

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-113433
(P2007-113433A)

(43) 公開日 平成19年5月10日(2007.5.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
FO4B 49/06 (2006.01)	FO4B 49/06 311	3H045
FO4B 23/06 (2006.01)	FO4B 23/06	3H071
BO1J 4/00 (2006.01)	BO1J 4/00 103	4G068
BO1J 19/00 (2006.01)	BO1J 19/00 321	4G075

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2005-303851 (P2005-303851)	(71) 出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
(22) 出願日	平成17年10月19日(2005.10.19)	(74) 代理人	100102967 弁理士 大畑 進
		(74) 代理人	100104547 弁理士 栗林 三男
		(72) 発明者	城野 義紀 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内
		Fターム(参考)	3H045 AA03 AA16 AA22 BA36 CA03 CA06 DA05 DA42 EA13 EA14 EA26 EA34 3H071 AA01 BB01 BB13 CC25 DD42 DD89

最終頁に続く

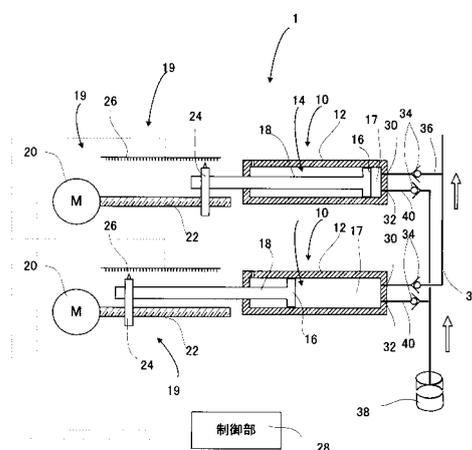
(54) 【発明の名称】 プランジャポンプ装置

(57) 【要約】

【課題】 脈動を抑制して高精度の流量制御を行いつつ安定した連続運転が可能なプランジャポンプ装置を提供する。

【解決手段】 このプランジャポンプ装置1は、それぞれ個別の駆動装置19を有し、液体源38とマイクロリアクタ2流路間において並列に接続された一対のプランジャポンプ10と、マイクロリアクタ流路内に設置された流量計46と、一対のプランジャポンプ10を交互に一定の所定送り速度で吐出動作させる制御部28を備えている。制御部28は、プランジャポンプ10が吐出動作しているときの流量計46の測定値に基づいて、所定のタイミングで送り速度を調整する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれ個別の駆動装置を有し、液体源とマイクロリアクタ流路間において並列に接続された一对のプランジャポンプと、

前記マイクロリアクタ流路内に設置された流量計と、

前記一对のプランジャポンプを交互に一定の所定送り速度で吐出動作させる制御部を備え、

前記制御部は、前記プランジャポンプが吐出動作しているときの前記流量計の測定値に基づいて、所定のタイミングで前記送り速度を調整することを特徴とするプランジャポンプ装置。

10

【請求項 2】

前記マイクロリアクタ流路内に設置された圧力センサを備え、

前記制御部は、前記圧力センサの出力値に基づいて前記送り速度を微調整することを特徴とする請求項 1 に記載のプランジャポンプ装置。

【請求項 3】

前記制御部は、前記一对のプランジャポンプを、それぞれが吐出動作の初期と終期において増速過程と減速過程を行い、一方の増速過程と他方の減速過程が互いに重なるようにして流量を一定のまま切替制御することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のプランジャポンプ装置。

【請求項 4】

前記切替制御時には、前記送り速度の微調整を一方のプランジャポンプについてのみ行うことを特徴とする請求項 3 に記載のプランジャポンプ装置。

20

【請求項 5】

前記制御部は、前記プランジャポンプが前進と後退の間に一定の停止過程を行うように制御することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のプランジャポンプ装置。

【請求項 6】

前記プランジャポンプのプランジャの位置を検出する位置センサを備え、前記制御部はこの位置センサの出力に基づいて送り速度を制御することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載のプランジャポンプ装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばマイクロリアクタに送液を行うためのプランジャポンプ装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、試薬などの液体を反応させるための流体反応装置として、マイクロリアクタの開発が進められている。このマイクロリアクタは、通常 2 種類の液体を微小流路を通過させて液体どうしを混合し、かつ反応させるものである。流路の内径が小さくなると、レイノルズ数が小さくなり、液体の流れは層流になる。層流領域において液体を速やかに混合させるためには、流路の内径をできるだけ小さくすることが有効である。これは、層流領域では分子拡散が律速因子となり、液体の拡散時間は流路の幅の二乗に比例するからである。

40

【0003】

層流領域においては、流路の流れ方向に液体の濃度差があると、液体が不均一に混合することになる。液体の混合が不均一となると、反応により生成された物質がさらに原液と反応して副生成物が生じ、収率が低下してしまう。したがって、混合前の各液体の流量を一定に保つ送液手段として、例えば、圧力発生器によって送り出された薬液が混合器に入る前の流路に流量計と流量調整弁を設け、流量計信号で弁開度を調整して流量をコントロ

50

ールする等の手段が採られていた。

【0004】

一方、マイクロリアクタに高圧力で送液するために容積型のプランジャポンプが用いられるようになってきている。このような容積型ポンプでは、流路途中にバルブを設けるのではなく、プランジャの送り速度を変えて吐出量を変更して制御する。その場合、従来のように流量計で流量を測定してフィードバック制御する方法が考えられるが、流量計の精度、応答速度を考えると大まかな制御にならざるを得なかった。特に、プランジャポンプは1台では間歇運転となるので2台を並列に設置しており、交互に切り換えて動作させるが、その切換時に流量変動や脈動が生じやすかった。

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記事情に鑑みて為されたもので、脈動を抑制して高精度の流量制御を行いつつ安定した連続運転が可能なプランジャポンプ装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記目的を達成するために、請求項1に記載のプランジャポンプ装置は、それぞれ個別の駆動装置を有し、液体源とマイクロリアクタ流路間において並列に接続された一对のプランジャポンプと、前記マイクロリアクタ流路内に設置された流量計と、前記一对のプランジャポンプを交互に一定の所定送り速度で吐出動作させる制御部を備え、前記制御部は、前記プランジャポンプが吐出動作しているときの前記流量計の測定値に基づいて、所定のタイミングで前記送り速度を調整することを特徴とする。

20

【0007】

請求項1に記載の発明においては、プランジャポンプが吐出動作しているときの流量計の測定値に基づいて、所定のタイミングで送り速度が調整されるので、複雑な制御手段を用いることなく、プランジャポンプの吐出量の精度を維持することができる。流量計による測定値は、所定の時間の平均値として求めることが望ましい。プランジャポンプを個別に調整するようにしてもよく、その場合には測定も個別に行うこととする。

【0008】

請求項2に記載のプランジャポンプ装置は、請求項1に記載の発明において、前記マイクロリアクタ流路内に設置された圧力センサを備え、前記制御部は、前記圧力センサの出力値に基づいて前記送り速度を微調整することを特徴とする。

30

請求項2に記載の発明においては、マイクロリアクタ流路内に設置された圧力センサの出力値に基づいて送り速度が微調整されるので、種々の原因による脈動が抑制される。

【0009】

請求項3に記載のプランジャポンプ装置は、請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記制御部は、前記一对のプランジャポンプを、それぞれが吐出動作の初期と終期において増速過程と減速過程を行い、一方の増速過程と他方の減速過程が互いに重なるようにして流量を一定のまま切換制御することを特徴とする。

請求項3に記載の発明においては、一方のプランジャポンプから他方のプランジャポンプへの移行が、流量を一定としたまま行われる。

40

【0010】

請求項4に記載のプランジャポンプ装置は、請求項3に記載の発明において、前記切換制御時には、前記送り速度の微調整を一方のプランジャポンプについてのみ行うことを特徴とする。

【0011】

請求項5に記載のプランジャポンプ装置は、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の発明において、前記制御部は、前記プランジャポンプが前進と後退の間に一定の停止過程を行うように制御することを特徴とする。

請求項5に記載の発明においては、各プランジャポンプが前進と後退の間に一定の停止

50

過程を行うので、各プランジャポンプにおける流れや弁の動作が安定してから次の動作が始められる。

【0012】

請求項6に記載のプランジャポンプ装置は、請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の発明において、前記プランジャポンプのプランジャの位置を検出する位置センサを備え、前記制御部はこの位置センサの出力に基づいて送り速度を制御することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

請求項1ないし請求項6に記載のプランジャポンプ装置によれば、複雑な制御手段を用いることなく、脈動を抑制して高精度の流量制御を行いつつ安定した連続運転が可能なプランジャポンプ装置を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、図面を参照してこの発明の実施の形態を説明する。

図1は、この発明の実施の形態の2連式のプランジャポンプ装置を示す図であり、例えば、マイクロリアクタに薬液を連続的に定流量で吐出する目的で使用される。このプランジャポンプ装置1は、同一構造の一对のプランジャポンプ10から構成されている。各プランジャポンプ10は、シリンダ12と、シリンダ12内を摺動可能に設けられたプランジャ14と、これらを往復移動させる駆動装置19と、各部を制御する制御部28とを有している。

20

【0015】

各プランジャ14は、円板状のピストン16と、これに連結されたロッド18により構成され、端部化への間にポンプ室17を形成している。ロッド18は、端部壁を挿通して駆動装置19に連結されている。駆動装置19は、この実施の形態では、モータ20により回転駆動される送りねじ22と、これに螺合するナット24を有しており、ナット24はロッド18の端部に固定されている。送りねじ22とナット24の間にはボール（ベアリング）が介在しており、ボールねじと呼ばれる円滑かつ高精度の直動機構が構成されている。また、ナット24の位置を検出するリニアスケール（位置センサ）26が設けられ、その出力は制御部28に送られている。制御部28はこの出力に基づいてモータ20の回転をフィードバック制御し、プランジャ14の位置や送り速度を正確に制御することができる。

30

【0016】

ピストン16とシリンダ12の内壁との間にはシール構造が設けられている。ポンプ室17の端部壁には、吐出ポート30および吸込ポート32とが設けられ、これらはそれぞれ逆止弁34を介して吐出ライン36又は流体タンク38につながる供給ライン40に接続されている。これにより、薬液等の流体は、プランジャ14の後退動作（図1において左への移動）によって吸込ポート32からポンプ室に吸い込まれ、プランジャ14の前進動作（図1において右への移動）によって吐出ポート30から吐出されるようになっている。プランジャ14をはじめとする接液部の材質は、腐食性や浸食性の薬液を扱う場合には、それに対応することができることが好ましく、例えば、サファイヤ、ルビー、アルミナ、セラミック、SUS、ハステロイ、チタン等を適宜に用いる。

40

【0017】

図2に示すように、2つのプランジャポンプ10の吐出ポート30は合流し、マイクロリアクタ2の原料受入ポート42に接続される。このマイクロリアクタ2では、2つの原料受入ポート42が設けられ、これらは導入流路44を経由して混合・反応部50において合流する。導入流路44には、それぞれ流量計46と圧力センサ48が設けられており、これらの出力は制御部28に入力され、後述するような制御に用いられる。なお、図2では制御部28は各プランジャポンプ装置1ごとに設けられているが、もちろん1つの制御部28を共有するようにしてもよい。また、これらの制御部28を例えばマイクロリアクタ2の制御装置と連結して統合制御するようにしてもよい。

50

【 0 0 1 8 】

以下、このような構成のプランジャポンプ装置 1 の動作を説明する。制御部 2 8 は、プランジャポンプ 1 0 を、2 つの制御方法、すなわち予め決められたパターンに沿って制御するパターン制御と、センサの測定値に基づいて制御するフィードバック制御を組み合わせ用いる。これらはいずれもプランジャ 1 4 の送り速度を制御するものであるが、基本的にはパターン制御が主であり、フィードバック制御は従である。これについて概念的に説明すると、全体の制御関数 F は、時間 t の関数であるパターン制御関数 F 1 (t) と、測定圧力 p の関数であるフィードバック制御関数 F 2 (p) によって、

$$F = F 1 (t) \{ 1 + F 2 (p) \} \quad (式 1)$$

で表される。すなわち、圧力変動が無い場合には $F = F 1 (t)$ のパターン制御のみであり、圧力変動がある場合にはそれが $F 2 (p)$ の比率で変動する。 $F 2 (p)$ がどの程度の寄与をするかは、その関数の設定の仕方により決められるが、例えば、最大で 1 0 % 程度とするのが好ましい。

10

【 0 0 1 9 】

図 3 及び図 4 は、パターン制御について説明するものである。図 3 は個々のプランジャポンプ 1 0 の動作を示すもので、線 A は、プランジャ 1 4 が 1 往復する際の速度線図である。横軸は時間を 1 周期を 3 6 0 度として表し、縦軸はプランジャ 1 4 の速度 (+ は前進方向、- は後退方向) をそれぞれ示す。吐出量はプランジャ 1 4 の速度に比例するので、縦軸は吐出量をも表す。また、線 B はポンプ室 1 7 の容積変化を表す。図 4 は、2 つのプランジャポンプ 1 0 が位相を 1 8 0 度ずらせた状態で動作している状態を示す。

20

【 0 0 2 0 】

これらの図から分かるように、2 つのプランジャポンプ 1 0 は吐出過程の初期と終期において、一方は増速過程、他方は減速過程を行うように重複動作している。これにより、この切換過程では総流量が一定となるように制御されつつ、吐出動作を行うプランジャポンプ 1 0 が切り換えられる。また、各プランジャポンプ 1 0 の吐出動作の後と吸込動作の後にそれぞれ短時間の停止過程が設けられている。従って、吐出ポート 3 0 又は吸込ポート 3 2 の逆止弁 3 4 , 3 6 の閉動作が確実に行われてから、あるいはこの部分での流れが落ち着いてから次の吸込又は吐出の動作が始まるので、逆止弁 3 4 , 3 6 からの逆流等による脈動が防止される。

【 0 0 2 1 】

このパターン制御では、吐出時の定常送り速度 $V c$ は必要な吐出量及び次の式に基づいて決められ、これにより当初のパターン関数 $P (t)$ が設定される。

30

$$流量 L = プランジャ断面積 S \times プランジャ送り速度 V \quad (式 2)$$

しかしながら、実機では計算と異なる場合があり、使用による経時変化も有る。そこで、この設定値を実測値によって調整する作業を行う。これは、定常的に行うのではなく、適当なタイミングと頻度で行う。定常的にフィードバック制御しても、流量センサの応答速度が低いので効果が無く、プランジャ 1 4 の特性からして、適時の調整で充分と考えられるからである。タイミングと頻度は任意であるが、例えば、始動時に行う、一定の稼働時間経過ごとに行う、あるいはこれらを組み合わせる等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

この調整過程について、図 5 のフロー図と、図 6 の各測定値の変化を示すグラフを参照して説明する。なお、図 6 (a) は、マイクロリアクタ 2 流路に設置した流量計 4 6 の測定値の変化の一例を、(b) は圧力センサ 4 8 の出力値の変化の一例を、(c) はプランジャ 1 4 の送り速度の変化の一例をそれぞれ示すものである。

40

【 0 0 2 3 】

まず、制御部 2 8 は、調整作業のタイミングかどうかを判断する (ステップ 1) 。これは、例えば、始動時にその指令信号の有無を検出する、あるいはタイマーから所定時間稼働したことを知らせる信号の有無を検出することにより行う。そのタイミングであれば、まず第 1 のプランジャポンプ 1 0 のみが吐出動作をしている時の流量を測定する (ステップ 2) 。ここでは、ある時点での瞬間的流量ではなく、所定の時間の平均流量を算出する

50

。1つのサイクルでなく、幾つかのサイクルにおける1つのポンプの流量の平均値を用いるようにしてもよい。

【0024】

次に、測定した流量と規定流量の差 L を算出し、これが事前に設定した許容上限値より大きいかどうかを判断する(ステップ3)。図6(a)に示すように、設定した上限値より大きい場合には、それに対する送り速度の調整量を算出し(ステップ4)、算出値に基づいて調整を行う(ステップ5)。調整量 V の算出は、式2に基づく以下の式を用いる。

$$\text{送り速度調整量 } V = \text{流量差 } L / \text{プランジャ断面積 } S \quad (\text{式3})$$

【0025】

ステップ3において L が許容上限値より小さい場合には調整を行わない。次に、第2のポンプについて同じように測定ないし調整動作を行い(ステップ6～ステップ9)、調整作業を終了する。このようにして新たな定常送り速度 V_c が決められ、これに沿って切換過程の勾配等を調整した新たなパターン関数 $P(t)$ が決定される。これにより、実機での正確な流量出力が簡単な制御手法で達成される。

【0026】

この実施の形態では、プランジャポンプ10ごとに調整を行っているので、2つのプランジャポンプ10や流路の特性に差が有る場合でも、常に流量変動が無い送液を行うことができる。なお、プランジャポンプ10ごとに差が無い場合には2つを同じパターン関数で制御するようにしてもよい。この場合は、ステップ6～ステップ9は省略する。ステップ2において、2つのポンプの吐出動作の流量を測定し、これを平均して測定値とするのが好ましい。

【0027】

次に、マイクロリアクタ2の流路に設置した圧力センサ48の測定値に基づいて送り速度をフィードバック制御する場合を、図6及び図7を参照して説明する。これは、送り速度全体の制御関数を、以下に再掲する式1のように設定して行う。

$$F = F_1(t) \{1 + F_2(p)\} \quad (\text{式1})$$

$F(p)$ の実際の形は、例えば、実験と理論的な解析を併用してPID制御の係数を求めることにより得られる。

【0028】

圧力は流路の長さや形状などで変わるが、一定の流量が保たれていれば圧力は一定になる。このため、圧力の変化は流路内流量変動を表すから、これをフィードバック制御すれば流量変動を抑えることができる。また、圧力センサ48の応答は一般的な流量計46と比べて、速くかつ高精度であるため、流量の変動を抑えるには好適である。なお、2つのポンプが動作する切換過程では、各ポンプの制御関数において、 $P(t)$ の部分は一方が増加し、他方が減少することで総流量が維持される点が異なるが、フィードバック制御の意味は同じである。

【0029】

この実施の形態のプランジャポンプ装置1では、プランジャ14の送りがメカニカルな誤差によりずれたり、流体内に気体が混入したり、チェック弁動作が不安定になったりした場合などに生ずる脈動を打ち消すように吐出量をコントロールすることが出来る。例えば、図6(b)においてケース1は定常送り中の圧力変動を、ケース2は定常送り中の圧力変動を、それぞれ示すが、これを検出して送り速度を同図(c)のようにフィードバック制御することで、圧力変動は抑制され、吐出量の変動も同図(a)に示すように抑制される。

【0030】

なお、上記の実施の形態においては、図7(a)に示すように、1台が吐出を行う定常吐出過程時、及び2台が吐出を行う切換過程時のいずれにおいても、常時圧力センサ48によるフィードバック制御を行うようにしたが、2つのプランジャに同じ制御を同時に行うと制御が不安定になる等の不具合が起きる場合がある。そこで、図7(b)に示すよう

10

20

30

40

50

に、切換過程においては、一方のポンプのみに圧力フィードバック制御を行うようにしてもよい。この例では、切換過程において増速過程にあるポンプについて圧力フィードバック制御を行っているが、逆でもよい。また、図7(c)に示すように、吐出量の多い方のポンプのみに圧力フィードバック制御を行うようにしてもよい。

【0031】

次に、上述した本発明の一実施形態に係る2連式プランジャポンプ装置を組み込んだ流体反応装置(マイクロリアクタ2)について説明する。図8ないし図10(b)はこの流体反応装置の全体構成を示す図である。なお、以下に述べる流体反応装置は、2種類またはそれ以上の液体を混合し、反応させるために用いられる装置である。

【0032】

図8, 図9, 図10(a), および図10(b)に示すように、流体反応装置は、全体が1つの設置スペースに設置されてパッケージ化されている。この構成例では、この設置スペースは長方形であり、長手方向に沿って4つの領域に区画される。すなわち、一端側の第1の領域は、原料液を貯留する複数の貯留容器110(図8では2つの貯留容器110A, 110Bのみを示す)が設置された原料貯留部101であり、それに隣接する第2の領域は、貯留容器110の原料液を移送する2連式プランジャポンプ装置1A, 1Bが設置された配液部102となっている。第2の領域に隣接する第3の領域は、原料液を混合させる混合部(混合チップ)140および混合された原料液を反応させる反応部(反応チップ)142を有する処理部103となっている。他端側の第4の領域は、処理の結果得られた生成物を導出して貯留する生成物貯留部(回収容器設置スペース)104である。

10

20

【0033】

また、この流体反応装置は、各部の動作の制御を行うコンピュータである動作制御部106と、温度調整ケース146に熱媒体を流して処理部103の温度調整を行う熱媒体コントローラ107を備えている。また、動作制御部106には、図8に示すように、液体の流量と温度をモニタできる流量モニタ270および温度モニタ272が搭載されている。なお、この構成例では、動作制御部106と熱媒体コントローラ107は流体反応装置と別置きになっているが、勿論一体でも良い。図9に示すように、第2~第4の領域の床下部分には配管室105が形成され、ここには混合部140および反応部142へ加熱又は冷却用の熱媒体を送るための配管が設けられている。動作制御部106とプランジャポンプ装置1の制御部28は別になっているが、勿論一体でも良い。

30

【0034】

このように、上流側から下流側へと各部を配置することによって液体の流れを円滑にし、かつ装置全体をコンパクトにまとめることができる。この構成例では、各部の配列を直線状にしたが、例えば、全体が正方形に近いスペースであれば、各部を液体の流れがループを形成するように構成してもよい。

【0035】

図9において、符号250は装置下部に設けられた液溜めパンであり、符号252は液溜めパン250上に設置された漏液センサを示す。またこの装置例では、配液部102、処理部103、生成物貯留部104は隔壁254, 256により区画されており、各部にはカバー258, 260, 262が取り付けられて装置外部とこれらを隔離している。符号264は排気ポートであり、図示しない排気ファンに接続されている。そして、装置内の圧力を装置外より負とすることで装置内の有毒ガスが外部に漏出することを防いでいる。

40

【0036】

図8に示す原料貯留部101には、2つの貯留容器110A, 110Bが設置されているが、必要に応じて3つまたはそれ以上の貯留容器を使用してもよい。例えば、同じ液体を2つの貯留容器に収容し、これらを交互に切り換えて用いることにより、処理を継続的に行うことができる。なお、原料貯留部101に、ライン洗浄用のアセトンなどの有機溶剤、塩酸、純水などが入った洗浄液容器112や、パージ用の窒素ガスが封入された圧力

50

源 1 1 4 を設けてもよい。また、廃液容器 1 3 6 を原料貯留部 1 0 1 に置いてよい。

【 0 0 3 7 】

配液部（導入部）1 0 2 には、貯留容器 1 1 0 A , 1 1 0 B に輸送管 1 2 1 A , 1 2 1 B を介して接続されたプランジャポンプ装置 1 A , 1 B が設置されている。また、配液部 1 0 2 は、プランジャポンプ装置 1 A , 1 B の下流側に配置された流量調整装置 3 0 0 A , 3 0 0 B、リリーフ弁 1 2 2 A , 1 2 2 B、圧力測定センサ 1 2 4 A , 1 2 4 B、流路切換弁 1 2 6 A , 1 2 6 B、および逆洗ポンプ 1 3 0 を有している。流路切換弁 1 2 6 A , 1 2 6 B は、輸送管 1 2 1 A , 1 2 1 B の他に、洗浄液容器 1 1 2 や、圧力源 1 1 4 にそれぞれ接続されている。逆洗ポンプ 1 3 0 は、混合部 1 4 0 や反応部 1 4 2 の流路内が生成物によって閉塞した場合に用いられる。逆洗ポンプ 1 3 0 は洗浄液を貯留する洗浄液容器 1 1 2 に接続され、さらに流路切換弁 1 3 2 を介して反応部 1 4 2 の出口に接続される。逆洗ポンプ 1 3 0 により移送される洗浄液は通常の流れと逆に流れる。すなわち、洗浄液は、反応部 1 4 2 の出口から混合部 1 4 0 の入口に向かって流れ、流路切換弁 1 2 6 A , 1 2 6 B を経て廃液口 1 3 4 から図示しない配管を通して廃液貯留容器 1 3 6 に入れられる。

10

【 0 0 3 8 】

逆洗ポンプ 1 3 0 は吐出圧力が高く、洗浄液に脈動を起こさせて生成物を除去することが可能なように 1 本ピストン型のポンプが好ましい。洗浄液としては、有機溶剤、塩酸、硝酸、りん酸、有機酸、純水などが好適に用いられる。有機溶剤の例としては、アセトン、エタノール、メタノールなどが挙げられる。図 8 に示す導入口 2 4 0 は、外部から純水や水素水を導入する場合に設けられたもので、洗浄液容器 1 1 2 内の洗浄液の代わりに洗浄に使用できる。

20

【 0 0 3 9 】

図 1 1 は、原料液の予備加熱（予備温度調整）と混合を行うための混合部 1 4 0 を示すもので、3 枚の薄板状の基材である上板 1 4 4 a、中板 1 4 4 b、下板 1 4 4 c が接合されて全厚さ 5 mm の混合部 1 4 0 が形成されている。なお、以下に説明する流路はいずれも中板 1 4 4 b の表面に形成された溝である。上板 1 4 4 a を貫通して形成された 2 つの流入ポート 1 4 7 A , 1 4 7 B は、中板 1 4 4 b の上面に形成されたそれぞれ 2 つの予備加熱流路 1 4 8 A , 1 4 8 B に連通する。これらの予備加熱流路 1 4 8 A , 1 4 8 B はそれぞれ途中で分岐しかつそれぞれ拡大し、再度合流する。さらに、予備加熱流路 1 4 8 A , 1 4 8 B はそれぞれ出口流路 1 5 0 A , 1 5 0 B に連通し、これらの出口流路 1 5 0 A , 1 5 0 B は合流部 1 5 2 に通じている。出口流路 1 5 0 A は、中板 1 4 4 b の上面に、出口流路 1 5 0 B は中板 1 4 4 b の下面に形成されている。

30

【 0 0 4 0 】

図 1 2 は図 1 1 に示す合流部の拡大図である。図 1 2 に示すように、合流部 1 5 2 は、出口流路 1 5 0 A , 1 5 0 B に通じる円弧状の溝として中板 1 4 4 b の上下面にそれぞれ形成されたヘッダ部 1 5 4 , 1 5 5 と、このヘッダ部 1 5 4 , 1 5 5 から円弧の中心に向かって延びる複数の分液流路 1 5 6 , 1 5 7 と、これらの分液流路 1 5 6 , 1 5 7 が合流する合流空間 1 5 8 とを有している。分液流路 1 5 6 , 1 5 7 と合流空間 1 5 8 は中板 1 4 4 b の上面に形成され、分液流路 1 5 6 , 1 5 7 は交互に配置されている。下面側のヘッダ部 1 5 5 と分液流路 1 5 7 とは、中板 1 4 4 b を貫通する連絡孔 1 5 7 a により連通している。合流空間 1 5 8 は、下流側に向けて幅が徐々に小さくなるように形成され、中板 1 4 4 b および下板 1 4 4 c を貫通して形成された流出ポート 1 6 0 に連通している。

40

【 0 0 4 1 】

図 1 2 に示す例では、合流空間 1 5 8 の入口側の開口面 1 5 9 において分液流路 1 5 6 が 5 本、分液流路 1 5 7 が 4 本、交互に配置されている。分液流路 1 5 6 , 1 5 7 からそれぞれ流出した 2 種類の液体は、合流空間 1 5 8 内で縞状の流れを形成しつつ下流側に流れ、合流空間 1 5 8 の流路幅が徐々に縮小するに従い、強制的に両液が混合される。この例では、合流空間 1 5 8 の流路幅は最終的に 4 0 μ m に達する。加工技術精度を上げれば、流路幅を 1 0 μ m にすることも可能である。

50

【0042】

図13(a)は図8に示す反応部を示す平面図、図13(b)は図13(a)に示す反応部の断面図である。この例では、2枚の基材144d, 144eが接合されて厚さ5mmの反応部142が構成されている。この反応部142では、反応流路162が蛇行しており、長い流路を効率的に提供している。反応流路162は、入口ポート164および出口ポート165にそれぞれつながる連絡部162a, 162cと、連絡部162a, 162cに連通する蛇行部分162bとを有しており、連絡部162a, 162cの幅は狭く、蛇行部分162bの幅が広く形成されている。したがって、出入口部分では液体が急速に流れ、副生成物の付着を防止しており、蛇行部分162bでは緩やかに流れて、加熱と反応の時間を長く取ることができるようになっている。

10

【0043】

図14(a)および図14(b)に示すのは、反応流路の幅が徐々に小さくなる部分163aと徐々に大きくなる部分163bを持つ反応部の他の構成例である。この反応部142aには、基材144d, 144eの間に、幅寸法が最大aから最小bの範囲で増減する反応流路163が形成されている。幅寸法の増減に合わせ、深さを増減させてもよい。この例では、反応流路163の断面積が一定になるよう深さが最大cから最小dの範囲で変化するようになっている。

【0044】

図14(c)は、反応流路の他の構成例を示す横断面図である。この反応部142bでは、反応流路163cは、その幅eが深さfより大きい扁平形状を有しており、熱触媒からの熱の伝達方向(矢印で表示)に交差する広い伝熱面を有するので、反応流路163c内の液体に熱の伝達が有効に行われる。なお、合流空間158や反応流路162, 163に、適当な触媒を配置することは反応を促進するために有効である。このような触媒は反応の種類に応じて選択される。配置の仕方は、例えば、流路の内面に塗布したり、後述するような流路の障害物として配置することができる。

20

【0045】

混合部140および反応部142の少なくとも流路を形成する素材としては、例えば、SUS316、SUS304、Ti、石英ガラス、パイレックス(登録商標)ガラス等の硬質ガラス、PEEK(polyetheretherketone)、PE(polyethylene)、PVC(polyvinylchloride)、PDMS(Polydimethylsiloxane)、Si、PTFE(polytetrafluoroethylene)、PCTFE(PolyChloroTriFluoroEthylene)の内から、耐薬品性、耐圧性、熱伝導性、耐熱性等を考慮して、好ましいものを選択する。混合部140および反応部142の接液部の材質は、表面からの溶出が少なく表面触媒修飾が可能で、ある程度の耐薬品性を持ち、-40~150の広い温度範囲に耐えるものが望ましい。

30

【0046】

図15は、混合部および反応部の温度を調整する温度調整ケースの構成を示す斜視図である。なお、以下の説明では、反応部142の温度を調整する温度調整ケース146についてのみ述べるが、混合部140のための温度調整ケース146も同様の構成を有しており、その重複する説明を省略する。温度調整ケース146は、内部に反応部142を収容する空間170が形成されたケース本体172と該空間170を覆う蓋部174とを備えており、これらの内面には、平行に延びる複数の熱媒体流路を構成する溝176が形成されている。ケース本体172には、溝176に連通する給液路178と排液路180(図8参照)が形成され、これらの給液路178と排液路180はそれぞれ熱媒体コントローラ107に接続されている。給液路178は、蓋部174の溝176に開口179を介して連通し、排液路180も蓋部174の溝176に図示しない開口を介して連通している。この例では、溝176を流れる熱媒体は反応部142の表裏面に直接接触し、反応部142は温度調整ケース146に完全に収容された状態で加熱(または冷却)される。

40

【0047】

図示しないが、熱媒体コントローラ107には、熱媒体の温度を制御する制御機構と熱媒体を移送するポンプが内蔵されている。図8に示すように、熱媒体は熱交換器182を

50

通過後、混合部 140 および反応部 142 の温度調整ケース 146 に供給されるようになってい

【0048】

図 16 (a) ないし図 16 (d) には、温度調整ケース 146 の他の例が示されており、ここでは、熱媒体流路 192 はケース本体 172 と蓋部 174 のそれぞれの内部に形成されている。給液路 178 は、図 16 (c) に示すように、給液配管 188 の先端が挿入された二重管の構成となっており、細い連通路 190 を介して熱媒体流路 192 に連通している。排液側も同様の構成である。図 16 (b) に示すように、混合部 140 を収容する温度調整ケース 146 と反応部 142 を収容する温度調整ケース 146 とは、ボルト 194、ナット 195 およびスペーサ 196 を介して積層して結合されている。

【0049】

図 16 (b) には、温度調整ケース 146 に収容された混合部 140 および反応部 142 への液体の供給・排出の経路が示されている。すなわち、それぞれの液体は、温度調整ケース 146 を貫通して形成された流路 198 を介して混合部 140 へ流入する。また、混合部 140 と反応部 142 との間の液体の流通は、温度調整ケース 146 の流路 198 を連絡する連絡通路 200 を介して行う。図 16 (d) には、反応部 142 の液の流入部と流出部の構造が説明されている。液の流れを下方向へ向かわせるために、通常は混合部 140 および反応部 142 の液の入口は上面に、出口は下面にそれぞれ形成する。

【0050】

図 8 に示すように、反応部 142 の流出口 202 は、回収配管 204 を介して生成物貯留部 104 に接続されている。生成物貯留部 104 には、冷却用の熱交換器 206、流路切換弁 132 の下流側に回収容器 208 が設けられている。回収容器 208 が置かれる生成物貯留部 104 は、他の領域から温度等の影響を受けないように、また生成物から発生する可能性のある有毒ガスが外部に漏洩しないように隔離されている。

【0051】

図 17 は、生成物貯留部 104 の他の構成例を示すもので、複数の回収容器 208 が回転テーブル 212 上に設置されている。この例では、回収容器 208 は 2 個であり、回転テーブル 212 を移動させるアクチュエータ 214 は 180 度回転型ロータリーアクチュエータである。勿論、回収容器 208 の数やアクチュエータ 214 の種類は適宜に選択可能である。図 8 に示す動作制御部 106 は、回収容器 208 の液面を検知する液面検知センサ 211b からの信号により、回収容器 208 の交換時期を判断し、流路切換弁 132 (図 8 参照) により液流を止め、回収口 210 の下流に設けた光学的流体検知センサ 211a により液流の停止を確認して、アクチュエータ 214 を作動させて他の回収容器 208 を回収口 210 の下方に移動させる。

【0052】

次に、上記のように構成された流体反応装置により、薬液等の液体(原料液)を反応させる工程について説明する。なお、流体反応装置の動作は基本的に動作制御部 106 によって自動制御される。まず、原料貯留部 101 において、原料液を貯留した貯留容器 110A, 110B に用意しておく。熱媒体コントローラ 107 により熱媒体の温度を設定し、熱交換器 182 を通過させる市水の量を調整して各熱媒体の温度をそれぞれ調整し、混合部 140 および反応部 142 の温度調整ケース 146 へ熱媒体を流通させてこれらを所定の温度に維持する。熱媒体の温度は、温度調整ケース 146 の入口に設けた温度センサ 216, 218 により測定される。

【0053】

この例では、原料液を処理部 103 に供給する前に、混合部 140 および反応部 142 内の流路に純水等の洗浄液を流して予め洗浄する。流路を洗浄している間、洗浄液の温度を混合部 140 の出口の温度センサ 220 および反応部 142 の出口の温度センサ 222 で測定し、洗浄液の温度を熱媒体コントローラ 107 にフィードバックする。このようにして、混合部 140 および反応部 142 を所定の温度に調整する。

【 0 0 5 4 】

混合部 1 4 0 および反応部 1 4 2 の温度が調整され、流路の洗浄を終えてから、流路切
換弁 1 3 2 を切り換え、プランジャポンプ装置 1 A , 1 B を駆動して、貯留容器 1 1 0 A
, 1 1 0 B 内の原料液をそれぞれ移送する。原料液は、流量調整装置 3 0 0 A , 3 0 0 B
により所定の流量に調整され、その後、混合部 1 4 0、反応部 1 4 2、流出口 2 0 2、回
収口 2 1 0 を経て回収容器 2 0 8 に至る。なお、流路切換弁 1 3 2 はアクチュエータによ
り作動する自動弁としており、この動作は自動運転も可能である。

【 0 0 5 5 】

混合部 1 4 0 においては、原料液は予備加熱流路 1 4 8 A , 1 4 8 B (図 1 1 参照) に
おいて所定の温度に加熱された後、合流部 1 5 2 において合流し、混合する。その際、各
液は、図 1 2 に示すように、ヘッダ部 1 5 4 , 1 5 5 から分液流路 1 5 6 , 1 5 7 を経由
して合流空間 1 5 8 に流入する。合流空間 1 5 8 の断面は下流へ向かうに従い徐々に減少
するので、マイクロサイズの流れが規則的に混在し、フィックの法則に則って迅速に混合
する。その状態で、所定の温度に維持された反応部 1 4 2 の反応流路 1 6 2 に流入すると
、反応は、物質移動や熱伝導の制約を受けずに迅速に進行する。したがって、量産手段と
して充分実用的であるとともに、反応速度の早い爆発性の反応でも低温下で行う必要がな
くなる。また、この例では、反応流路 1 6 2 の幅が合流空間 1 5 8 の幅に比べて充分広く
形成されているので、反応速度が遅い場合でも十分な時間をかけて行うことができ、高い
収率を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

得られた生成物は、反応流路 1 6 2 の流出口 2 0 2 から回収配管 2 0 4 を経由して熱交
換器 2 0 6 に送られ、ここで冷却されて、回収口 2 1 0 より回収容器 2 0 8 に流入する。
貯留容器 1 1 0 A , 1 1 0 B が空になったり、回収容器 2 0 8 が満杯になったら、動作制
御部 1 0 6 によりプランジャポンプ装置 1 A , 1 B の運転を停止させて処理を終了させる
。この場合、貯留容器 1 1 0 A , 1 1 0 B の他に、追加の貯留容器を原料貯留部 1 0 1 に
予め用意しておけば、流路切換弁 1 2 6 A , 1 2 6 B を切り換えることにより、運転を停
止させることなく連続的な処理が可能である。なお、反応に時間が掛かる場合には、混合
部 1 4 0 および反応部 1 4 2 内に液を一定時間閉じ込めてバッチ運転することも可能であ
る。流路切換弁 1 2 6 A、1 2 6 B も自動弁であるのでこれらの動作は自動運転も可能で
ある。

【 0 0 5 7 】

バッチ運転の方法は、プランジャポンプ装置 1 A , 1 B を一時停止してもよいし、流路
切換弁 1 2 6 A , 1 2 6 B を切り換えて、処理部 1 0 3 への液体の流入を停止させてもよ
い。これにより、液体の反応時間が長い場合でも反応流路 1 6 2 の長さを長くする必要が
なくなる。バッチ運転の際は、合流空間 1 5 8 および / または反応流路 1 6 2 に液体が充
満されたことを検知する充満検知手段を用いて運転制御を行うことが好ましい。これは、
例えば、図 1 7 に示すような光学的流体検知センサが用いられる。これにより、合流空間
1 5 8 および / または反応流路 1 6 2 に液体が充満されたと判断した時点で、プランジャ
ポンプ装置 1 A , 1 B を停止させまたは第 1 の流路切換弁を切り換え、液体を反応終結時
間に適応する一定時間合流空間 1 5 8 および / または反応流路 1 6 2 に滞留させておく。

【 0 0 5 8 】

図 1 8 (a) および図 1 8 (b) は、混合部 1 4 0 における合流部の他の構成例を示す
ものである。この合流部 1 5 2 a は、Y 字状の合流空間 1 5 8 a に、障害物 2 2 4 を一定
間隔 a で所定の距離 L に亘って配置したものである。この例では、直径 5 0 μ m 以下であ
る柱状の障害物 2 2 4 を、合流点から L = 5 mm に亘って配置した。図 1 8 (b) に示す
ように、各障害物 2 2 4 は隣接するものが流れ方向にピッチの半分だけずれるように、千
鳥状に配置されている。これによって液体 A および液体 B の界面 1 2 5 が蛇行するので 2
つの液体の界面面積 (接触面積) を大きくすることができる。図 1 9 に示す合流部 1 5 2
b では、合流空間 1 5 8 b の中央部に一列の障害物 2 2 4 を流れ方向に沿って千鳥状に配
置したもので、同様に界面面積を大きくすることができる。これは、狭い合流空間 1 5 8

10

20

30

40

50

bで採用するのに好適である。

【0059】

図20は、流体反応装置の処理部103の他の構成例を示すものである。これは、図8の処理部103において、混合部140と反応部142との組み合わせをそれぞれ有する2系統R1, R2設け、さらに配液部102の流路切換弁126A, 126Bを用いて2種類の原料液をいずれの系統R1, R2にも供給可能にしたものである。このように、2系統を用いることで、必要に応じて処理量を増やすことができるが、その他にも種々の使用方法が有る。例えば、反応生成物が固体粒子を析出しやすく、配管途中で詰まりやすい場合などでは、一方の系統を予備として使用する。また、流路切換弁126A, 126Bで移送ラインを交互に切り換えて、上述したバッチ運転を連続的に行うことができる。勿
論、3系統以上の移送ラインを適宜に並列して設けることができる。この場合も流路切換
弁126A, 126Bは自動操作が可能である。

10

【0060】

図21は、処理部103において反応部を複数直列に配置した例を示す。この例では、1つの混合部140と3つの反応部142a, 142b, 142cが直列に接続されており、それぞれに温度センサ220, 222a, 222b, 222cが設けられている。この例では、反応の段階に応じて反応部142a, 142b, 142cを独立して温度制御することが可能となっている。この構成は、生化学反応のように反応時間と反応温度を大胆に且つ瞬時に変化させたい反応に適している。たとえば反応部142aでは100で反応させ、反応部142bでは-20で反応させるというような反応もこのシステムで
は可能になる。

20

【0061】

図22は、処理部103において混合部を複数設けた例である。この構成例では、A液とB液を混合し反応させる第1の混合部140および反応部142が設けられ、この反応部142の下流側に第2の混合部140aが設けられている。この混合部140aではプランジャポンプ116Cから輸送された第3の原料液または反応剤であるC液がA液とB液と合流し、混合する。これらの2つの混合部140, 140aと1つの反応部142の温度は個別に制御される。なお、C液は反応停止剤でもよい。

【0062】

この構成例では、インライン収率評価器226が第2の混合部140aの流出口202
に直接接続されている。これにより、化学反応の結果の収率をリアルタイムで確認でき、直ぐにプロセスパラメータへフィードバックすることが可能となる。インライン収率評価器226としては、被測定物を分離せずに測定可能な方法として赤外分光、近赤外分光、紫外吸光等の方法がある。

30

【0063】

この構成例では、さらに、反応生成物の中から不要な物質と必要な物質を分離する分離抽出部228が第2の混合部140aの下流側に設けられている。図示するように、分離抽出部228は、Y字形の分離流路234を有している。第2の混合部140aからの液体は分離流路234により2つの流れに分岐され、1つは物質内の疎水性分子のみを通過させる疎水性壁面230から形成された流路に、他方は物質内の親水性分子のみを通過させる親水性壁面232から形成された流路に流れ込む。分離した物質は、それぞれ回収配管204, 204aを介して回収容器208, 208aに回収される。分離抽出部228としては、その他に、疎水性物質だけを吸着可能な膜やポーラスフリットを使用することも考えられる。

40

【0064】

図23は、混合・反応と分離抽出を繰り返して連続処理するための構成例である。すなわち、A液とB液を処理する混合部140a、反応部142a、および分離抽出部228aが上流側に配置され、分離抽出部228aから抽出された液体とC液を処理する混合部140b、反応部142b、および分離抽出部228bが下流側に配置されている。A液とB液が反応した後の不要物質は分離抽出部228aの排出口234aから系外に出され

50

、C液を加えた第2の反応における不要物質は分離抽出部228bの排出口234bから系外に出される。さらに、分離抽出部228bから抽出された液体と第4の液であるD液を混合させる混合部140cが設けられている。なお、D液は反応停止剤でもよく、他の原料溶液でも良い。混合部140cの下流側にインライン収率評価器226を設けても良い。

【0065】

図24(a)には、図23の各部を積層化した構成が示されている。液体は下方へ流れる。混合部140a、反応部142a、分離抽出部228a、混合部140b、反応部142b、分離抽出部228b、および混合部140cは、温度調整ケース146にそれぞれ収容され、さらにボルト194、ナット195、スペーサ196によって所定の間隔をおいて積層化されている。各部間の液の移動は連絡通路200(図11(b)参照)を介して行われる。各部の間には空気を介在させ、空気の断熱性を利用して他の部の熱影響を受けないようにして、温度制御の精度を向上させている。図24(b)に示すように、各温度調整ケース146の周りを気泡を含んだクリーンなシリコン部材236等の断熱材で覆うのが好ましい。

10

【0066】

この流体反応装置に導入される流体は液体、気体であり、回収される物質は液体、気体、固体またはこれらの混合体である。導入物質が粉体などの固体の場合は原料貯留部101に粉体溶解器を設置することも可能である。図25は、2つの原料液のうち、一方が粉体を溶解した溶液、他方は元々液体の場合の原料貯留部101の構成例である。原料の粉体と溶媒は粉体溶解器240の原料導入口242から導入される。この例では、原料粉体をヒータ244による加熱と攪拌器246による攪拌によって溶解し、生成した原料液を、取出し口148に引き込まれた配管249より、プランジャポンプ116Aによって、混合部140および反応部142に送り込むようになっている。

20

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】この発明の一実施の形態のプランジャポンプ装置を示す図である。

【図2】プランジャポンプ装置とマイクロリアクタの接続を示す図である。

【図3】1つのプランジャポンプの送り速度のパターンを示すグラフである。

【図4】プランジャポンプ装置全体の送り速度のパターンを示すグラフである。

30

【図5】送り速度の調整動作を説明するフロー図である。

【図6】送り速度の制御を説明するグラフである。

【図7】他の実施の形態における制御動作を説明するグラフである。

【図8】流体反応装置の全体を示す模式図である。

【図9】図8の流体反応装置の全体の構成を示す斜視図である。

【図10】図10(a)は図8の流体反応装置の全体の構成を示す平面図、図10(b)は正面図である。

【図11】図11(a)は混合部の構成を示す平面図、図11(b)は断面図である。

【図12】混合部の合流部を拡大して示す図である。

【図13】図13(a)は反応部の構成を示す平面図、図13(b)は断面図である。

40

【図14】図14(a)は反応部の他の構成を示す縦断面図、図14(b)は図14(a)におけるXVIII-XVIII線断面図、図14(c)は反応部のさらに他の構成を示す横断面図である。

【図15】温度調整ケースの構成を示す斜視図である。

【図16】図16(a)は処理部の平面断面図、図16(b)は側面断面図、図16(c)は図16(a)の部分拡大図、図16(d)は図16(b)の部分拡大図である。

【図17】生成物貯留部の他の構成を示す図である。

【図18】図18(a)は合流部の他の構成を示す平面図、図18(b)は図18(a)の要部を拡大して示す図である。

【図19】合流部のさらに他の構成を示す平面図である。

50

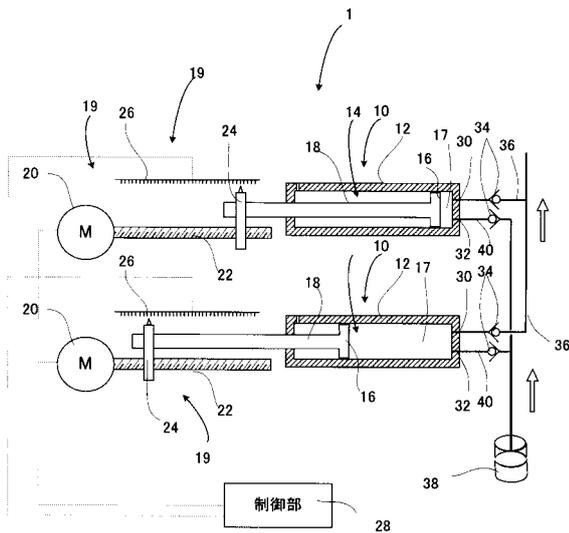
- 【図 2 0】流体反応装置の他の構成を示す模式図である。
 【図 2 1】流体反応装置の他の構成を示す模式図である。
 【図 2 2】流体反応装置の他の構成を示す模式図である。
 【図 2 3】流体反応装置の他の構成を示す模式図である。
 【図 2 4】図 2 3 の処理部の構成を示す斜視図である。
 【図 2 5】流体反応装置の他の構成を示す模式図である。

【符号の説明】

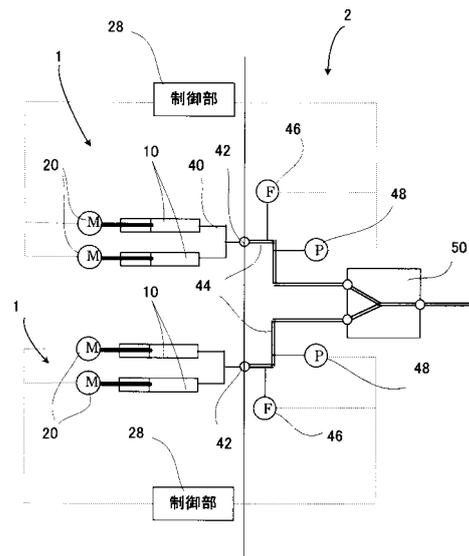
【 0 0 6 8 】

- | | | |
|-----|------------|----|
| 1 | プランジャポンプ装置 | |
| 2 | マイクロリアクタ | 10 |
| 1 0 | プランジャポンプ | |
| 1 2 | シリンダ | |
| 1 4 | プランジャ | |
| 1 6 | ピストン | |
| 1 7 | ポンプ室 | |
| 1 8 | ロッド | |
| 1 9 | 駆動装置 | |
| 2 0 | モータ | |
| 2 2 | 送りねじ | |
| 2 4 | ナット | 20 |
| 2 6 | リニアスケール | |
| 2 8 | 制御部 | |
| 3 0 | 吐出ポート | |
| 3 2 | 吸込ポート | |
| 3 4 | 逆止弁 | |
| 3 6 | 吐出ライン | |
| 3 8 | 流体タンク | |
| 4 0 | 供給ライン | |
| 4 2 | 原料受入ポート | |
| 4 4 | 導入流路 | 30 |
| 4 6 | 流量計 | |
| 4 8 | 圧力センサ | |
| 5 0 | 混合・反応部 | |

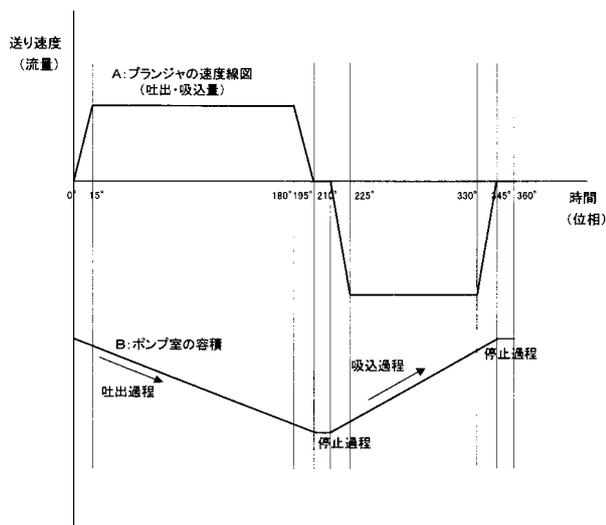
【 図 1 】



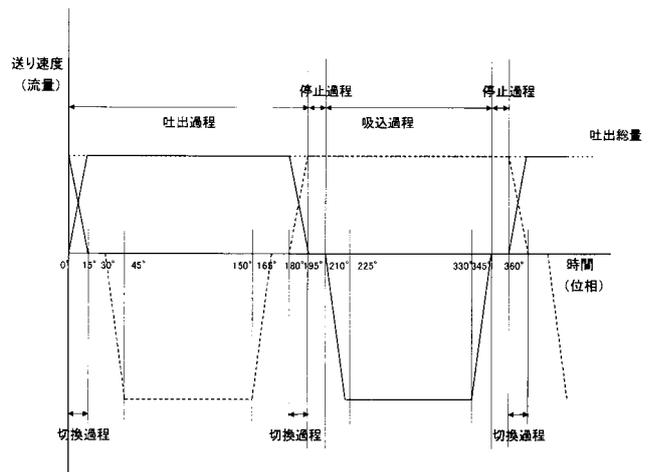
【 図 2 】



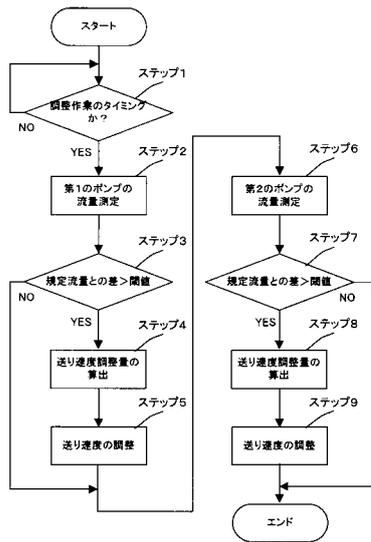
【 図 3 】



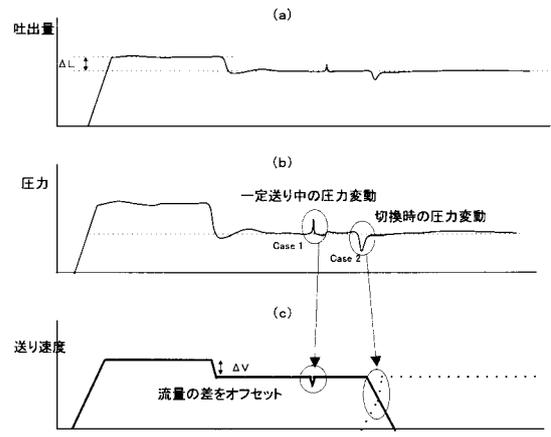
【 図 4 】



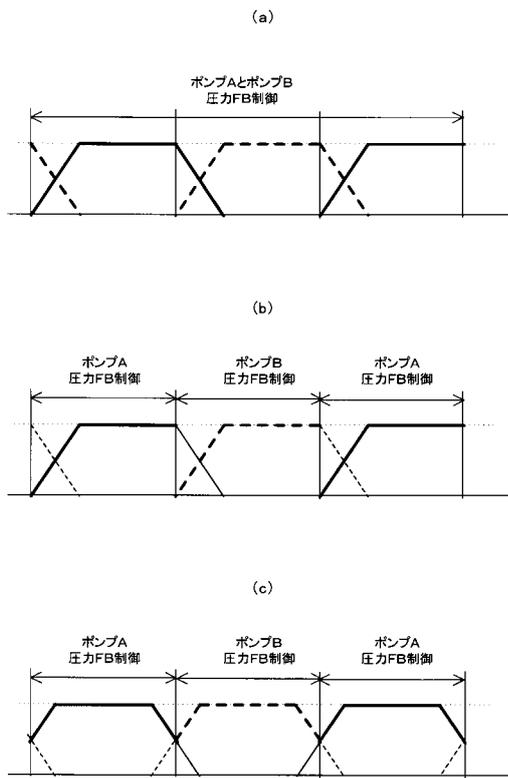
【 図 5 】



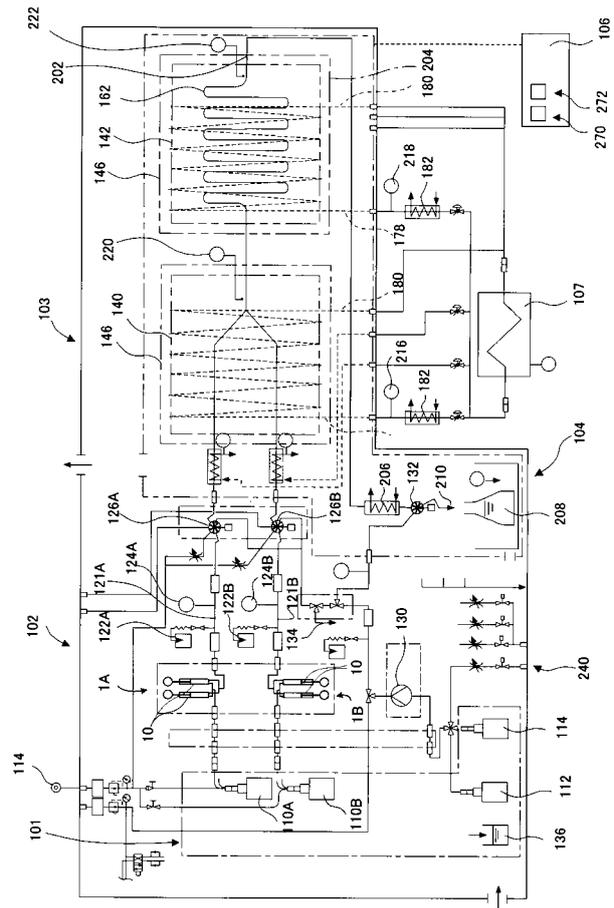
【 図 6 】



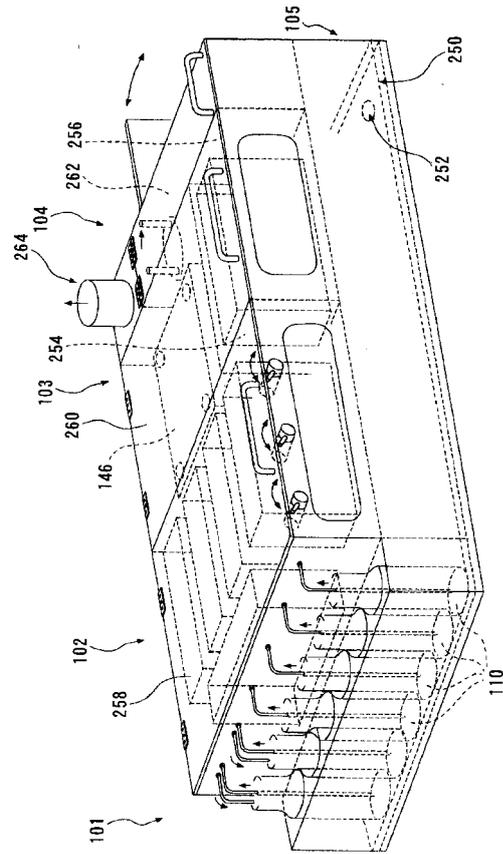
【 図 7 】



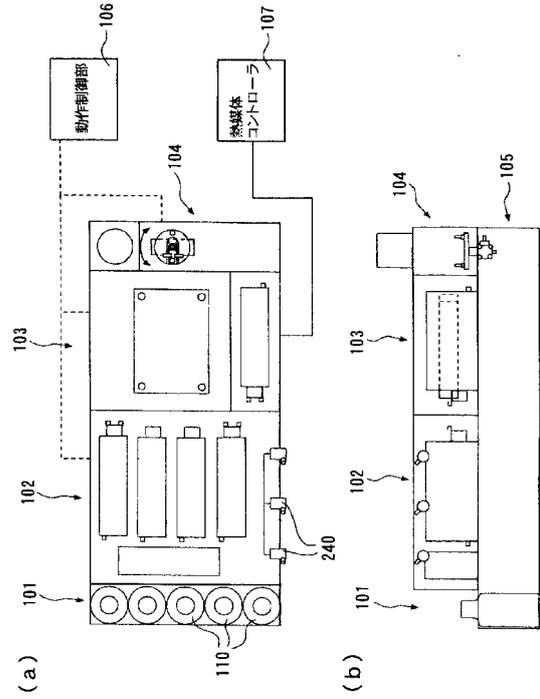
【 図 8 】



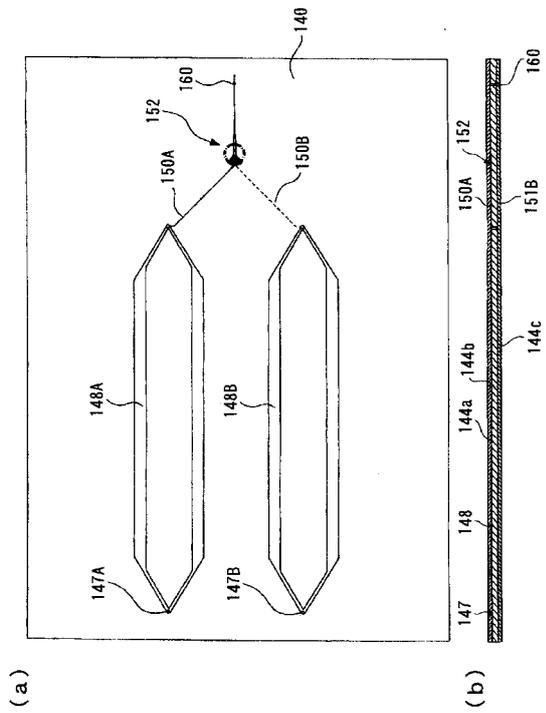
【図 9】



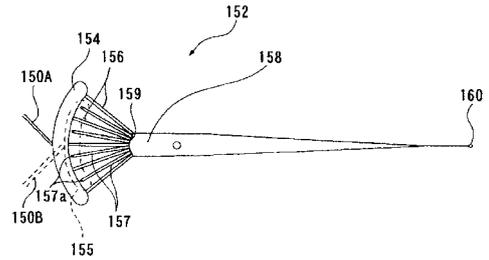
【図 10】



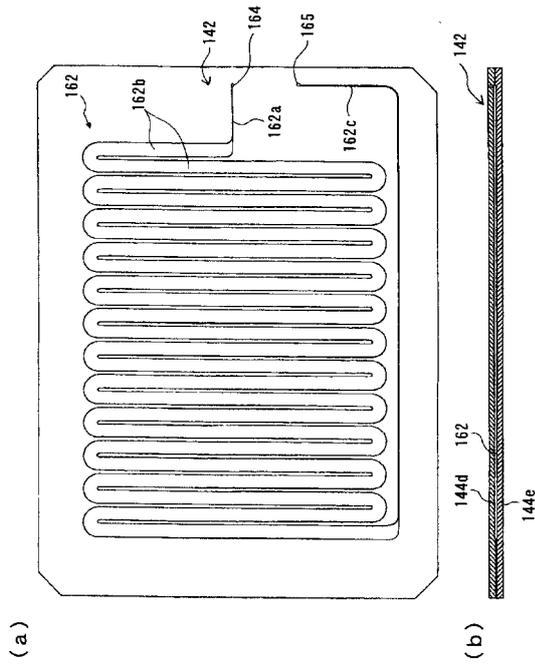
【図 11】



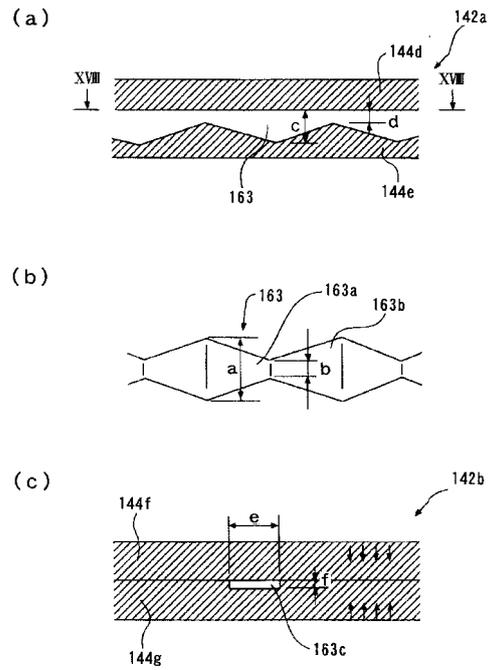
【図 12】



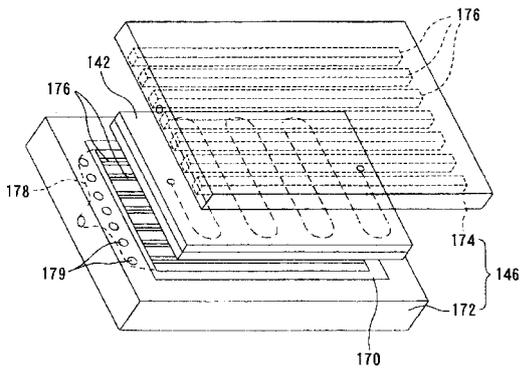
【 図 1 3 】



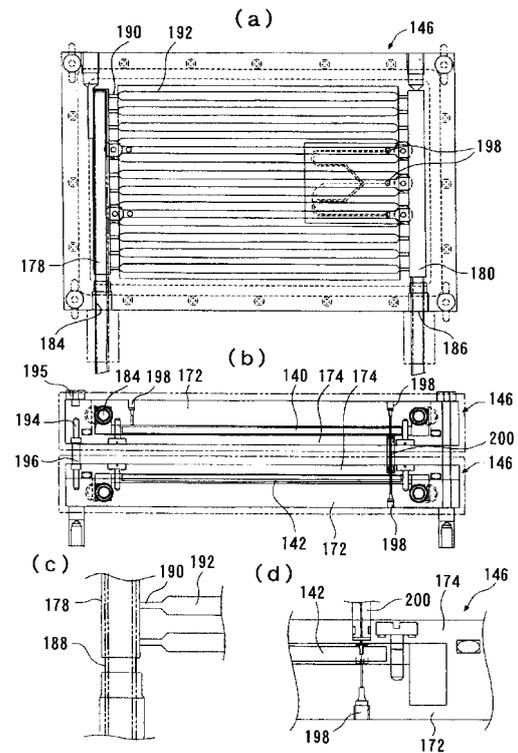
【 図 1 4 】



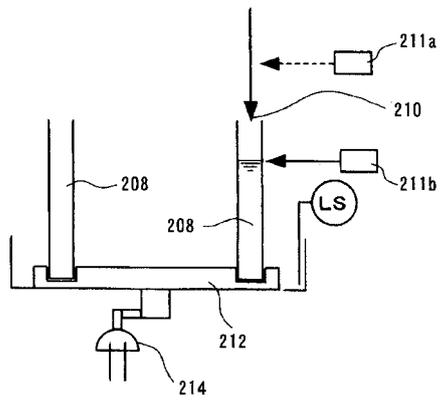
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】

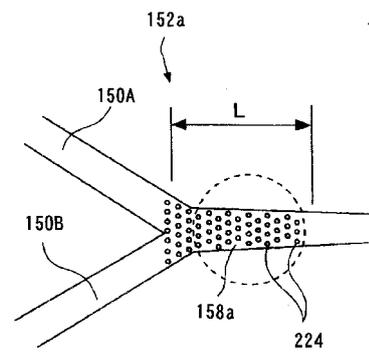


【 図 17 】

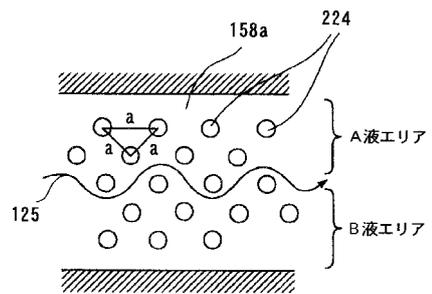


【 図 18 】

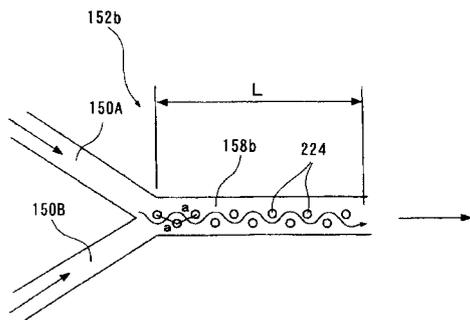
(a)



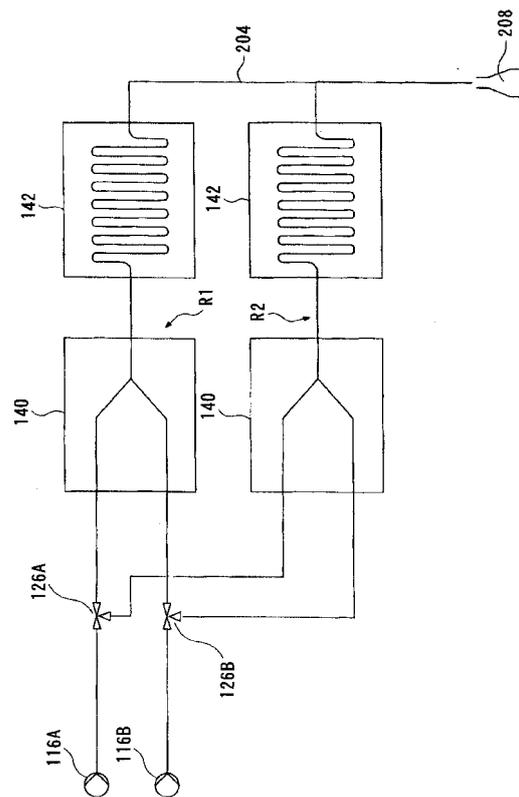
(b)



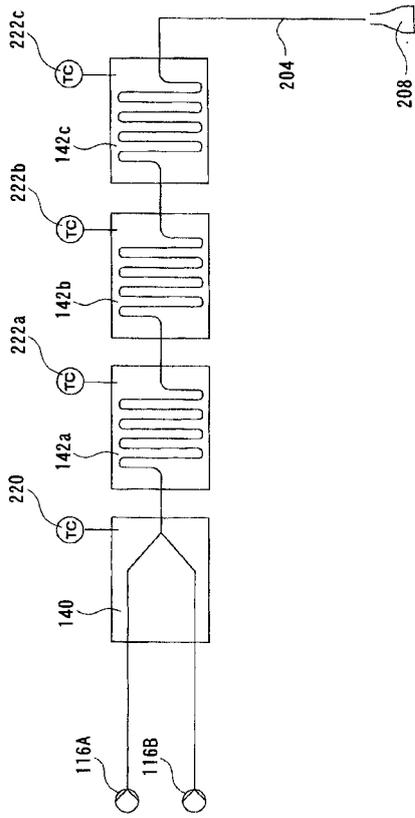
【 図 19 】



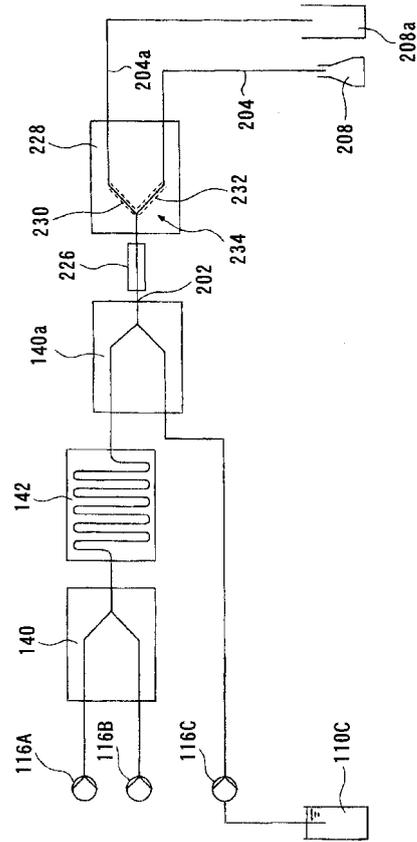
【 図 20 】



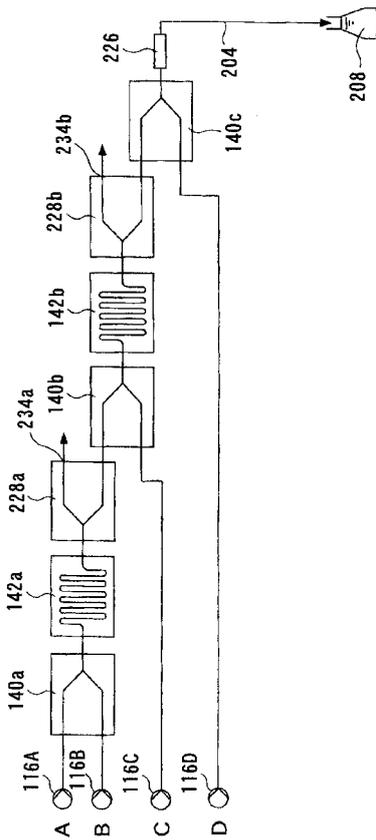
【 図 2 1 】



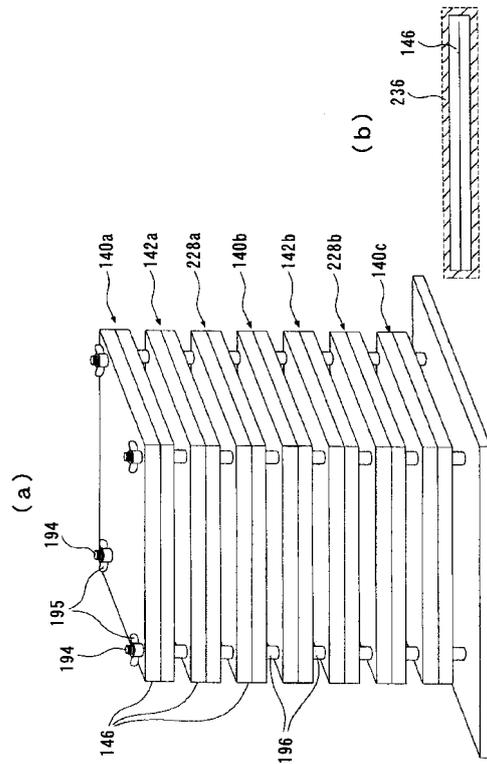
【 図 2 2 】



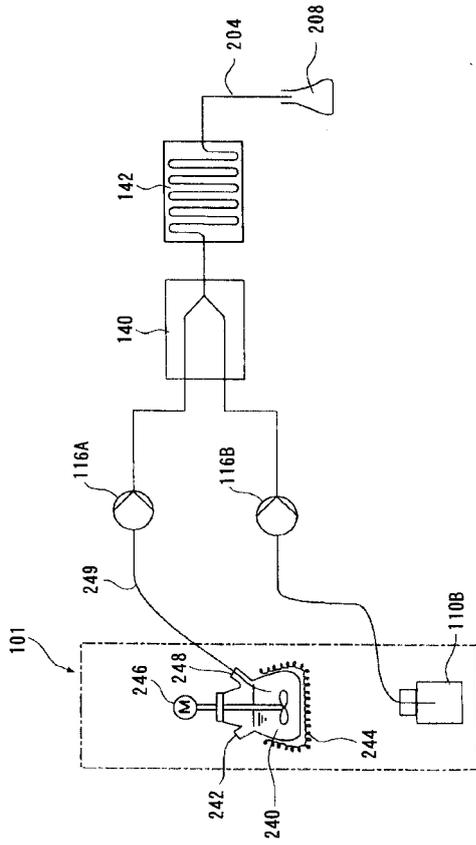
【 図 2 3 】



【 図 2 4 】



【 図 2 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G068 AA02 AB11 AC20 AD24 AE01 AE10 AF36
4G075 AA13 AA39 BA10 BB05 BD15 DA02 EB23 EC30 EE12 FA05
FA12