状態、図 5 B は移動相を 48 時間連続で送液した後の状態、図 5 C は移動相を 144 時間連続で送液

した後の状態、図5Dは移動相を240時間連続で送液した後の状態、図5Eは移動相を360時間連続で送液した後の状態、図5Fは移動相を504時間連続で送液した後の状態である。実験条件は上記図4A及び図4Bの実験と同じである。

[0042] 圧力制御面34をDLC膜35で被膜すると、図5B－図5Dに示されているように、移動相を連続して240時間送液した後でも、圧力制御面34には、ほとんどエロージョンが生じてないことがわかる。そして、図5Eに示されているように、移動相を360時間送液した後では、ある程度のエロージョンが見られるものの2つの穴を連通させる溝が形成されるには至っていない。

[0043] したがって、圧力制御面34をDLC膜35で被膜することで、この実験条件では少なくとも360時間の移動相の送液に耐える耐久性が得られる。一般に、超臨界流体クロマトグラフにおける1回の分析に要する時間は3分程度である。したがって、この実験条件と同じ条件で分析を行なうとすれば、圧力制御面34にDLC膜35を被膜した圧力制御ブロック30は、少なくとも7200回の分析に耐えることができ、SUS316Lが圧力制御面34にむき出しの場合に比べて、圧力制御ブロック30の交換頻度を低下させることができる。

[0044] なお、キャビテーションに対する耐性を向上させる方法として、DLC被膜に代えて、圧力制御面34に低温窒化処理を施す方法が挙げられる。通常の窒化処理は、SUS316Lからなる圧力制御ブロック30の圧力制御面34をNH₃雰囲気中に暴露した状態で、600℃程度で加熱する処理であるが、低温窒化処理は、SUS316Lからなる圧力制御ブロック30の圧力制御面34をNH₃雰囲気中に暴露する前に母材にフッ化膜をコーティングすることで、300℃後半の温度で加熱を行なう処理である。これにより、圧力制御面34の耐摩耗性が向上し、硬度がHV1000－1200程度にまで向上する。また、この低温窒化処理を2回実施することで、硬度がHV1300程度にまで向上する。

[0045] 図6A～図6Dは、低温窒化処理が施された圧力制御面34の状態を示す画像である。図6Aは移動相を送液する前の状態、図6Bは移動相を48時間連続で送液した後の状態、図6Cは移動相を144時間連続で送液した後の状態、図6Dは移動相を240時間連続で送液した後の状態である。実験条件は上記図4A、図4B、図5A～図5Fの実験と同じである。

[0046] これらの画像から、低温窒化処理が施された圧力制御面34には、移動相を144時間送液した後でもほとんどエロージョンは生じていない。しかし、移動相を240時間送液した後では圧力制御面34にエロージョンが生じて2つの穴の間を連通させる溝が形成されている。このことから、圧力制御面34に低温窒化処理を施すことで、DLC被膜には劣るものの、キャビテーションに対する耐性を向上させることができる。

[0047] なお、本願発明者らは、圧力制御面34のSUS316Lを500℃以下の温度で、オーステナイト組織中に炭素を固溶拡散させるパイオナイト化処理を施した場合や圧力制御面34に無電解ニッケル被膜を施した場合についても実験を行なったが、SUS316Lをそのまま用いた場合に比べればキャビテーション耐性の向上が見られることはわかった。パイオナイトの硬度はHV800～900程度、無電解ニッケル被膜はHV500程度であり、いずれもSUS316Lより高い硬度を有する。ただし、キャビテーションに伴うエロージョンを抑制する効果として十分に高いとはいえない。

[0048] 以上のことから、圧力制御面34の硬度はHV1000以上であることが望ましく、特に、HV2000以上の硬度を有するDLC被膜が施されていることが望ましい。

符号の説明

- [0049]
- | | |
|-------|----------------|
| 2 | 二酸化炭素送液流路 |
| 4 | メタノール送液流路 |
| 6, 10 | ポンプ |
| 8 | 二酸化炭素 |
| 12 | メタノール（モディファイア） |

1 4	ミキサ
1 6	分析流路
1 8	試料注入部
2 0	分離カラム
2 2	検出器
2 4	圧力制御バルブ
3 0	圧力制御ブロック
3 2	掘込穴
3 4	圧力制御面
3 5	D L C 膜
3 6 a , 3 6 b	配管接続部
3 8 a , 3 8 b	内部流路
4 0 a , 4 0 b	配管
4 2 a , 4 2 b	固定部材
4 4	弁体
4 6 , 4 6 a	封止部材
4 8	押し棒
5 6	アクチュエータ

請求の範囲

- [請求項1] 1つの外面に設けられた開口部、前記開口部の底部に平面として設けられた圧力制御面、及び前記圧力制御面にそれぞれの端部の開口をもつ2本の内部流路を有する圧力制御ブロックと、
 弾性を有し前記圧力制御面を覆うように配置されたシート状の弁体と、
 前記弁体を挟んで前記圧力制御面とは反対側に設けられ、前記弁体を前記圧力制御面に対して垂直な方向へ押圧することによって前記弁体と前記圧力制御面との間の隙間量を調節する弁体駆動部と、を備え、
 前記圧力制御面は耐衝撃性及び耐摩耗性を有する硬質材料よりも高い硬度を有する材質により構成されている圧力制御バルブ。
- [請求項2] 前記圧力制御面がHV 1000以上の硬度を有する請求項1に記載の圧力制御バルブ。
- [請求項3] 前記圧力制御面はHV 2000以上の硬度を有する請求項2に記載の圧力制御バルブ。
- [請求項4] 前記圧力制御面はDLC膜により覆われている請求項3に記載の圧力制御バルブ。
- [請求項5] 前記圧力制御ブロックは硬質材料により構成されている請求項4に記載の圧力制御バルブ。
- [請求項6] 前記圧力制御バルブは、モディファイアと液体二酸化炭素の混合液を移動相として送液する流路に、前記流路内の圧力を前記移動相が超臨界状態となる圧力に制御するために設けられるものである請求項1から5のいずれか一項に記載の圧力制御バルブ。
- [請求項7] 分析流路と、
 前記分析流路に移動相を送液する移動相送液部と、
 前記分析流路中に試料を導入する試料導入部と、
 前記分析流路上で前記試料導入部よりも下流側に配置された分離力

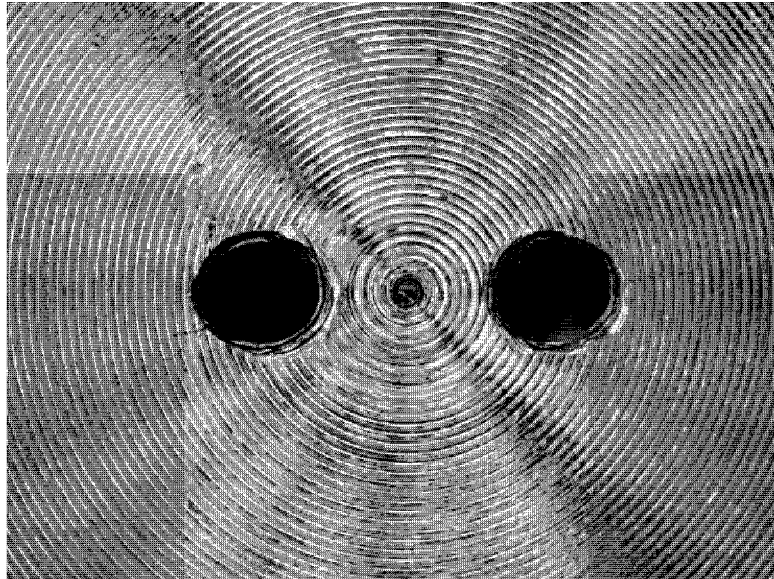
ラムと、

前記分析流路上で前記分離カラムよりも下流側に配置され、前記分離カラムで分離された試料成分を検出する検出器と、

前記分析流路上で前記検出器よりも下流側に配置され、前記分析流路内の圧力を前記移動相が超臨界状態となる圧力に制御する請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の圧力制御バルブと、を備えた超臨界流体クロマトグラフ。

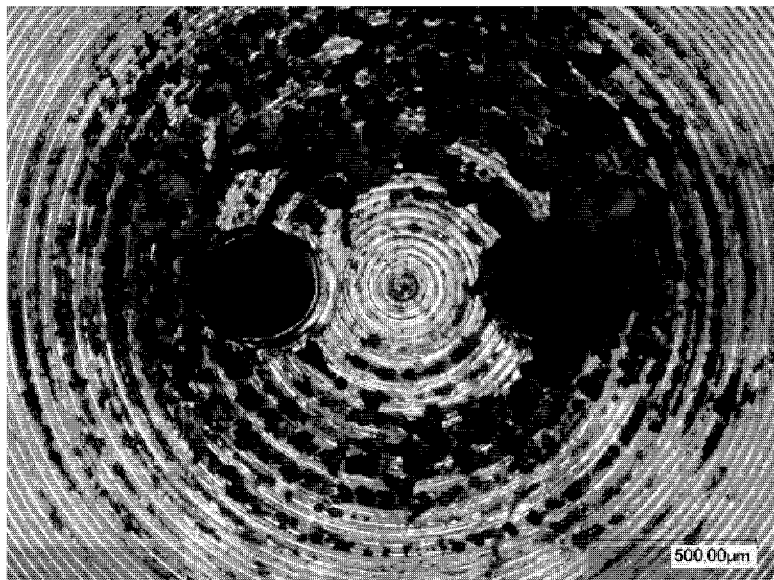
[図4A]

SUS316L
移動相送液時間:0時間



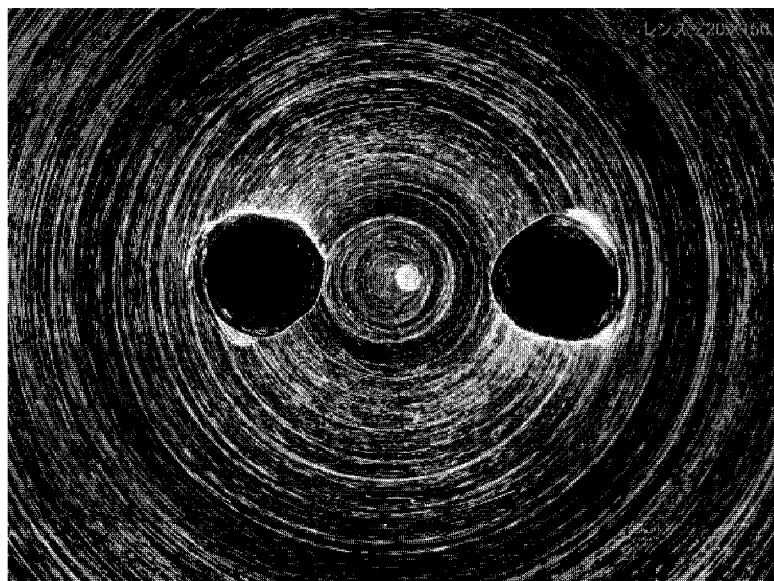
[図4B]

SUS316L
移動相送液時間:48時間



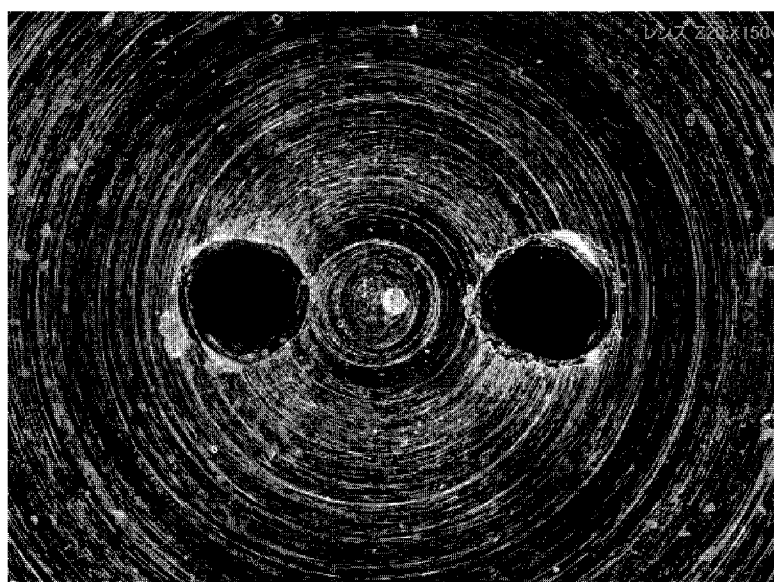
[図5A]

DLC被膜
移動相送液時間:0時間



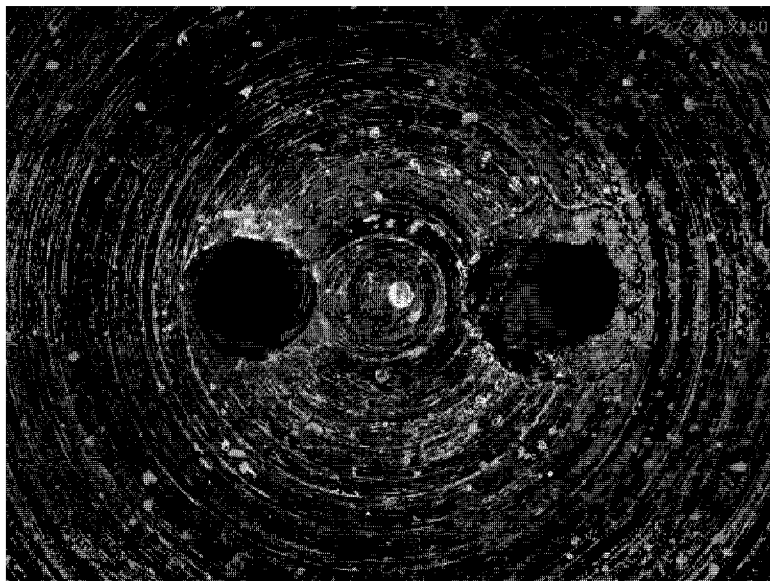
[図5B]

DLC被膜
移動相送液時間:48時間



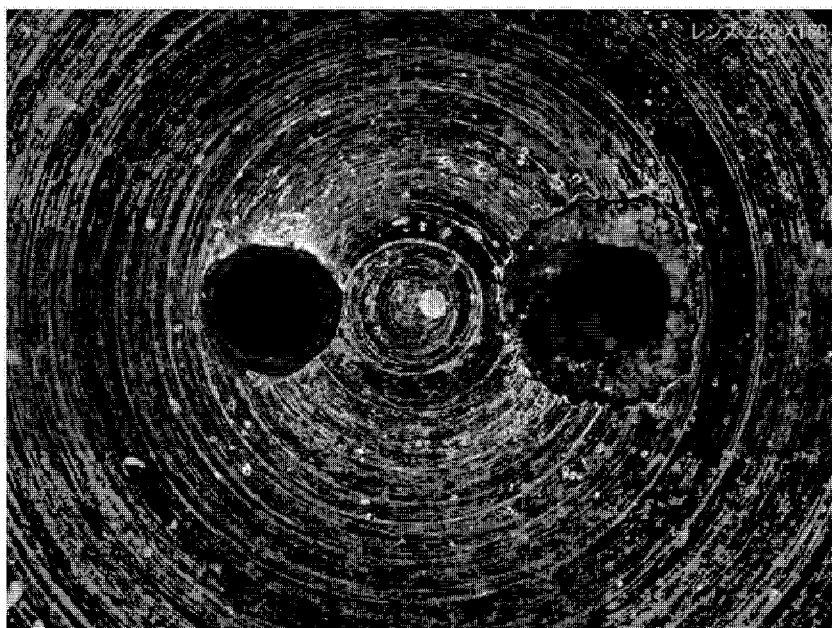
[図5C]

DLC被膜
移動相送液時間: 144時間



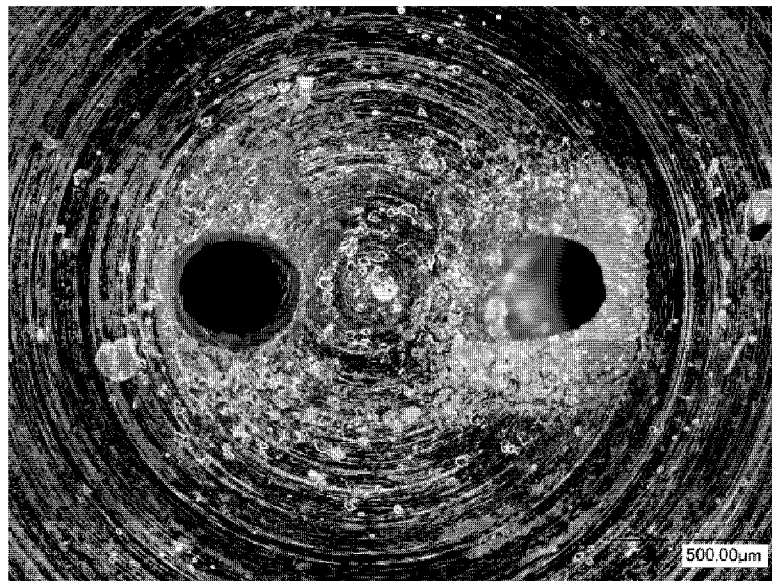
[図5D]

DLC被膜
移動相送液時間: 240時間



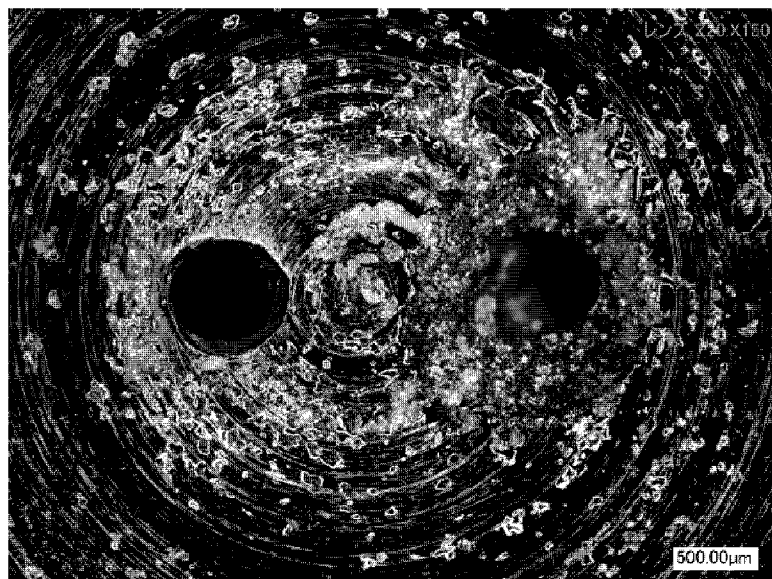
[図5E]

DLC被膜
移動相送液時間:360時間



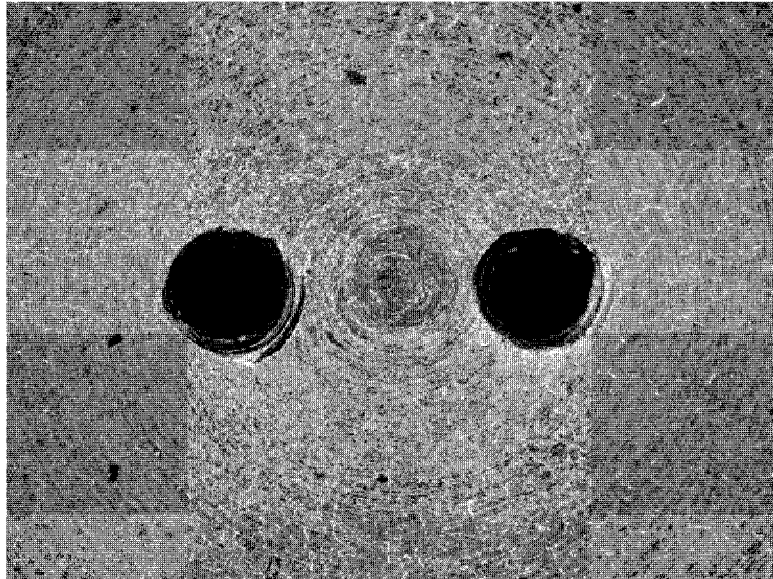
[図5F]

DLC被膜
移動相送液時間:504時間



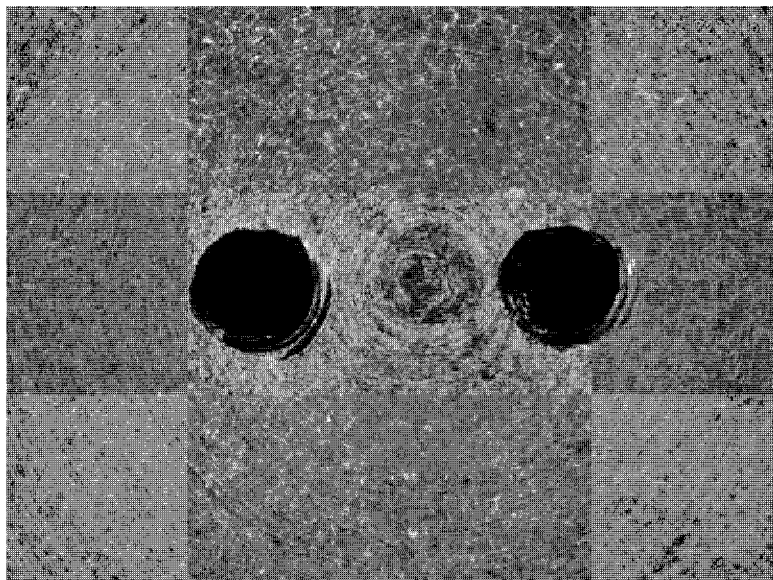
[図6A]

低温窒化处理
移動相送液時間:0時間



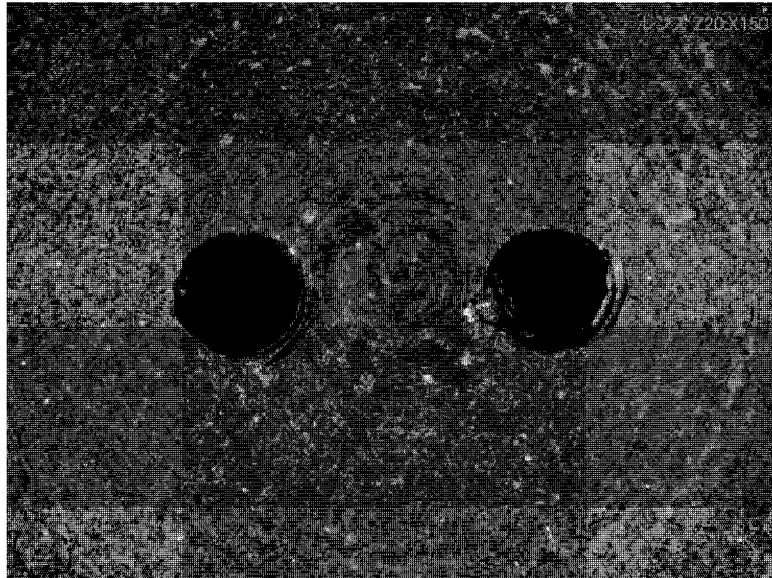
[図6B]

低温窒化处理
移動相送液時間:48時間



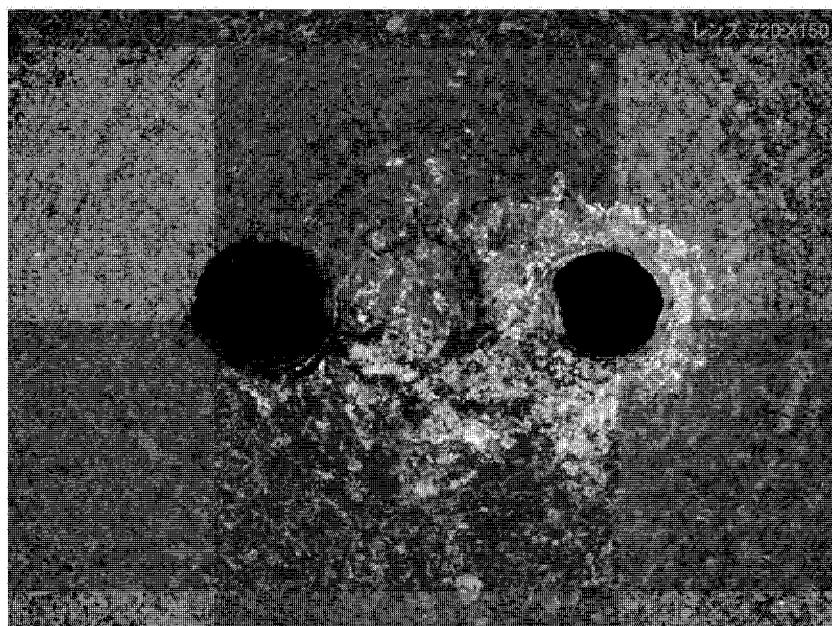
[図6C]

低温窒化処理
移動相送液時間: 144時間



[図6D]

低温窒化処理
移動相送液時間: 240時間



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16K7/16(2006.01)i, F16K25/00(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)

F16K7/16, F16K25/00, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2015/029252 A1 (Shimadzu Corp.), 05 March 2015 (05.03.2015), paragraphs [0020] to [0028]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-7
Y	JP 2014-520250 A (Waters Technologies Corp.), 21 August 2014 (21.08.2014), claim 5; paragraphs [0002] to [0007], [0035] to [0043]; fig. 1 to 2 & US 2014/0137967 A1 paragraphs [0002] to [0007], [0038] to [0046]; fig. 1 to 2 & WO 2012/148794 A2	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April 2016 (18.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052304

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 9-292039 A (Kyocera Corp.), 11 November 1997 (11.11.1997), claim 1; paragraphs [0001], [0020] to [0023]; fig. 1 & US 5829735 A claim 1; column 1, lines 4 to 9; column 4, lines 11 to 48; fig. 1 & EP 884509 A1	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. F16K7/16(2006.01)i, F16K25/00(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. F16K7/16, F16K25/00, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	WO 2015/029252 A1（株式会社島津製作所）2015.03.05, 段落 [0020] - [0028], 図1-2（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2014-520250 A（ウオーターズ・テクノロジーズ・コーポレイション）2014.08.21, 請求項5, 段落 [0002] - [0007], [0035] - [0043], 図1-2 & US 2014/0137967 A1, 段落 [0002] - [0007], [0038] - [0046], 図1-2 & WO 2012/148794 A2	1-7

☒ 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

「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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

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）

北村 一

30

3734

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 9-292039 A (京セラ株式会社) 1997. 11. 11, 請求項 1, 段落 [0 0 0 1], [0 0 2 0] - [0 0 2 3], 図 1 & US 5829735 A , 請求項 1, 第 1 欄第 4 - 9 行, 第 4 欄第 1 1 - 4 8 行, 図 1 & EP 884509 A1	4