

(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
2014 年 12 月 24 日(24.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/203764 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01) G01N 27/403 (2006.01)
G01N 27/401 (2006.01) G01N 27/414 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065293
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 10 日(10.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-130735 2013 年 6 月 21 日(21.06.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 矢野 昭彦(YANO, Akihiko); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 誠真 I P 特許業務法人(SEISHIN IP PATENT FIRM, P.C.); 〒1060032 東京都港区六本木 3 丁目 1 6 番 1 3 号アンバサダー六本木 1 0 0 3 号 Tokyo (JP).

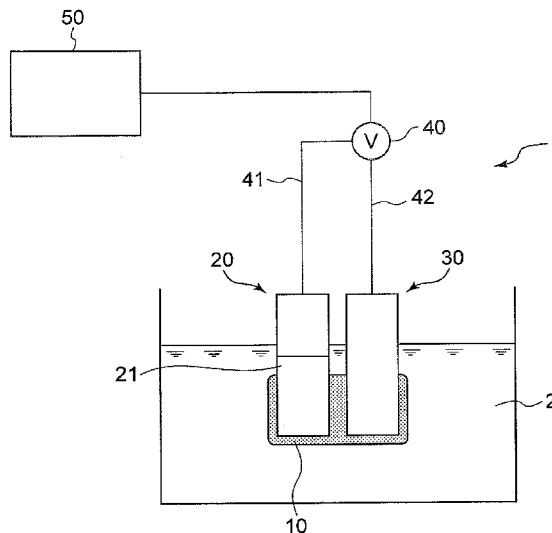
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OIL DEGRADATION SENSOR AND OIL DEGRADATION DETECTION METHOD

(54) 発明の名称: オイル劣化センサ及びオイル劣化検出方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an oil degradation sensor that is capable of measuring oil as is without carrying out dissolution, dilution, or the like, on the oil and is capable of detecting the degradation of the oil itself. An oil degradation sensor (1) is provided with an ionic liquid film (10) that includes ionic liquid and is capable of at least partially coming into contact with oil (2) during the detection of the degradation of the oil (2), a sensing electrode (20) having a sensing part (21) that is at least partially surrounded by the ionic liquid film (10) and is configured so as to be sensitive to the movement of a polar substance from the oil (2) to the ionic liquid film (10), a reference electrode (30) that is in electrical communication with the ionic liquid film (10), and a potentiometer (40) for measuring the potential difference between the sensing electrode (20) and the reference electrode (30).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/203764 A1



溶解、希釈等の操作を加えずにオイルをそのまま測定対象とすることができ、オイルそのものの劣化を検出することができるオイル劣化センサを提供することを目的とし、オイル劣化センサ１は、イオン液体を含み、オイル２の劣化検出時に少なくとも部分的にオイル２に接触可能であるイオン液体膜１０と、イオン液体膜１０によって少なくとも一部が覆われ、オイル２からイオン液体膜１０への極性物質の移動に感応するように構成された感応部２１を有する感応電極２０と、イオン液体膜１０に電氣的に連通される比較電極３０と、感応電極２０と比較電極３０との間の電位差を測定するための電位差計４０とを備える。

明 細 書

発明の名称： オイル劣化センサ及びオイル劣化検出方法

技術分野

[0001] 本発明は、オイル劣化センサ及びオイル劣化検出方法に係り、具体的には産業界で用いられる種々のオイル（例えば、エンジン油、タービン油、油圧作動油、各種潤滑油等）の劣化を検出するためのセンサ及び方法に関する。

背景技術

[0002] 潤滑油等のオイルの劣化を検出する方法としては、従来から、J I S K 2 5 0 1 : 2 0 0 3「石油製品及び潤滑油－中和価試験方法」に記載の方法が知られている。

これは、トルエン、２－プロパノールおよび水からなる混合溶剤に試料油を溶かし、pHをモニターしながら塩酸標準２－プロパノール液または水酸化カリウム標準２－プロパノール液で滴定を行うことにより、オイルの劣化の指標とされて一般に用いられる全酸価を求めるものである（非特許文献１を参照）。

全酸価とは、試料油１g中に含まれる酸性成分の全量、すなわち添加剤中の酸性物質、使用中に生成した有機酸などすべてを合せた量を中和するのに要する水酸化カリウムの量であり、一般にオイルが劣化するにしたがって、全酸価は増加するのが通常である。

[0003] しかし、このように、試料油の全酸価を測定する方法では、機器から採取した試料油を前記混合溶剤に溶かしたものを測定対象とする必要があるため、溶剤で希釈する前のオイルそのものについては直接測定することはできず、また、オイル劣化の継続的な変化を検出することはできない。

[0004] 一方、水溶液のpHを測定する装置として、pH電極としてのガラス電極と、参照電極とを備えるpH電極センサが知られている（特許文献１を参照）。

このようなpH電極センサは、試料溶液に浸漬して使用する。ガラス電極

のガラス膜が試料溶液と接触すると、ガラス膜の表面が試料溶液の pH に応じた電位差を発生する。この際、一定の基準電位を提示しうる参照電極を用いてこの電位差を測定することで、試料溶液の pH を得ることができる。

[0005] また、特許文献 2 に示すように、油流路に互いに並行して設置された 2 枚の極板と、前記 2 枚の極板間に交流電圧を印加したときに流れる電流を計測する電流計と、前記 2 枚の極板に交流電圧を印加したときの該極板間の電圧を計測する電圧計と、前記電流計および前記電圧計による計測結果に基づいて前記油の導電率および誘電率を求め、該導電率および該誘電率に基づき該油の劣化を判断する手法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特許第 4 7 3 3 5 8 8 号公報

特許文献 2：特開 2 0 0 9 - 2 6 9 3 号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献 1：財団法人日本規格協会、J I S K 2 5 0 1 : 2 0 0 3 「石油製品及び潤滑油－中和価試験方法」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献 1 に記載の pH 電極センサを使用すれば、pH 電極センサを水溶液に浸漬した状態で水溶液の pH を直接、かつ継続的に測定することが可能である。しかし、試料が非極性であるオイルである場合、pH 電極センサを直接オイルに浸漬しても、pH 電極のガラス電極とオイルとの親和性が乏しいため、一般的な pH 電極センサをそのままオイルの劣化検出に適用することはできない。

[0009] また、特許文献 2 に記載の手法では、油中のコンタミ混入に伴う電気特性の変化について、導電率および誘電率の観点から捉え、導電率および誘電率に基づき油の劣化を判断するものであり、油の全酸価の変化を直接測定する

のではなく、全酸価の変化に伴う油そのものの劣化を判断できない。

[0010] このような実情に鑑み、本発明の少なくともいくつかの実施形態は、溶解、希釈等の操作が加えられていないオイルをそのまま測定対象とする場合であっても、オイルそのものの劣化を直接的に検出することが可能であるオイル劣化センサを提供することを目的とする。また、本発明の少なくともいくつかの実施形態は、そのようなオイル劣化センサを用いたオイル劣化検出方法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

[0011] 本発明の少なくとも一実施形態に係るオイル劣化センサは、オイルの劣化により生じる極性物質を検知して前記オイルの劣化を検出するオイル劣化センサであって、

イオン液体を含み、前記オイルの劣化検出時に少なくとも部分的に前記オイルに接触可能であるイオン液体膜と、

前記イオン液体膜によって少なくとも一部が覆われ、前記オイルから前記イオン液体膜への前記極性物質の移動に感応するように構成された感応部を有する感応電極と、

前記イオン液体膜に電氣的に連通される比較電極と、

前記感応電極と前記比較電極との間の電位差を測定するための電位差計とを備える。

[0012] 本発明者は、鋭意検討の結果、非極性液体にイオン液体膜が浸漬された状態において、イオン液体膜によって少なくとも一部が覆われた感応部を有する感応電極と、イオン液体膜に電氣的に連通する比較電極との間には、イオン液体膜内に存在する極性物質の量に応じた電位差が発生することを見出した。これは、非極性液体と感応電極の感応部との間に極性であるイオン液体膜が介在することで、非極性液体からイオン液体膜への極性物質の移動に感応部が感応できるようになったためだと考えられる。非極性液体からイオン液体膜への極性物質の移動は非極性液体とイオン液体との平衡関係によって記述可能であるから、感応電極と比較電極との間に発生する電位差は非極性

液体内における極性物質の量の指標である。よって、感応電極と比較電極との間に発生する電位差から、非極性液体内における極性物質を検出することができる。

上記オイル劣化センサは、かかる本発明者による知見に基づくものである。すなわち、測定対象のオイルにイオン液体膜が接触可能であるため、上記オイル劣化センサをオイルに浸漬すると、オイルの劣化に起因してオイル内に生じた極性物質がオイルとイオン液体膜との間の界面を介してイオン液体膜内に移動する。そして、このイオン液体膜によって感応電極の感応部の少なくとも一部が覆われ、且つ、イオン液体膜に比較電極が電氣的に連通されているため、感応電極と比較電極との間には、イオン液体膜内に存在する極性物質の量に応じた電位差が発生する。この電位差を電位差計で測定することで、該電位差からオイルの劣化度を検出することができる。

また、上記オイル劣化センサの測定原理は、上述したように、測定対象液体が非極性であっても成立し得るから、上記オイル劣化センサは、溶解、希釈等の操作が加えられていないオイルをそのまま測定対象とする場合であっても使用可能である。

[0013] いくつかの実施形態では、前記感応部は、前記オイルから前記イオン液体膜への前記極性物質の移動に伴う前記イオン液体膜内における水素イオン濃度の変化に感応するように構成されていてもよい。

この場合、オイル劣化センサのオイルへの浸漬時、感応電極の感応部が水素イオン濃度の変化に感応し、オイルの劣化に伴い生成する有機酸等の酸性物質の濃度に応じた電位差が感応電極と基準電極との間に発生する。よって、この電位差を電位差計で測定することにより、オイルの劣化を検出することができる。

[0014] いくつかの実施形態では、前記感応電極がガラス電極又はイオン感応性電界効果トランジスタ（ＩＳＦＥＴ）電極であってもよい。

[0015] いくつかの実施形態では、前記比較電極は、前記電位差が前記感応電極との間に形成される基準電極部と、前記基準電極部の少なくとも一部が浸漬さ

れる内部液と、前記内部液と前記イオン液体膜との間に設けられる液絡部を有していてもよい。

[0016] いくつかの実施形態では、前記イオン液体膜は、前記感応部と前記液絡部の両方を少なくとも部分的に覆うように配置されていてもよい。

イオン液体膜が感応部と液絡部の両方が少なくとも部分的に覆うことにより、感応電極と比較電極との直接的な電氣的連通状態をイオン液体膜によって形成できる。

[0017] いくつかの実施形態では、上記オイル劣化センサは、前記イオン液体膜と前記オイルとの間に設けられ、前記イオン液体膜を部分的に覆う保護部をさらに備え、

前記イオン液体膜は、前記保護部によって覆われていない領域の少なくとも一部が前記オイルと接触するように構成されていてもよい。

オイル劣化センサが浸漬される試料オイルが攪拌状態にあると、感応電極等を覆うイオン液体膜の全部または一部が流去される場合がある。そこで、上述の実施形態のように、イオン液体膜を部分的に覆う保護部を設けるとともに、イオン液体膜の少なくとも一部を保護部で覆わずにオイルに接触させることで、オイル中の極性物質のイオン液体膜への移動を確保しつつ、イオン液体膜のオイルへの流出を低減することができる。

[0018] いくつかの実施形態では、前記感応部と前記液絡部とは、前記イオン液体膜を挟むように前記イオン液体膜の両側に配置され、

前記イオン液体膜の一部は、前記感応部及び前記液絡部には覆われずに前記オイルに接触可能であってもよい。

このように、イオン液体膜を感応部と液絡部とで挟むことで、イオン液体膜の両方の側面がオイルに接しないこととなるため、イオン液体膜のオイルへの流出を低減することができる。また、イオン液体膜の一部はオイルに接触可能であるため、オイル中の極性物質のイオン液体膜への移動を確保することができる。

[0019] いくつかの実施形態では、前記イオン液体膜の40℃での動粘度が12 m

m^2/s 以上であってもよい。

イオン液体膜の粘度を増加させることにより、イオン液体膜のオイルへの流出を低減させることができる。

[0020] いくつかの実施形態では、前記イオン液体膜が、増ちょう剤を含んでもよい。

イオン液体膜が増ちょう剤を含むことで、イオン液体膜の粘度を増加させることができ、これによりイオン液体膜のオイルへの流出を低減させることができる。

なお、イオン液体膜に対する増ちょう剤の含有量 $C (= x / y)$ 。ただし、 x は増ちょう剤の添加量であり、 y はイオン液体膜全体としての質量である。 $)$ は、 $1 \sim 50$ 質量%であってもよい。

[0021] 本発明の少なくとも一実施形態に係るオイル劣化検出方法は、イオン液体を含むイオン液体膜と、前記イオン液体膜によって少なくとも一部が覆われた感応部を有する感応電極と、前記イオン液体膜に電氣的に連通される比較電極とを備えるオイル劣化センサを用いて、オイルの劣化により生じる極性物質を検知して前記オイルの劣化を検出するオイル劣化検出方法であって、

前記オイルに前記イオン液体膜が少なくとも部分的に接触し、前記オイルから前記イオン液体膜への前記極性物質の移動に感応するように、前記オイル劣化センサを前記オイルに浸漬する浸漬ステップと、

前記オイル劣化センサを前記オイルに浸漬した状態で、前記感応電極と前記比較電極との間の電位差を計測する計測ステップと、

前記電位差に基づいて、前記オイルの劣化を検出する劣化検出ステップとを備える。

[0022] 上記オイル劣化検出方法によれば、オイル劣化センサの感応電極の少なくとも一部がイオン液体膜で覆われているので、該オイル劣化センサを測定対象のオイルに浸漬したときに、オイルの劣化に起因してオイル内に生じた極性物質がイオン液体膜へ移動することが可能となる。そのため、溶解、希釈等の操作が加えられていないオイルそのものを測定対象とする場合であって

も、オイルからイオン液体膜への極性物質の移動に伴って感応電極と比較電極の間に生じる電位差を電位差計で測定すれば、該電位差からオイルそのものの劣化を検出することが可能である。

発明の効果

[0023] 本発明のオイル劣化センサによれば、測定対象のオイルにイオン液体膜が接触可能であり、オイル中で生成した極性物質がイオン液体膜内に移動可能であるため、溶解、希釈等の操作を加えずにオイルをそのまま測定対象とすることができる。また、感応電極の感応部は、オイルの劣化により生成した極性物質の移動に感応するように構成されているので、オイルそのものの劣化を検出することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]一実施形態に係るオイル劣化センサの全体構成の概略を示す図である。
[図2]一実施形態に係るオイル劣化センサの感応電極と比較電極との電位差とオイルの全酸価との関係を示すグラフである。
[図3]一実施形態に係る、ガラス電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。
[図4]一実施形態に係る、ガラス電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。
[図5]一実施形態に係る、ガラス電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。
[図6]一実施形態に係る、I S F E T電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。
[図7]一実施形態に係る、I S F E T電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。
[図8]一実施形態に係る、I S F E T電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。
[図9]一実施形態に係る、I S F E T電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。

[図10]一実施形態に係る、I S F E T電極の構成の概略を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、添付図面に従って本発明の実施形態について説明する。ただし、この実施形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は、特定の記載がない限り本発明の範囲をこれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。

[0026] 図1は、一実施形態に係るオイル劣化センサの全体構成の概略を示す図である。図2は、オイル劣化センサの感応電極と比較電極との電位差とオイルの全酸価との関係を示すグラフである。

[0027] 図1に示すように、オイル劣化センサ1は、感応部21を有する感応電極20と、比較電極30と、感応電極20と比較電極30との間の電位差を検出可能な電位差計40を備える。

[0028] オイル劣化センサ1の測定原理は、非極性液体にイオン液体膜が浸漬された状態において、イオン液体膜によって少なくとも一部が覆われた感応部を有する感応電極と、イオン液体膜に電氣的に連通する比較電極との間には、イオン液体膜内に存在する極性物質の量に応じた電位差が発生するという本発明者の知見に基づくものである。

この測定原理を実現するために、実施形態にかかるオイル劣化センサ1は、オイル2の劣化検出時に少なくとも部分的にオイル2に接触可能なイオン液体膜10を備える。そして、イオン液体膜10は、感応電極20の感応部21の少なくとも一部を覆うように設ける。一方、比較電極30は、イオン液体膜10に電氣的に連通させる。

[0029] 上記構成のオイル劣化センサ1によれば、測定対象のオイル2にイオン液体膜10が接触可能であるため、オイル劣化センサ1をオイル2に浸漬すると、オイル2の劣化に起因してオイル2内に生じた極性物質がオイル2とイオン液体膜10との間の界面を介してイオン液体膜10内に移動する。そして、このイオン液体膜10によって感応電極20の感応部21の少なくとも一部が覆われ、且つ、イオン液体膜10に比較電極30が電氣的に連通され

ているため、感応電極 20 と比較電極 30 との間には、イオン液体膜 10 内に存在する極性物質の量に応じた電位差が発生する。この電位差を電位差計 40 で測定することで、該電位差からオイル 2 の劣化度を検出することができる。

オイル劣化センサ 1 の上記測定原理は、測定対象液体が非極性であっても成立し得るから、オイル劣化センサ 1 は、溶解、希釈等の操作が加えられていないオイル 2 をそのまま測定対象とする場合であっても使用可能である。

[0030] 幾つかの実施形態では、感応電極 20 の感応部 21 は、オイル 2 の劣化によりオイル 2 中に生成する極性物質のイオン液体膜 10 への移動に感応するように構成される。なお、オイル 2 の劣化によりオイル 2 中に生成する極性物質としては、例えば、カルボン酸等の有機酸や硫酸を挙げることができる。

感応電極 20 の具体的構成については、図 3～図 9 を参照しながら後で詳述する。

[0031] 比較電極 30 は、感応電極 20 の感応部 21 を覆うイオン液体膜 10 に電氣的に連通される。

幾つかの実施形態では、比較電極 30 は、図 1 に示すように、感応電極 20 の感応部 21 を覆うイオン液体膜 10 に直接接触することにより、イオン液体膜 10 と電氣的に連通される。他の実施形態では、比較電極 30 は、例えば、塩化カリウム水溶液や塩化ナトリウム水溶液等の電解質溶液や、導電性金属や導電性樹脂等の導電体で構成される固体を介して、感応電極 20 の感応部 21 を覆うイオン液体膜 10 に電氣的に連通される。

比較電極 30 の具体的構成については、図 3～図 9 を参照しながら後で詳述する。

[0032] 電位差計 40 は、感応電極 20 と比較電極 30 との間の電位差を測定可能な構成であれば特に限定されず、例えば、図 1 に示すように、導線 41 を介して感応電極 20 に一方の端子が接続され、導線 42 を介して比較電極 30 に他方の端子が接続された電圧計を用いることができる。

[0033] 幾つかの実施形態では、オイル劣化センサ 1 は、電位差計 40 によって得られた電位差に基づいて測定対象のオイル 2 の劣化度を判定するための劣化判定部 50 を備える。

劣化判定部 50 は、感応電極 20 と比較電極 30 との電位差とオイル劣化度との相関関係が記憶された記憶部を有しており、該相関関係に電位差計 40 による測定値を当てはめることで、オイル 2 の劣化度を判定するように構成されていてもよい。この場合、記憶部に記憶される前記相関関係は、劣化度が既知である試料オイルを用いて予め取得されたものであってもよい。例えば、試料オイルを用いて感応電極 20 と比較電極 30 との電位差とオイルの全酸価との関係（例えば図 2 に示す校正曲線 100）を予め取得し、劣化判定部 50 の記憶部に記憶しておけば、劣化判定部 50 は、電位差計 40 の測定値を前記関係に当てはめてオイル 2 の全酸価を推定することでオイル 2 の劣化度を判定可能である。なお、劣化判定部 50 は、オイル 2 の劣化度の判定結果を出力するための不図示の出力部を有していてもよい。

[0034] 幾つかの実施形態では、イオン液体膜 10 に含まれるイオン液体は、オイルの劣化検出を行う環境下において液体で存在する塩である。例えば、イオン液体膜 10 のイオン液体は、オイルの劣化検出が行われる温度を t_0 [°C] としたとき、 $t_0 - 20 \leq t \leq t_0 + 100$ の温度範囲内で液体として存在するイオン液体であってもよい。

[0035] また、イオン液体膜 10 のイオン液体は、非油溶性であってもよい。一実施形態では、イオン液体は、測定対象であるオイル 2 に対して実質的に溶解しない性質を有する。

[0036] イオン液体の塩は、様々なカチオンとアニオンの組み合わせにより構成することができる。

イオン液体の塩を構成するカチオンとしては、例えば、イミダゾリウム系イオン、ピリジニウム系イオン、ピラゾリウム系イオン、ピペリジニウム系イオン、ピロリジニウム系イオン、モルホリン系イオン、ピロール系イオン、ホスホニウム系イオン、第四級アンモニウムイオン、スルホニウム系イオ

ン、及びイソオキサゾリウム系イオン等からなる群から選択される少なくとも1つが挙げられる。

一方、イオン液体の塩を構成するアニオンとしては、例えば、フォスフィネート系イオン、イミド系イオン、カルボン酸イオン、フォスフェート系イオン、ボレート系イオン、チオシアネート系イオン、及びチオサリシレート系イオン等からなる群から選択される少なくとも1つが挙げられる。

[0037] イオン液体の塩（カチオン／アニオン）の具体例としては、例えば、
Trihexyl-tetradecyl-phosphonium/bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)phosphinate、
1-ethyl-3-methyl-imidazolium/bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide、
1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium/bis(trifluoromethylsulfonyl)imide、
Tetrabutyl-ammonium/bis(trifluoromethylsulfonyl)imide、
Trihexyl-tetradecyl-phosphonium/decanoate、
1-butyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-imidazolium/
hexafluorophosphate、
1-methyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-imidazolium
/hexafluorophosphate、
1-ethyl-3-methyl-imidazolium/hexafluorophosphate、
1-butyl-3-methyl-imidazolium/hexafluorophosphate、
1-hexyl-4-methyl-imidazolium/hexafluorophosphate、
1-butyl-4-methyl-pyridinium/hexafluorophosphate、
1-methyl-3-octyl-imidazolium/hexafluorophosphate、
Trihexyl-tetradecyl-phosphonium/hexafluorophosphate、
Tetrabutyl-ammonium/nonafluoro-butanesulfonate、
Tetrabutyl-ammonium/heptadecafluoro-octanesulfonate、
Tetrabutyl-phosphonium/tetrafluoroborate、
Tetrahexyl-ammonium/tetrafluoroborate、
Tetrapentyl-ammonium/thiocyanate、

Trioctylmethylammonium/thiosalicylate、又は

1-hexyl-3-methyl-imidazolium/trifluoromethansulfonate等が挙げられる。

[0038] 一実施形態では、イオン液体膜10の40℃での動粘度は $12\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。この場合、攪拌状態にあるオイル2を測定対象とする場合であっても、感応電極20の少なくとも一部を覆うイオン液体膜10を電極表面に保持しやすくなる。

[0039] イオン液体膜10は、増ちょう剤を含有していてもよい。

イオン液体膜10が増ちょう剤を含有する場合、該イオン液体膜10がグリース状態又はこれに準ずる状態となり、イオン液体膜10の粘度が増大する。よって、攪拌状態にあるオイル2を測定対象とする場合であっても、イオン液体膜10を電極表面に保持しやすくなる。

[0040] 増ちょう剤としては、例えば、カルシウム石鹼、リチウム石鹼等の石鹼類の他、ウレア系増ちょう剤、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、メラミンシアヌレート（MCA）に代表される有機系増ちょう剤、又は、銅及び銀などの金属、酸化亜鉛及び酸化チタンなどの金属酸化物、窒化ホウ素など窒化物、カーボンブラック等の無機の微粉末を用いることができる。

なお、イオン液体膜に対する増ちょう剤の含有量 $C (=x/y)$ 。ただし、 x は増ちょう剤の添加量であり、 y はイオン液体膜全体としての質量である。）は、1～50質量%であってもよく、3～30質量%であってもよい。

[0041] また、イオン液体膜10は、増ちょう剤に替えて又は増ちょう剤に加えて、無機物又は有機物によって構成される微粉末を含有していてもよい。

イオン液体膜10が無機物又は有機物の微粉末を含有する場合、イオン液体膜10を半固体状となり、イオン液体膜10の粘度が増大する。よって、攪拌状態にあるオイル2を測定対象とする場合であっても、イオン液体膜10を電極表面に保持しやすくなる。

[0042] 無機物又は有機物からなる微粉末としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタンなどの金属酸化物、アルミナ、窒化ケイ素などのセラミックス、窒化ホウ素などの窒化物、PTFEなどのふっ素樹脂を用いることができる。

[0043] 続いて、図3～10を参照しながら、オイル劣化センサ1の具体的構成について説明する。

図3～図5は、実施形態に係る、ガラス電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。図6～図9は、I S F E T電極を用いたオイル劣化センサを示す概略断面図である。図10は、いくつかの実施形態におけるI S F E T電極の構成の概略を示す図である。

[0044] 幾つかの実施形態では、感応電極20の感応部21は、オイル2から前記イオン液体膜10への前記極性物質の移動に伴うイオン液体膜10内における水素イオン濃度の変化に感応するように構成される。なお、このような構成の感応部21として、例えば、図3～図5に示すガラス電極20Aのガラス薄膜21Aや、図6～図9に示すI S F E T電極20Bのイオン感応膜21Bを挙げることができる。

[0045] 図3～図5に示す例示的な実施形態では、感応電極20は、ガラス薄膜21Aを感応部21として有するガラス電極20Aである。この場合、感応部21としてのガラス薄膜21Aは、オイル2から前記イオン液体膜10への前記極性物質の移動に伴うイオン液体膜10内における水素イオン濃度の変化に感応し、感応電極20と比較電極30との間に前記水素イオン濃度に応じた電位差が形成される。

また、図3～図5に示す例示的な実施形態では、感応電極20としてのガラス電極20Aは、絶縁性のガラス電極支持管22Aと、ガラス電極支持管22Aの先端部に設けられて水素イオン濃度の変化に応答するガラス薄膜21Aと、ガラス電極支持管22A内に充填されたガラス電極内部液23Aと、ガラス電極内部液23Aに浸漬されるようにガラス電極支持管22A内に設けられた内部電極24Aとを備える。内部電極23としては、例えば、銀・塩化銀電極が用いられる。ガラス電極内部液24としては、例えば、pHが7程度で一定の、塩化カリウムを含む緩衝溶液が用いることができる。

なお、図3～図5に示す例示的な実施形態では、比較電極30は、感応電極20としてのガラス電極20Aの外周側に設けられる。具体的には、ガラ

ス電極 20A のガラス電極支持管 22A を取り囲むように、比較電極 30 の環状の比較電極支持管 31 が設けられる。他の実施形態では、比較電極 30 は、感応電極 20 としてのガラス電極 20A の内周側に設けてもよい。例えば、比較電極 30 の比較電極支持管 31 を取り囲むように、ガラス電極 20A の環状のガラス電極支持管 22A が設けられてもよい。

[0046] 図 6～図 9 に示す例示的な実施形態では、感応電極 20 は、イオン感応膜 (ISM) 21B (図 10 を参照) を感応部 21 として有するイオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET) 電極 20B である。この場合、感応部 21 としてのイオン感応膜 21B は、オイル 2 から前記イオン液体膜 10 への前記極性物質の移動に伴うイオン液体膜 10 内における水素イオン濃度の変化に感応し、後述するドレイン電流 I_d に影響を及ぼす。

いくつかの実施形態では、感応電極 20 としての ISFET 電極 20B は、図 10 に示すように、半導体基板 60 と、絶縁層 25 を介して半導体基板 60 上に設けられた感応部 21 としてのイオン感応膜 21B とを備える。半導体基板 60 は、P 型半導体部分 27 と、P 型半導体部分 27 上に設けられた一対の N 型半導体部分 26 (26S, 26D) とを含む。一対の N 型半導体部分 26 (26S, 26D) は、それぞれ、イオン感応型電界効果トランジスタのソース 26S とドレイン 26D に相当する。ソース 26S とドレイン 26D は、チャネル領域 28 を隔てて配置される。イオン感応膜 21B は、絶縁層 25B により半導体基板 60 から絶縁される。なお、上記構成の ISFET 電極 20B を感応電極 20 として用いたオイル劣化センサ 1 の場合、電位差計 40 は、導線 41 を介して ISFET 電極 20B のソース 26S に接続されるとともに、導線 42 を介して比較電極 30 に接続される。

なお、図 6 に示す例示的な実施形態では、比較電極 30 の比較電極支持管 31 の外周面上に、感応電極 20 としての ISFET 電極 20B が配置される。また、図 7～図 9 に示す例示的な実施形態では、比較電極支持管 31 に設けられた孔に、感応電極 20 としての ISFET 電極 20B が嵌め込まれている。

[0047] 一実施形態における I S F E T 電極 2 0 B を備えたオイル劣化センサ 1 の測定原理は、次のとおりである。

チャネル領域 2 8 を介してソース 2 6 S とドレイン 2 6 D との間を流れる電流（ドレイン電流 I_d ）は、ソース 2 6 S とドレイン 2 6 D との間の電圧 V_{ds} だけでなく、イオン液体膜 1 0 に接触するイオン感応膜 2 1 B の表面電位にも依存する。これは、イオン液体膜 1 0 内における水素イオン濃度に応じてイオン感応膜 2 1 B の表面電位が変化する結果、半導体基板 6 0 に実際に加わる実行ゲート電圧が変化するためである。そのため、ドレイン電流 I_d およびソースドレイン間電圧 V_{ds} を一定に維持した状態で電位差計 4 0 によって計測されるソース 2 6 S と比較電極 3 0 との間の電位差は、イオン液体膜 1 0 内における水素イオン濃度を示す指標として使用可能である。こうして、I S F E T 電極 2 0 B を備えたオイル劣化センサ 1 によって、電位差計 4 0 によって計測される感応電極 2 0 （I S F E T 電極 2 0 B）と比較電極 3 0 との間の電位差（具体的には、ソース 2 6 S と比較電極 3 0 との間の電位差）に基づいて、オイル 2 の劣化を検出することができる。

イオン感応膜 2 1 B は、水素イオンに感応するものであればよく、その材料としては、例えば Si_3N_4 、 Al_2O_3 又は Ta_2O_5 等を用いることができる。

[0048] 幾つかの実施形態では、図 3 ～図 9 に示すように、比較電極 3 0 は、比較電極支持管 3 1 と、比較電極支持管 3 1 の内部に設けられる基準電極部 3 2 と、基準電極部 3 2 を浸漬するために比較電極支持管 3 1 内に充填される内部液 3 3 と、内部液 3 3 と測定対象の試料との間に設けられる液絡部 3 4 とを有する。液絡部 3 4 は、内部液 3 3 とイオン液体膜 1 0 とが電氣的に接する部分である。

液絡部 3 4 は、比較電極 3 0 とイオン液体膜 1 0 とが電氣的に連通するように微細な穴を有するものであればよく、例えば、アルミナやジルコニアなどの多孔性材料を材料として用いることができる。

基準電極部 3 1 としては、測定対象の試料の水素イオン濃度にかかわらず

一定の電位を示す電極であればよく、例えば、銀・塩化銀電極が用いられる。

内部液 32 としては、例えば、塩化カリウム溶液が用いられる。

[0049] 幾つかの実施形態では、図 3～図 9 に示すように、イオン液体膜 10 は、感応電極 20 (20A, 20B) の感応部 21 (21A, 21B) と、比較電極 30 の液絡部 34 との両方を少なくとも部分的に覆うように配置される。

他の実施形態では、イオン液体膜 10 は、感応電極 20 (20A, 20B) の感応部 21 (21A, 21B) のみを少なくとも部分的に覆うように配置される。この場合、イオン液体膜 10 は、比較電極 30 の液絡部 34 は、例えば、塩化カリウム水溶液や塩化ナトリウム水溶液等の電解質溶液や、導電性金属や導電性樹脂等の導電体で構成される固体を介して、イオン液体膜 10 に電氣的に連通される。

[0050] 幾つかの実施形態では、図 4、図 7 及び図 8 に示すように、オイル劣化センサ 1 は、イオン液体膜 10 を部分的に覆う保護部 11 をさらに備える。保護部 11 は、イオン液体膜 10 とオイル 2 との間に設けられる。イオン液体膜 10 のうち保護部 11 に覆われていない領域の少なくとも一部がオイル 2 と接触する。

イオン液体膜 10 を覆う保護部 11 を設けることで、感応電極 20 (20A, 20B) の感応部 21 (21A, 21B) を覆うイオン液体膜 10 のオイル 2 への流出を低減することができる。また、イオン液体膜 10 のうち保護部 11 に覆われていない領域の一部がオイル 2 と接触するので、イオン液体膜 10 とオイル 2 との接触が確保される。

[0051] 保護部 11 の形状は特に限定されず、板状等、イオン液体 10 が覆う感応電極 20 の外側に配置することでイオン液体 10 が感応電極 20 を覆っている状態を維持することができるような形状であればよい。

保護部 11 の材料は、保護部 11 が接触するオイル 2 やイオン液体膜 10 に溶解しないものであればよく、多孔質材料等を使用することができる。

[0052] 図4に示す例示的な実施形態では、球状のガラス電極20Aおよびガラス電極支持管22Aの周囲に形成された比較電極30を覆うイオン液体10とオイル2の間に、ガラス電極20A及びガラス電極支持管22Aの一部を囲う形状の保護部11が設けられる。また、図7及び図8に示す例示的な実施形態では、平板状のイオン液体10とオイル2の間に、板状の保護部11が設けられる。

そして、図4及び図8に示す例示的な実施形態では、保護部11に設けられた少なくとも1つの開口13により、イオン液体膜10が保護部11に覆われない領域が形成される。図7に示す例示的な実施形態では、イオン液体膜10の端部12が保護部11によって覆われない構成とすることにより、イオン液体膜10が保護部11に覆われない領域が形成される。

[0053] 幾つかの実施形態では、図5及び図9に示すように、感応部21（21A，21B）と液絡部34とは、イオン液体膜を挟むようにイオン液体膜10の両側に配置される。イオン液体膜10の一部は、感応部21（21A，21B）及び液絡部34には覆われずにオイル2に接触可能である。

イオン液体膜10を感応部21（21A，21B）と液絡部34とで挟むことで、イオン液体膜10の両方の側面がオイル2に接しないこととなるため、イオン液体膜10のオイル2への流出を低減することができる。また、イオン液体膜10の一部は、感応部21（21A，21B）及び液絡部34には覆われずにオイル2に接触可能であるので、イオン液体膜10とオイル2との接触が確保される。

[0054] 図5に示す例示的な実施形態では、ガラス電極20Aのガラス薄膜21Aと、ガラス薄膜21Aを囲うように設けられた比較電極30の液絡部34の間にイオン液体膜10を形成しており、イオン液体膜10のうち、ガラス電極20Aの底部を覆う部分29は、ガラス薄膜21A及び液絡部34には覆われないため、オイル2に接触可能である。

図9に示す例示的な実施形態では、ISFET電極20Bのイオン感応膜21Bと、比較電極30の液絡部34とを対向させ、これらの間の空間にイ

オン液体膜 10 を形成している。また、イオン液体膜 10 の端面 14 は、イオン感応膜 21 B 及び液絡部 34 には覆われておらず、オイル 2 に接触可能である。

[0055] 次に、一実施形態に係るオイル劣化検出方法を説明する。すなわち、オイル劣化センサ 1 を用い、感応電極 20 と比較電極 30 との間の電位差を電位差計 40 により計測し、該電位差計 40 の計測結果に基づいてオイル 2 の劣化を検出する方法について説明する。

[0056] まず、測定対象のオイルについて測定を行う前に、酸性成分の含有量が既知である試料オイルを用いて、感応電極と比較電極との電位差とオイルの全酸価との関係（図 2 参照）を求める。

全酸価が異なる 5 種類の試料オイル（図 2 に示す試料オイル 1 ～試料オイル 5）のそれぞれについて、オイル劣化センサ 1 の感応電極 20 と基準電極 30 との間の電位差を電位差計 40 で計測する。具体的には、各試料オイルに対してイオン液体膜 10 が接触し、各試料オイルからイオン液体膜 10 への極性物質の移動に感応するように、上記オイル劣化センサ 1 を各試料オイルに浸漬した状態で、感応電極 20 と基準電極 30 との間の電位差を計測する。そして、横軸に全酸価（単位：mg KOH/g）、縦軸に各全酸価において計測した電位差（単位：V）の計測結果をプロットし、例えば図 2 に示すような感応電極と比較電極との電位差とオイルの全酸価との関係（校正曲線 100）を得る。この感応電極と比較電極との電位差とオイルの全酸価との関係（校正曲線 100）を、オイル劣化センサ 1 の劣化判定部 50 の記憶部に記憶させておく。

次に、測定対象のオイルに、イオン液体膜 10 が接触し、測定対象のオイルからイオン液体膜 10 への極性物質の移動に感応するように、上記オイル劣化センサ 1 を測定対象のオイルに浸漬する。そして、オイル劣化センサ 1 を測定対象のオイルに浸漬した状態で、感応電極 20 と比較電極 30 との間の電位差を計測する。劣化判定部 50 は、あらかじめ記憶した上記の感応電極と比較電極との電位差とオイルの全酸価との関係から、計測された電位差

に対応する全酸価を求め、この全酸価により測定対象のオイルの劣化を判定する。

実施例

[0057] 上述の実施形態に係るオイル劣化センサ 1 を作製し、オイルの劣化を検出する試験を行った。

[0058] ガラス薄膜を有するガラス電極と液絡部を有する比較電極を備え、ガラス電極と液絡部の間の電位差に対応する pH を示すように構成された pH 電極を用意した。ガラス電極のガラス薄膜と比較電極の液絡部を覆うようにイオン液体膜を形成することで、図 3 に示すオイル劣化センサを得た。この際、イオン液体膜は、1-methyl-3-octyl-imidazolium イオンをカチオンとし、塩素イオンをアニオンとするイオン液体を 98% の含有率で含むイオン液体を用いて成膜した。

実施例 1

[0059] 全塩基価 6.8 mg KOH/g、全酸価 1.8 mg KOH/g の未劣化のエンジン油に、上述のようにして得られたオイル劣化センサを浸漬した。この際、オイル劣化センサのイオン液体膜がエンジン油に接触するようにした。

浸漬開始前にはオイル劣化センサの pH 指示値は 5.7 であった。浸漬開始直後からオイル劣化センサによる pH 指示値は増加を続け、浸漬開始から約 4 分でオイル劣化センサによる pH 指示値が 7.0 でほぼ一定となった。

実施例 2

[0060] 全塩基価 1.1 mg KOH/g、全酸価 4.8 mg KOH/g の劣化したエンジン油に、上述のようにして得られたオイル劣化センサを浸漬した。この際、オイル劣化センサのイオン液体膜がエンジン油に接触するようにした。

浸漬開始前にはオイル劣化センサの pH 指示値は 5.9 であった。浸漬開始直後からオイル劣化センサによる pH 指示値は低下を続け、浸漬開始から約 4 分でオイル劣化センサによる pH 指示値が 5.0 でほぼ一定となった。

[0061] 上記実施例 1 及び 2 から、上記オイル劣化センサのオイルへの浸漬後に所定時間経過すると、オイルとイオン液体膜間の極性物質の移動が平衡状態となり、オイルの劣化状態に応じた電位差がガラス電極と比較電極の間に発生し、この電位差に対応した pH 指示値が得られることが分かった。このことから、溶解、希釈等の操作が加えられていない全酸価が未知のオイルに上記オイル劣化センサを浸漬し、前記平衡状態となったときの pH 値を読み取ることでオイルの全酸価を知ることができ、オイルの劣化を検出することが可能であることが確認された。

符号の説明

[0062]	1	オイル劣化センサ
	2	オイル
	1 0	イオン液体膜
	1 1	保護部
	1 2	端部
	1 3	開口
	1 4	端面
	1 5	液絡部と接しない部分
	2 0	感応電極
	2 0 A	ガラス電極
	2 0 B	I S F E T 電極
	2 1	感応部
	2 1 A	ガラス薄膜
	2 2 A	ガラス電極支持管
	2 3 A	ガラス電極内部液
	2 4 A	内部電極
	2 5 B	絶縁層
	2 6 S, 2 6 D	N 型半導体部分
	2 7 B	P 型半導体基板

2 8 B	チャネル領域
2 9 A	ガラス電極底部
3 0	比較電極
3 1	比較電極支持管
3 2	基準電極部
3 3	内部液
3 4	液絡部
4 0	電位差計
4 1, 4 2	導線
5 0	劣化判定部

請求の範囲

- [請求項1] オイルの劣化により生じる極性物質を検知して前記オイルの劣化を検出するオイル劣化センサであって、
- イオン液体を含み、前記オイルの劣化検出時に少なくとも部分的に前記オイルに接触可能であるイオン液体膜と、
- 前記イオン液体膜によって少なくとも一部が覆われ、前記オイルから前記イオン液体膜への前記極性物質の移動に感応するように構成された感応部を有する感応電極と、
- 前記イオン液体膜に電氣的に連通される比較電極と、
- 前記感応電極と前記比較電極との間の電位差を測定するための電位差計とを備えることを特徴とするオイル劣化センサ。
- [請求項2] 前記感応部は、前記オイルから前記イオン液体膜への前記極性物質の移動に伴う前記イオン液体膜内における水素イオン濃度の変化に感応するように構成されたことを特徴とする請求項1に記載のオイル劣化センサ。
- [請求項3] 前記感応電極がガラス電極又はイオン感応性電界効果トランジスタ（ＩＳＦＥＴ）電極であることを特徴とする請求項2に記載のオイル劣化センサ。
- [請求項4] 前記比較電極は、前記電位差が前記感応電極との間に形成される基準電極部と、前記基準電極部の少なくとも一部が浸漬される内部液と、前記内部液と前記イオン液体膜との間に設けられる液絡部を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のオイル劣化センサ。
- [請求項5] 前記イオン液体膜は、前記感応部と前記液絡部の両方を少なくとも部分的に覆うように配置されたことを特徴とする請求項4に記載のオイル劣化センサ。
- [請求項6] 前記イオン液体膜と前記オイルとの間に設けられ、前記イオン液体膜を部分的に覆う保護部をさらに備え、

前記イオン液体膜は、前記保護部によって覆われていない領域の少なくとも一部が前記オイルと接触するように構成された請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のオイル劣化センサ。

[請求項7] 前記感応部と前記液絡部とは、前記イオン液体膜を挟むように前記イオン液体膜の両側に配置され、

前記イオン液体膜の一部は、前記感応部及び前記液絡部には覆われずに前記オイルに接触可能であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のオイル劣化センサ。

[請求項8] 前記イオン液体膜の 40℃での動粘度が $12 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のオイル劣化センサ。

[請求項9] 前記イオン液体膜が、増ちょう剤を含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のオイル劣化センサ。

[請求項10] 前記イオン液体膜 100 質量%に対して、前記増ちょう剤の含有量が 1～50 質量%であることを特徴とする、請求項 9 に記載のオイル劣化センサ。

[請求項11] イオン液体を含むイオン液体膜と、前記イオン液体膜によって少なくとも一部が覆われた感応部を有する感応電極と、前記イオン液体膜に電氣的に連通される比較電極とを備えるオイル劣化センサを用いて、オイルの劣化により生じる極性物質を検知して前記オイルの劣化を検出するオイル劣化検出方法であって、

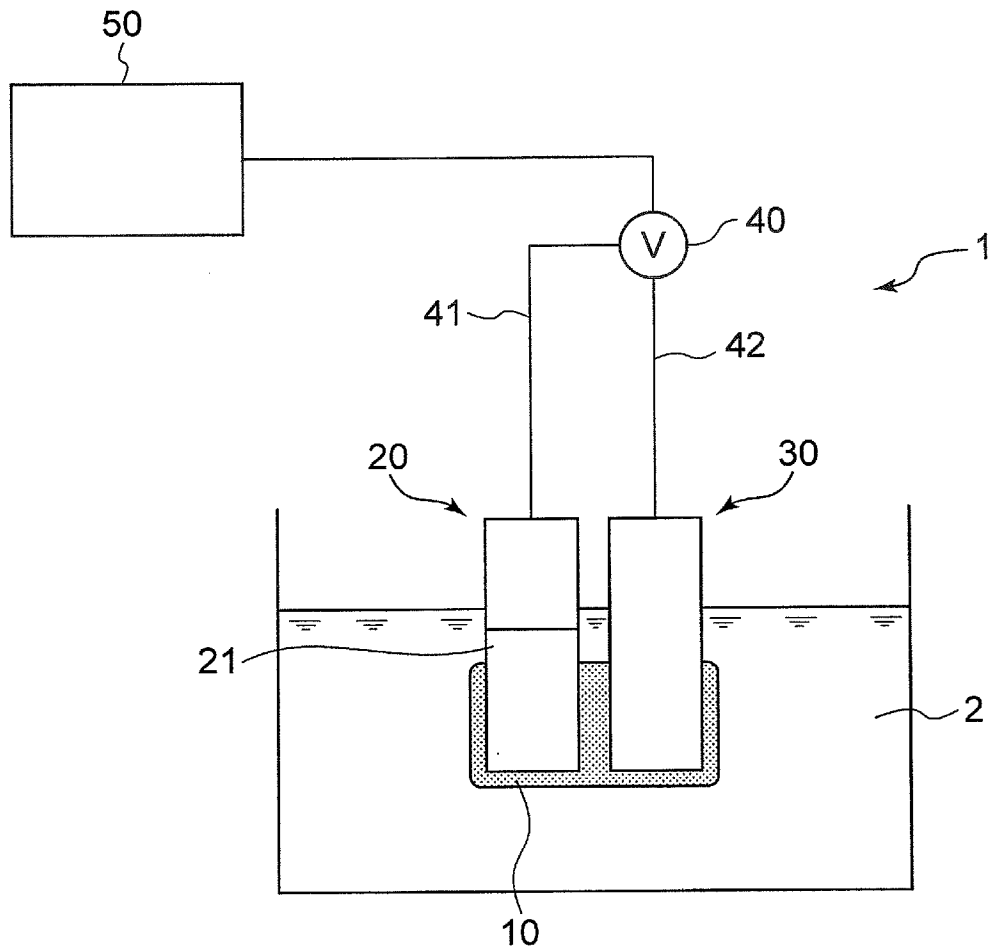
前記オイルに前記イオン液体膜が少なくとも部分的に接触し、前記オイルから前記イオン液体膜への前記極性物質の移動に感応するように、前記オイル劣化センサを前記オイルに浸漬する浸漬ステップと、

前記オイル劣化センサを前記オイルに浸漬した状態で、前記感応電極と前記比較電極との間の電位差を計測する計測ステップと、

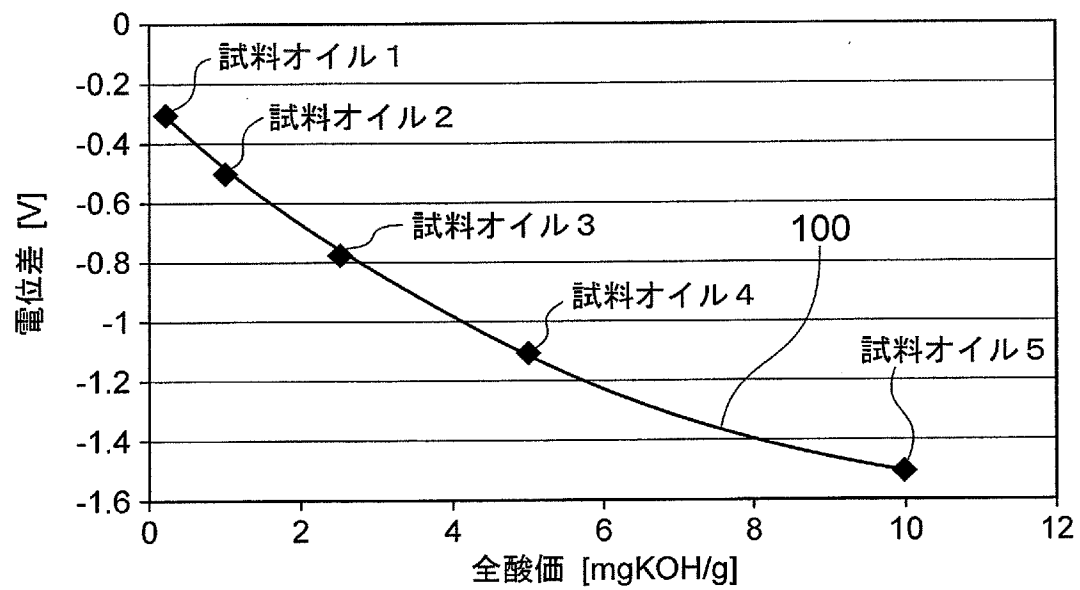
前記電位差に基づいて、前記オイルの劣化を検出する劣化検出ステップとを備えることを特徴とするオイル劣化検出方法。

Blank page received at IB

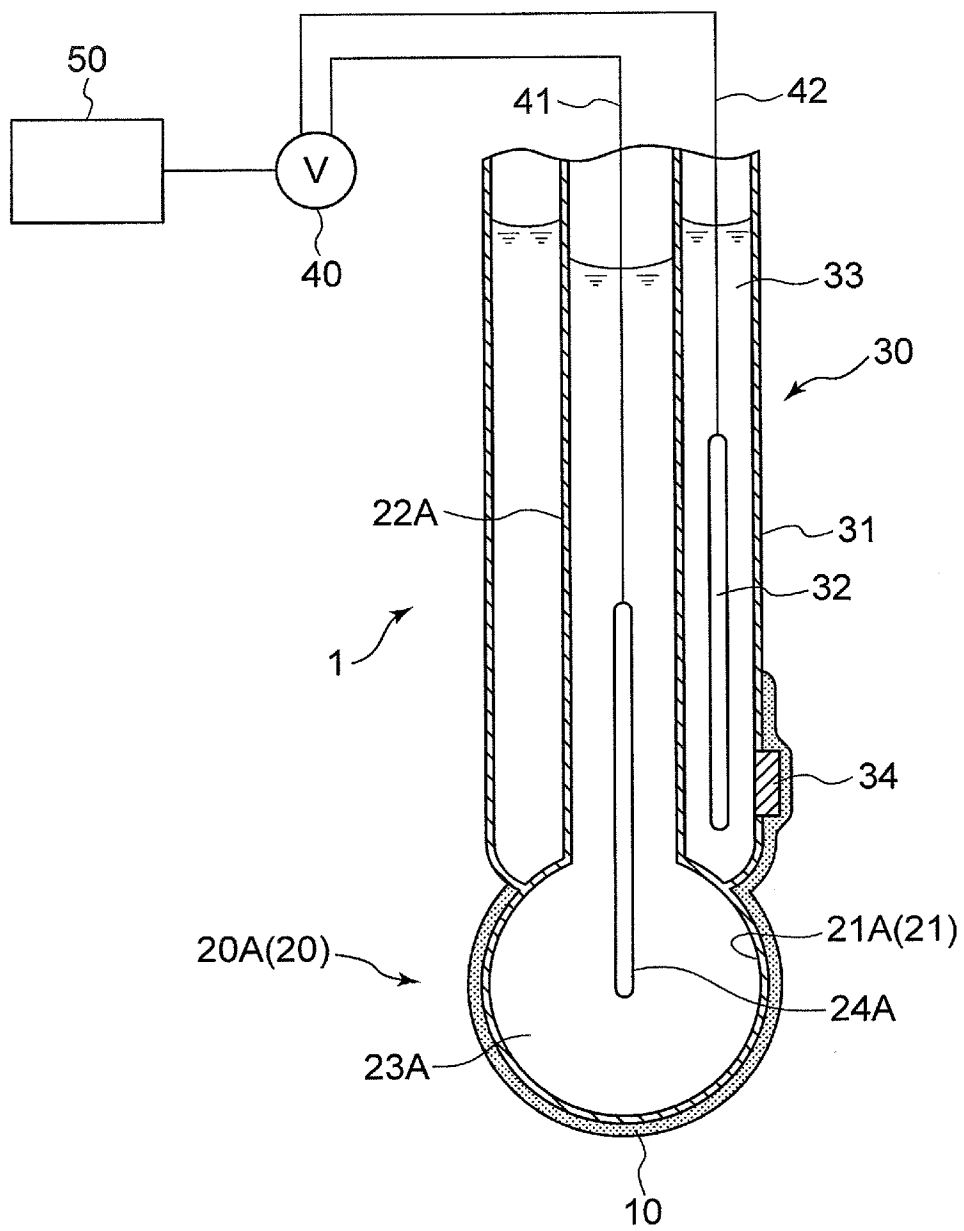
[図1]



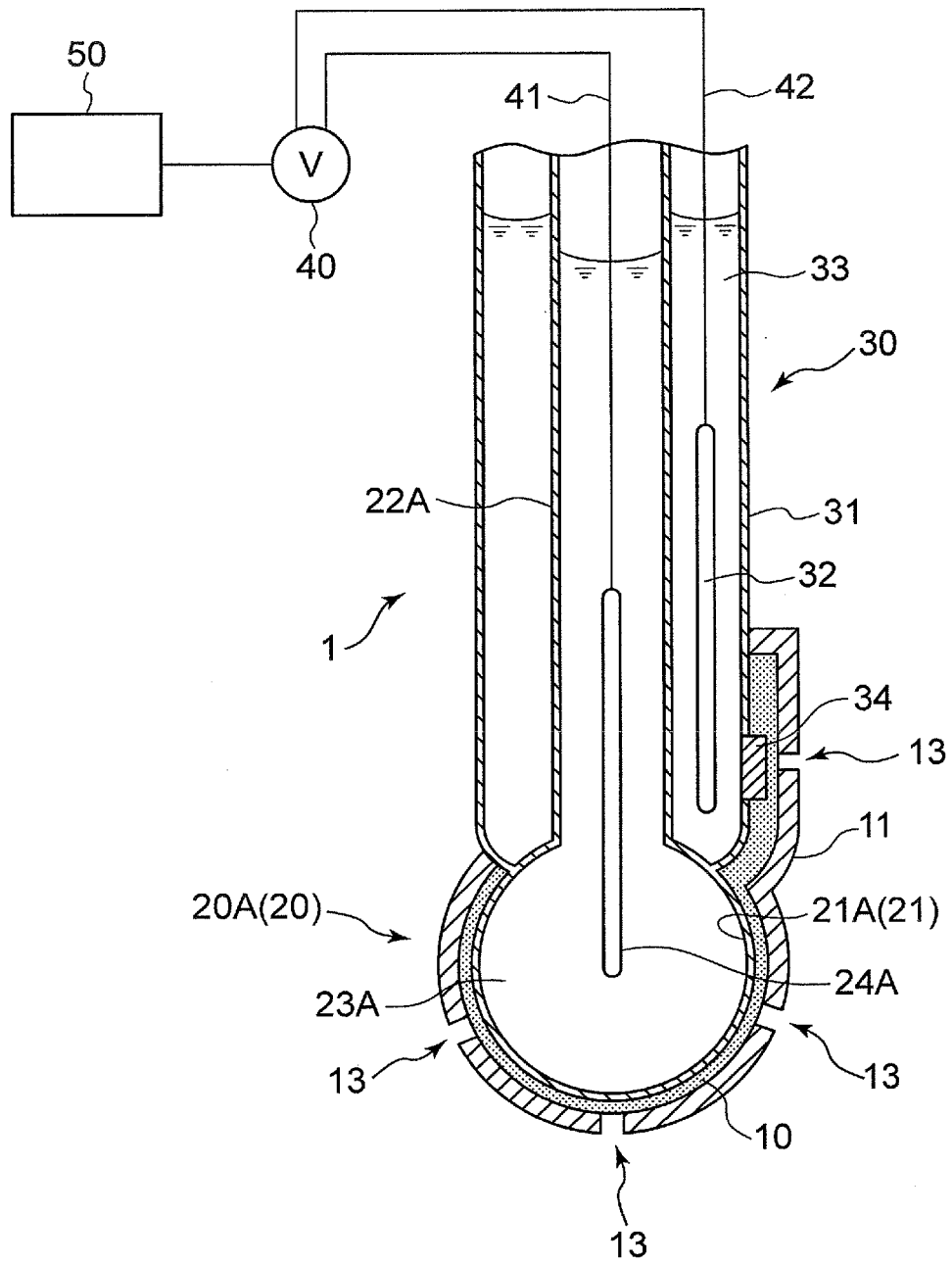
[図2]



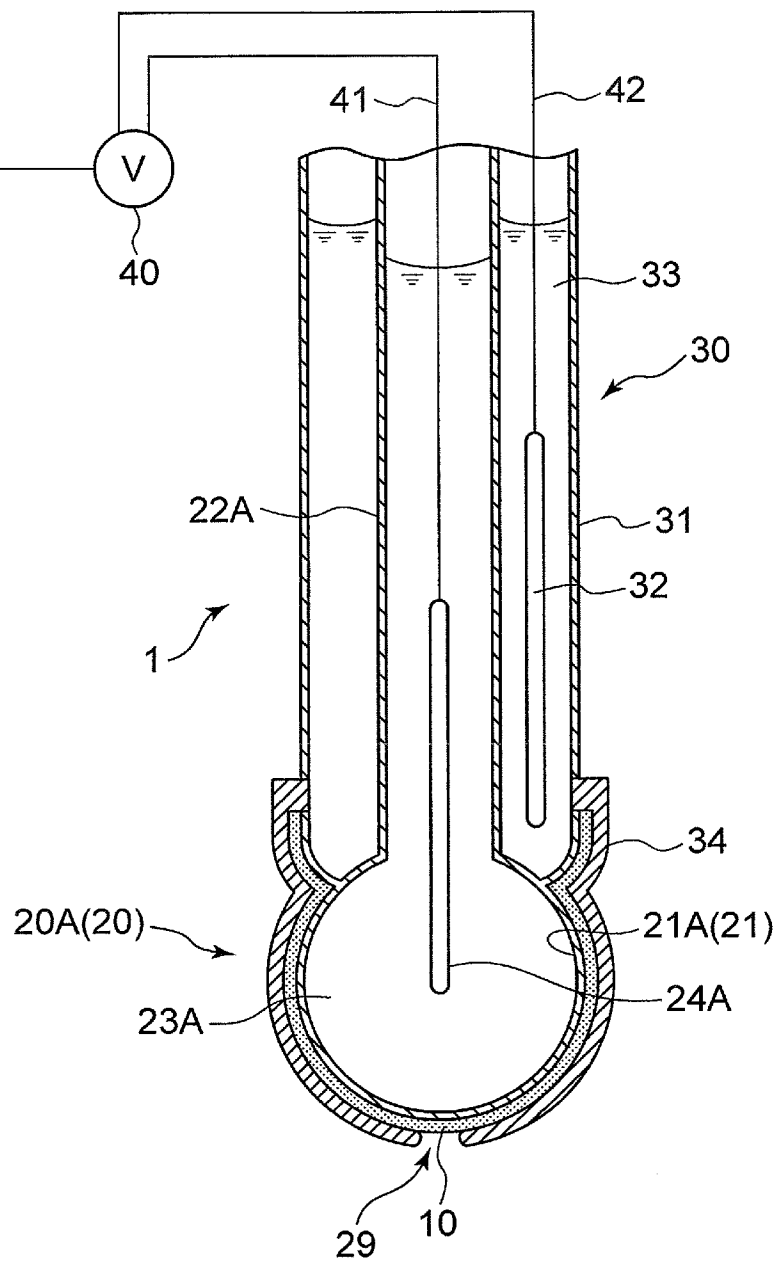
[図3]



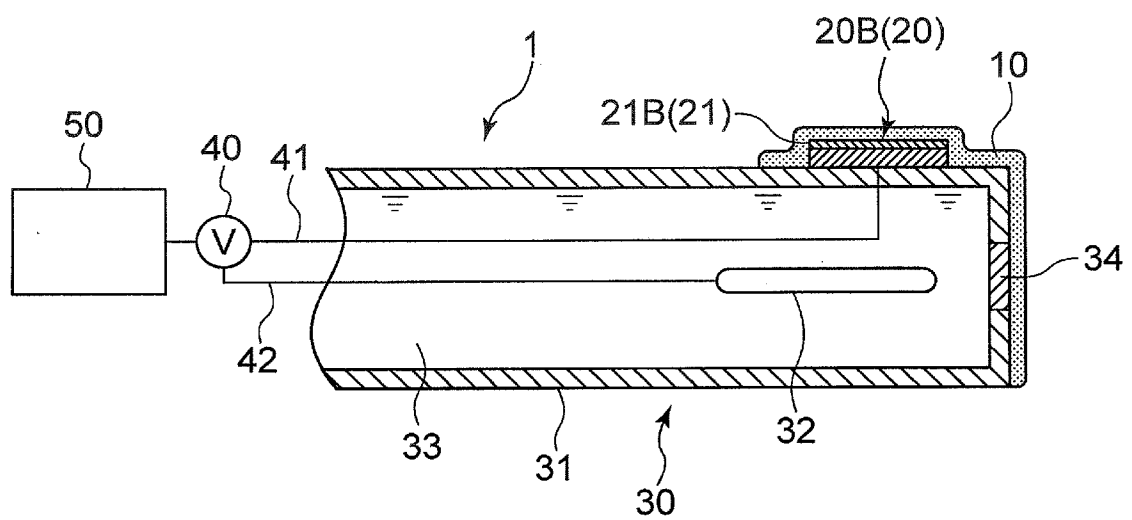
[図4]



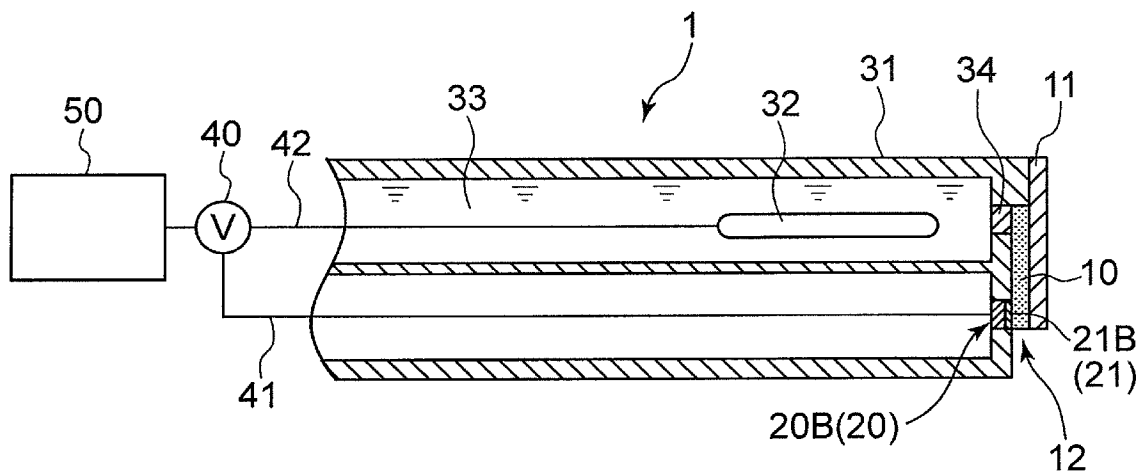
[図5]



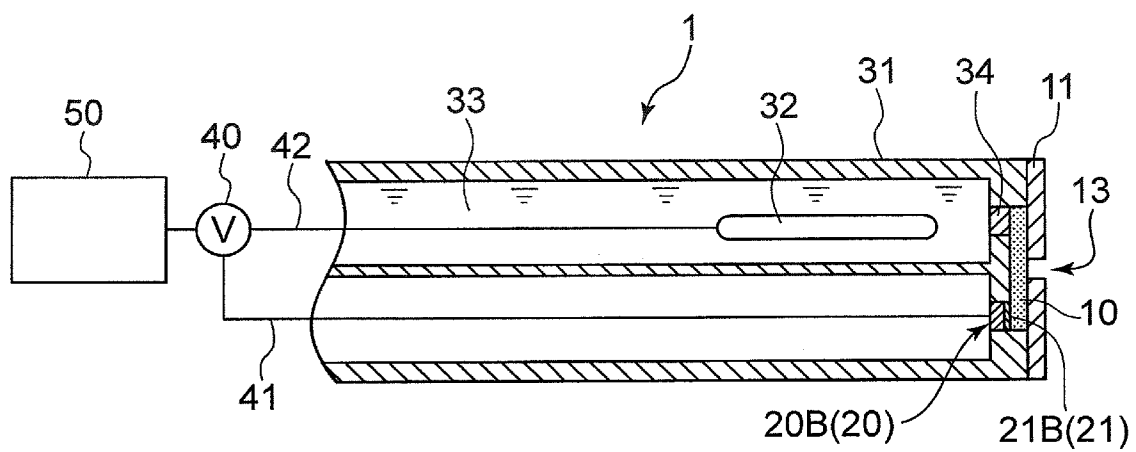
[図6]



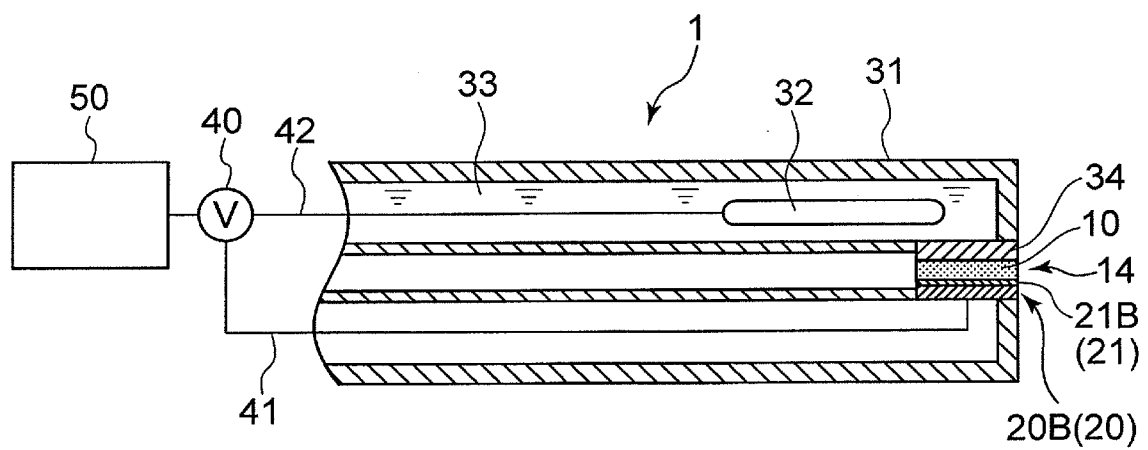
[図7]



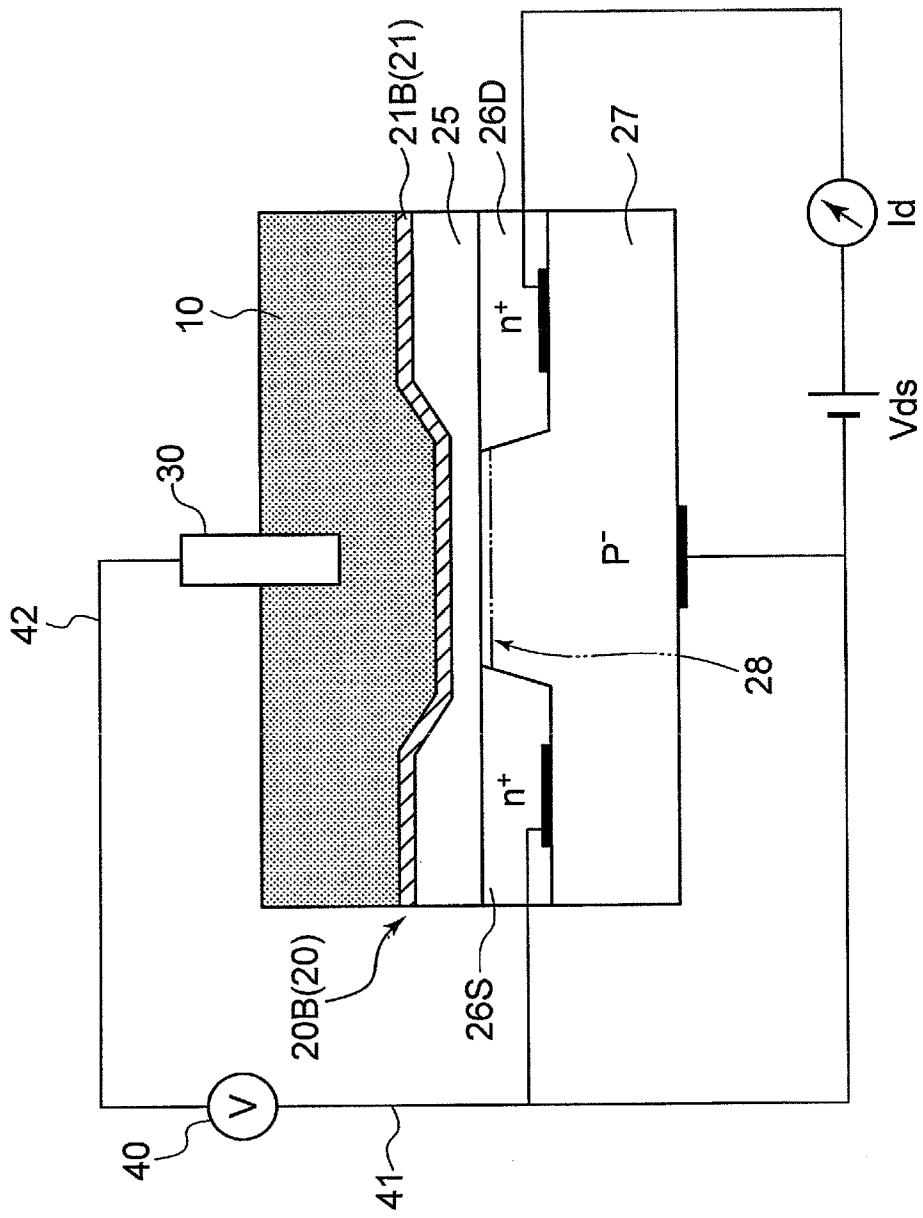
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(2006.01)i, G01N27/401(2006.01)i, G01N27/403(2006.01)i,
G01N27/414(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)

G01N27/416, G01N27/401, G01N27/403, G01N27/414

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2012-163506 A (Gunze Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), paragraphs [0009] to [0013], [0016], [0024] to [0064], [0071], [0080]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-11
A	JP 6-265506 A (Nippondenso Co., Ltd.), 22 September 1994 (22.09.1994), paragraphs [0003] to [0004], [0019] to [0020], [0030]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-11
A	JP 2008-64578 A (Horiba, Ltd.), 21 March 2008 (21.03.2008), paragraphs [0024], [0037]; fig. 2 (Family: none)	1-11

☐ 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
28 July, 2014 (28.07.14)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/416(2006.01)i, G01N27/401(2006.01)i, G01N27/403(2006.01)i, G01N27/414(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（I P C））

Int.Cl. G01N27/416, G01N27/401, G01N27/403, G01N27/414

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 2012-163506 A（グンゼ株式会社） 2012.08.30, 【0009】 - 【0013】 , 【0016】 , 【0024】 - 【0064】 , 【0071】 , 【0080】 , 図 1-4（ファミリーなし）	1-11
A	JP 6-265506 A（日本電装株式会社） 1994.09.22, 【0003】 - 【0004】 , 【0019】 - 【0020】 , 【0030】 , 図 1-2（ファミリーなし）	1-11

☒ 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

2 8 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

榎本 研太郎

2 J

4 4 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

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 2008-64578 A (株式会社堀場製作所) 2008.03.21, 【0024】, 【0037】, 図2 (ファミリーなし)	1-11