

(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2016-161464  
(P2016-161464A)

(43) 公開日 平成28年9月5日(2016.9.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO 1 N 31/00</b> (2006.01)	GO 1 N 31/00	2 G O 4 2
<b>C 1 O M 175/00</b> (2006.01)	C 1 O M 175/00	4 H 1 0 4
<b>C 1 O M 133/12</b> (2006.01)	C 1 O M 133/12	
<b>GO 1 N 33/30</b> (2006.01)	GO 1 N 33/30	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-41926 (P2015-41926)</p> <p>(22) 出願日 平成27年3月4日 (2015.3.4)</p> <p>特許法第30条第2項適用申請有り 発行者名 一般社団法人日本機械学会、刊行物名 第13回評価・診断に関するシンポジウム講演論文集、発行年月日 2014年12月10日 集会名 第13回評価・診断に関するシンポジウム、開催日 2014年12月11日、12月12日 (発表日 2014年12月11日)</p>	<p>(71) 出願人 504145320 国立大学法人福井大学 福井県福井市文京3丁目9番1号</p> <p>(74) 代理人 100135448 弁理士 北川 泰隆</p> <p>(72) 発明者 本田 知己 福井県福井市文京3丁目9番1号 国立大学法人福井大学内</p> <p>(72) 発明者 濱野 大輔 福井県福井市文京3丁目9番1号 国立大学法人福井大学内</p> <p>Fターム(参考) 2G042 BD13 BE10 CA06 CB03 EA07 4H104 BE07C</p>
---	---

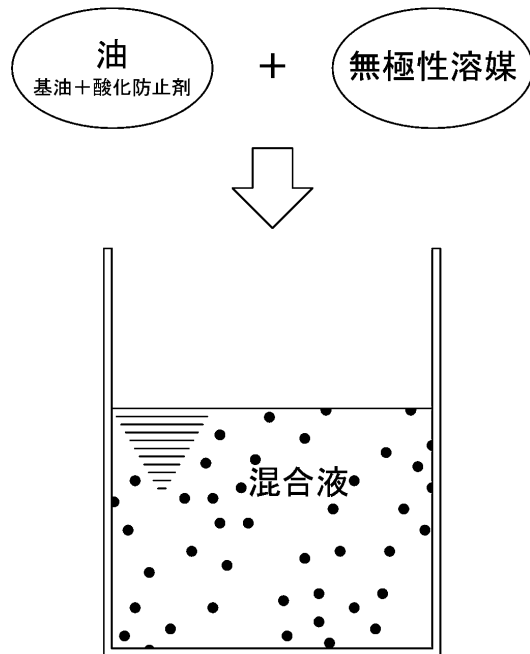
(54) 【発明の名称】 酸化生成物の抽出方法及び抽出システム

(57) 【要約】

【課題】機械又は設備で使用された油から、この油に含まれる酸化防止剤が酸化した酸化生成物を抽出することができる、酸化生成物の抽出方法及び抽出システムを提供する。

【解決手段】抽出方法は、油から酸化生成物を抽出する方法である。油は、基油と酸化防止剤を含む。基油は、極性溶媒である。酸化防止剤は、極性溶質である。酸化生成物は、酸化防止剤が酸化して生成される。抽出方法は、混合工程と、ろ過工程を含む。混合工程では、油と無極性溶媒が混合され、酸化生成物が析出した、油と無極性溶媒を含む混合液が生成される。ろ過工程では、混合工程で生成された混合液が、フィルタを通してろ過される。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

極性溶媒である基油と、極性溶質である酸化防止剤と、を含む油から、前記酸化防止剤が酸化して生成された酸化生成物を抽出する抽出方法であって、

前記油と無極性溶媒とを混合し、前記酸化生成物が析出した、前記油と前記無極性溶媒とを含む混合液を生成する混合工程と、

前記混合工程で生成された前記混合液を、フィルタを通してろ過するろ過工程と、を含む、酸化生成物の抽出方法。

## 【請求項 2】

前記混合工程では、前記酸化防止剤としてアミン系酸化防止剤を含む前記油と、前記無極性溶媒と、を混合する、請求項 1 に記載の酸化生成物の抽出方法。

10

## 【請求項 3】

前記混合工程では、前記酸化防止剤としてアミン系酸化防止剤である N - フェニル - 1 - ナフチルアミンを含む前記油と、前記無極性溶媒と、を混合する、請求項 2 に記載の酸化生成物の抽出方法。

## 【請求項 4】

前記混合工程では、前記油と、誘電率が 1 . 9 2 以下である前記無極性溶媒と、を混合する、請求項 1 から請求項 3 の何れか 1 項に記載の酸化生成物の抽出方法。

## 【請求項 5】

前記混合工程では、前記油と、前記無極性溶媒である石油エーテル、ヘキサン、ペンタン又はヘプタンと、を混合する、請求項 4 に記載の酸化生成物の抽出方法。

20

## 【請求項 6】

前記混合工程では、前記油と前記無極性溶媒である石油エーテルとの混合比を、体積比で、油：石油エーテル = 1 : 1 0 0 以下として、前記油と石油エーテルとを混合する、請求項 1 から請求項 3 の何れか 1 項に記載の酸化生成物の抽出方法。

## 【請求項 7】

極性溶媒である基油と、極性溶質である酸化防止剤と、を含む油から、前記酸化防止剤が酸化して生成された酸化生成物を抽出する抽出システムであって、

前記油に対して無極性溶媒を注入する注入部と、

前記酸化生成物が析出した、前記油と前記無極性溶媒とを含む混合液を貯留する貯留部と、

30

フィルタを含み、前記貯留部に貯留された前記混合液を、前記フィルタを通してろ過するろ過部と、を備える抽出システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、油に含まれる酸化防止剤が酸化して生成された酸化生成物の抽出方法及び抽出システムに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

40

油の酸化劣化の判定方法に関する技術として、特許文献 1 が提案されている。特許文献 1 には、油の酸化劣化の簡易判定法が開示されている。簡易判定法では、機械装置系に適用されている油が、2 回、メンブランフィルタ分析される。簡易判定法では、1 回目の測定時と 2 回目の測定時の結果が比較され、油の酸化劣化の進行状況が判定される。2 回目の測定は、1 回目の測定から所定の時間後に行われる。特許文献 1 には、油の酸化防止剤の残存率（残存量）を調べる方法として、RPVOT 法と、RULER 法があり、各方法について、次のようなことが記載されている。即ち、特許文献 1 には、RPVOT 法は、潤滑油の基油又はタービン油等の酸化安定度を評価する方法であり、油製品の管理や使用中の油の残存寿命の推定等に用いられている、と記載されている。特許文献 1 には、RULER 法で酸化防止剤が十分に残存していると判定されても、機械の中に茶色の油の酸化

50

変質物が存在したり、油をメンブランフィルタで分析すると、メンブランフィルタ上に油の酸化生成物である茶色の物質が検出されることが多々ある、と記載されている。

【0003】

発明者等は、特許文献2で、機械又は設備で使用された油の劣化の状態を監視する油状態監視方法及び油状態監視装置を提案している。油状態監視方法では、油が、フィルタによってろ過される。油状態監視方法では、油をろ過し、ろ過前の油の中に存在していた汚染物を捕捉したフィルタから油分が除去される。油状態監視方法では、油分が除去されたフィルタに投射された光がフィルタを透過した透過光の色成分が検出される。更に、油状態監視方法では、油分が除去されたフィルタに投射された光が反射した反射光の色成分が検出される。油状態監視装置は、光源と、カラーセンサを備える。光源は、汚染物を捕捉し、油分が除去されたフィルタに投射される光を発光する。カラーセンサは、光源で発光された光がフィルタを透過した透過光の色成分を検出する。更に、カラーセンサは、光源で発光された光がフィルタを反射した反射光の色成分を検出する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-256213号公報

【特許文献2】特許第5190660号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

機械又は設備で使用される油は、使用環境及び/又は使用時間によって劣化が進行する。油の劣化は、酸化劣化と、汚損の2つに大別することができる。酸化劣化は、基油又は添加剤の酸化、消耗又は変質に起因した劣化である。汚損は、水及び/又は摩耗粉の混入に起因した劣化である。

【0006】

油の酸化劣化に関し、酸化の進行は、粘度の変化又はスラッジの発生に繋がり、機械等の早期故障の原因となる。そのため、例えば、高温下で使用され、酸化安定性の求められる油には、酸化防止剤が添加されている。酸化防止剤によって、基油の酸化を抑制することができる。酸化防止剤は、基油の自動酸化の連鎖反応を中断するように働く。その結果、酸化防止剤は、徐々に消費される。抗酸化性が乏しい基油では、酸化防止剤の機能が失われると、劣化が急速に進行する。従って、酸化防止剤の劣化度を知ることは、機械等で使用される油に要求される流体特性を維持するために、重要であると考えられる。

30

【0007】

酸化防止剤の残存率(残存量)を調べる方法としては、例えば、各種クロマトグラフィー法と、ASTM D2272と、ASTM D6810がある。クロマトグラフィー法は、詳細な分析が可能である。但し、この分析には、専門的な知識と設備が必要であり、時間と費用がかかる場合もある。そのため、クロマトグラフィー法は、現場型の診断方法とはいえない。ASTM D2271は、上述したRPVOT(Rotating Pressure Vessel Oxidation Test)法である。ASTM D2271では、酸化防止剤の残存率を測定することはできない。ASTM D6810は、上述したRULER(Remaining Useful Life Evolution Routine)法である。この測定法は、特許文献1で指摘された点が問題である。

40

【0008】

発明者は、酸化防止剤の劣化度の診断について検討した。この検討において、発明者は、油をろ過してフィルタに捕捉された酸化防止剤の変質物と、ろ過後のフィルタの色の関係に着目した。酸化防止剤の変質物は、酸化防止剤が酸化した酸化生成物である。発明者は、前述の診断によって好ましい結果を得るためには、油から、この油に含まれる酸化防止剤が酸化した酸化生成物を抽出することが重要であると考えた。

【0009】

50

本発明は、機械又は設備で使用された油から、この油に含まれる酸化防止剤が酸化した酸化生成物を抽出することができる、酸化生成物の抽出方法と抽出システム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】

【0010】

本発明の一側面は、極性溶媒である基油と、極性溶質である酸化防止剤と、を含む油から、前記酸化防止剤が酸化して生成された酸化生成物を抽出する抽出方法であって、前記油と無極性溶媒とを混合し、前記酸化生成物が析出した、前記油と前記無極性溶媒とを含む混合液を生成する混合工程と、前記混合工程で生成された前記混合液を、フィルタを通してろ過するろ過工程と、を含む、酸化生成物の抽出方法である。

10

【0011】

これによれば、混合液全体の極性を低下させ、酸化防止剤が酸化した、酸化防止剤の変質物である酸化生成物を析出させることができる。酸化生成物が析出した混合液を、ろ過することで、酸化生成物を、ろ過に用いるフィルタで捕捉することができる。酸化生成物を捕捉したフィルタを、上述した特許文献2の油状態監視装置にセットし、特許文献2の油状態監視方法を実行することで、油に含まれる酸化防止剤の劣化度を診断することができる。この診断に用いることができる色パラメータを明らかにすることができる。

【0012】

酸化生成物の抽出方法において、前記混合工程では、前記酸化防止剤としてアミン系酸化防止剤を含む前記油と、前記無極性溶媒と、を混合する、ようにしてもよい。これによれば、酸化生成物としてWurster塩が析出し、これをフィルタで捕捉することができる。この場合、前記混合工程では、前記酸化防止剤としてアミン系酸化防止剤であるN-フェニル-1-ナフチルアミンを含む前記油と、前記無極性溶媒と、を混合する、ようにしてもよい。これによれば、N-フェニル-1-ナフチルアミンの酸化生成物を、フィルタで捕捉することができる。

20

【0013】

酸化生成物の抽出方法において、前記混合工程では、前記油と、誘電率が1.92以下である前記無極性溶媒と、を混合する、ようにしてもよい。これによれば、誘電率が1.92以下である無極性溶媒によって、混合液全体の極性を低下させることができる。油に対して混合する無極性溶媒の容量を、少なくすることができる。この場合、前記混合工程では、前記油と、前記無極性溶媒である石油エーテル、ヘキサン、ペンタン又はヘプタンと、を混合する、ようにしてもよい。これによれば、石油エーテル、ヘキサン、ペンタン又はヘプタンによって、混合液全体の極性を低下させることができる。

30

【0014】

酸化生成物の抽出方法において、前記混合工程では、前記油と前記無極性溶媒である石油エーテルとの混合比を、体積比で、油：石油エーテル=1：100以下として、前記油と石油エーテルとを混合する、ようにしてもよい。これによれば、石油エーテルによって、混合液全体の極性を低下させることができる。油に対して混合する無極性溶媒の容量を、少なくすることができる。酸化生成物を捕捉したフィルタの色を、酸化防止剤の劣化度の診断に適した濃度とすることができる。

40

【0015】

本発明の他の側面は、極性溶媒である基油と、極性溶質である酸化防止剤と、を含む油から、前記酸化防止剤が酸化して生成された酸化生成物を抽出する抽出システムであって、前記油に対して無極性溶媒を注入する注入部と、前記酸化生成物が析出した、前記油と前記無極性溶媒とを含む混合液を貯留する貯留部と、フィルタを含み、前記貯留部に貯留された前記混合液を、前記フィルタを通してろ過するろ過部と、を備える抽出システムである。

【0016】

これによれば、上述した酸化生成物の抽出方法が実行され、上記同様、酸化防止剤が酸化した酸化生成物を、フィルタで捕捉することができる。上記同様、油に含まれる酸化防

50

止剤の劣化度を診断することができる。この診断に用いることができる色パラメータを明らかにすることができる。抽出システムの注入部によって実行される、油に対して無極性溶媒を注入する操作について、注入部によるこの操作は、油に無極性溶媒を注入する操作と、無極性溶媒に油を注入する操作を含む。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、機械又は設備で使用された油から、この油に含まれる酸化防止剤が酸化した酸化生成物を抽出することができる、酸化生成物の抽出方法と抽出システムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0018】

【図1】抽出方法の混合工程の概略を示す図である。

【図2】メンブランフィルタの平面拡大写真及び断面拡大写真である。

【図3】ろ過装置の概略構成を示す図である。

【図4】色の測定の原理を示す図である。

【図5】色相判別装置の一例を示す写真である。

【図6】複数種の無極性溶媒とメンブランパッチの色の関係に関する実験結果である。

【図7】石油エーテルの容量とメンブランパッチの色の関係に関する実験結果である。試料油の容量を一定とし、石油エーテルの容量を変えた混合液による実験に関する。

【図8】図7に示すメンブランパッチのRGB値を示すグラフである。低下圧力1PSIの試料油に関する。

20

【図9】図7に示すメンブランパッチのRGB値を示すグラフである。低下圧力3PSIの試料油に関する。

【図10】図7に示すメンブランパッチのRGB値を示すグラフである。低下圧力5PSIの試料油に関する。

【図11】図7の実験結果に基づいた図8～図10の各RGB値から求められる  $E_{RGB}$  を示すグラフである。

【図12】石油エーテルの容量とメンブランパッチの色の関係に関する実験結果である。試料油の容量を変え、試料油に対する石油エーテルの混合比を一定とした混合液による実験に関する。

30

【図13】図12に示すメンブランパッチのRGB値を示すグラフである。低下圧力1PSIの試料油に関する。

【図14】図12に示すメンブランパッチのRGB値を示すグラフである。低下圧力3PSIの試料油に関する。

【図15】図12に示すメンブランパッチのRGB値を示すグラフである。低下圧力5PSIの試料油に関する。

【図16】図12の実験結果に基づいた図13～図15の各RGB値から求められる  $E_{RGB}$  を示すグラフである。

【図17】試料油と石油エーテルの混合比を変えた複数種の混合液とメンブランパッチの色に関する実験結果である。試料油と石油エーテルの混合比が不適切である混合液による実験に関する。

40

【図18】試料油の低下圧力量とメンブランパッチの色の関係に関する実験結果である。

【図19】図18に示すメンブランパッチのRGB値を示すグラフである。

【図20】図18の実験結果に基づいた図19の各RGB値から求められる  $E_{RGB}$  を示すグラフである。

【図21】新油と低下圧力9PSIの試料油のトータルイオンクロマトグラムである。

【図22】アミン系酸化防止剤の残存量の変化を示す分析結果である。

【図23】  $E_{RGB}$  と酸化防止剤の残存率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

50

本発明を実施するための実施形態について、図面を用いて説明する。本発明は、以下に記載の構成に限定されるものではなく、同一の技術的思想において種々の構成を採用することができる。例えば、以下に示す構成の一部は、省略し又は他の構成等に置換してもよい。他の構成を含むようにしてもよい。

#### 【0020】

<酸化生成物の抽出方法>

酸化生成物の抽出方法について、図1及び図2を参照して説明する。実施形態では、酸化生成物の抽出方法を、単に「抽出方法」という。抽出方法は、機械又は設備で使用された油を対象として行われる。油は、基油と酸化防止剤等の添加剤を含む。実施形態では、油は、添加剤として酸化防止剤を含むものとする。酸化防止剤を含む油としては、例えば、潤滑油が挙げられる。実施形態における油は、タービン油と、油圧作動油等の各種工業用の油（潤滑油）を含む。更に、実施形態における油は、合成油を含む。実施形態では、前述の記載から明らかな通り、基油と酸化防止剤を含む溶液を「油」又は「潤滑油」といい、溶媒としての油は「基油」という。

10

#### 【0021】

基油は、極性溶媒である。酸化防止剤は、極性溶質である。基油としては、例えば、エステル系合成油が挙げられる。酸化防止剤は、有機化合物の酸化劣化を抑制するための添加剤である。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、アミン系、リン系及び硫黄系等がある。酸化防止剤として、例えば、アミン系酸化防止剤が添加されるとする。この場合、油は、基油としてのエステル系合成油にアミン系酸化防止剤が溶解した油である。例えば、タービン油では、タービン油の使用環境が高温化してきており、高い酸化安定性が求められている。アミン系酸化防止剤は、高温下においても高い酸化安定性を実現可能で、近年、注目されている。アミン系酸化防止剤としては、例えば、N-フェニル-1-ナフチルアミンがある。この他、アミン系酸化防止剤としては、4,4-ジオクチルジフェニルアミンがある。実施形態では、N-フェニル-1-ナフチルアミンを、「PANA」という。4,4-ジオクチルジフェニルアミンを、「DODPA」という。

20

#### 【0022】

抽出方法は、混合工程と、ろ過工程を含む。混合工程では、図1に示すように、油と、無極性溶媒が混合され、油と無極性溶媒を含む混合液が生成される。混合工程で生成される混合液では、酸化防止剤が酸化した酸化生成物（塩）が析出する。即ち、混合工程では、油と無極性溶媒を混合させることで、酸化生成物が析出した、油と無極性溶媒を含む混合液が生成される。図1下段において、混合液中に図示された黒丸は、酸化生成物を示す。酸化生成物の析出は、極性溶媒である基油が無極性溶媒によって希釈され、混合液全体の極性が低下することに起因する。極性を有する溶質は、極性が低下した溶媒、又は無極性の溶媒に溶けない。酸化防止剤がアミン系酸化防止剤である場合、混合工程で析出する塩は、Wurster塩である。実施形態において、無極性溶媒は、油と混合した場合、混合液において酸化生成物を析出させることができる溶媒である。無極性溶媒としては、例えば、石油エーテルが挙げられる。石油エーテルの誘電率は1.84で、双極子モーメントは0D (debye)である。その他の無極性溶媒については、後述する。

30

#### 【0023】

ろ過工程では、混合工程で生成された混合液がろ過される。ろ過工程では、フィルタとして、例えば、メンブランフィルタ11が用いられる。メンブランフィルタ11としては、例えば、細孔径が0.8 $\mu$ mで、厚みが0.125mmのメンブランフィルタが用いられる（図2参照）。メンブランフィルタ11の厚みは、ろ過方向におけるメンブランフィルタ11の寸法である。メンブランフィルタ11は、公知のフィルタである。従って、メンブランフィルタ11の構造等に関するこの他の説明は省略する。

40

#### 【0024】

ろ過工程において、混合液は、メンブランフィルタ11を通してろ過される。メンブランフィルタ11は、酸化防止剤が酸化した酸化生成物を捕捉する。即ち、上述した例に基づけば、メンブランフィルタ11は、Wurster塩を捕捉する。Wurster塩は

50

、アミンの種類であるため、赤～青までの様々な色を呈する。従って、Wurster塩を捕捉したメンブランフィルタ11には、色が付く。

【0025】

<抽出システム>

抽出方法は、抽出システムによって実行される。即ち、抽出システムは、極性溶媒である基油と、極性溶質である酸化防止剤を含む油から、酸化防止剤が酸化して生成された酸化生成物を抽出する。抽出システムは、注入部と、貯留部と、ろ過部を備える。注入部は、油に対して無極性溶媒を注入する。注入部は、スポイトとしての機能を有する。例えば、注入部は、無極性溶媒を収容し、所定の容器に貯留された油に、無極性溶媒を注入する。注入部によって実行される、油に対して無極性溶媒を注入する操作は、所定の容器に貯留された無極性溶媒に、油を注入して行うようにしてもよい。

10

【0026】

油と無極性溶媒は、混合される(混合工程)。貯留部は、酸化生成物が析出した、油と無極性溶媒の混合液を貯留する。ろ過部は、メンブランフィルタ11を含む。ろ過部では、貯留部に貯留された混合液が、メンブランフィルタ11を通してろ過される(ろ過工程)。貯留部とろ過部は、図3に基づき後述するろ過装置20に対応する。即ち、貯留部は、ろ過装置20におけるシリンダ22に対応する構成を有する。ろ過部は、ろ過装置20における、メンブランフィルタ11とフラスコ23に対応する構成を有する。ろ過部は、ろ過装置20における真空ポンプ24に対応する構成を含むものであってもよい。

20

【0027】

<実施例>

抽出方法を確立し、有効性を確認するための実験を行った。以下、この実験について説明する。

【0028】

<実験方法>

今回の実験で用いた試料油及びろ過装置20について説明する。更に、油状態判定について概略を説明する。

【0029】

<試料油>

試料油は、アミン系酸化防止剤が添加されたエステル系合成油(銘柄: Mobil Jet oil II)を、RPVOT法を用いて酸化させた酸化油である。前述のエステル系合成油(銘柄: Mobil Jet oil II)は、例えば、ジェットエンジン又はコンバインドサイクル発電機に用いられる。試料油は、アミン系酸化防止剤としてPANAとDODPAを含む。この点については、後述する。実験では、油を酸化させるために油と共に存在する酸素の低下圧力量を任意に変更することにより、段階的に酸化した試料油を作製した。即ち、試料油として、酸素の低下圧力量の違いから酸化の程度が異なる複数の酸化油を作製した。酸素の低下圧力量は、1, 3, 5, 7及び9PSI(pound-force per square inch)の5種類のうちの何れかとした。低下圧力量が0PSIである試料油は、新油に相当する。1PSIは、6894.76Paである。

30

【0030】

試料油の作製には、RPVOT試験機を用いた。作製に際し、新油であるエステル系合成油に、蒸留水を加えた。蒸留水を加えたエステル系合成油を貯留するサンプルビーカーを、RPVOT試験機の圧力室に収容し、所定の温度で加熱しつつ、所定の速度で回転させた。その際、圧力室にも、蒸留水を入れた。新油と圧力室への蒸留水の添加は、実使用の場面において、油に水分が混入し、油を劣化させることがあることを考慮したものである。RPVOT法の実験条件は、次の通りである。

40

<RPVOT法の実験条件>

潤滑油量(g) : 50 ± 0.5  
蒸留水量(g) : 5 (サンプルビーカー)  
5 (圧力室)

50

温度 ( ) : 150

回転速度 (rpm) : 100 ± 5

R P V O T 試験機は、公知の装置である。従って、これに関する説明は省略する。但し、実験に用いた R P V O T 試験機では、触媒として用いる銅コイルを使用しなかった。これは、触媒として用いる銅コイルにより析出する酸化銅が、W u r s t e r 塩を捕捉したメンブランフィルタ 1 1 の色に影響を与えるのを避けるためである。

#### 【0031】

##### <ろ過装置>

ろ過装置 2 0 は、図 3 に示すように、防塵用蓋 2 1 と、シリンダ 2 2 と、フラスコ 2 3 と、真空ポンプ 2 4 を備える。シリンダ 2 2 とフラスコ 2 3 の間に、メンブランフィルタ 1 1 が取り付けられる。実験では、メンブランフィルタ 1 1 として、セルロースアセテート製のメンブランフィルタ (アドバンテック東洋株式会社製、製品名: C 0 8 0 A 0 2 5 A) を用いた。メンブランフィルタ 1 1 の仕様に関し、細孔径は、 $0.8 \mu\text{m}$  で、厚みは、 $0.125 \text{mm}$  である。試料油と後述する各種の無極性溶媒の混合液のろ過は、混合液をシリンダ 2 2 に貯留し、真空ポンプ 2 4 を使用してフラスコ 2 3 内を減圧して行った。図 3 で、ろ過装置 2 0 内に示す網点模様は、混合液を示すものである。即ち、図 3 でメンブランフィルタ 1 1 より上側の網点模様は、ろ過前の混合液を示す。メンブランフィルタ 1 1 より下側の網点模様は、ろ過後の混合液を示す。実験では、メンブランフィルタ 1 1 において、混合液をろ過する領域 R (図 4 参照) は、直径が約  $18 \text{mm}$  (面積: 約  $992 \text{mm}^2$ ) である。

10

20

#### 【0032】

ろ過が終了した後、メンブランフィルタ 1 1 を、ろ過装置 2 0 から取り外した。ろ過装置 2 0 から取り外されたメンブランフィルタ 1 1 から、油分を除去した。油分の除去には、石油エーテルを用いた。その後、メンブランフィルタ 1 1 を、乾燥した。

#### 【0033】

##### <油状態判定>

試料油の状態を判定するため、メンブランフィルタ 1 1 の色を定量的に測定した。色の測定対象となるメンブランフィルタ 1 1 の領域は、W u r s t e r 塩を捕捉し、色の付いた領域 R である。実施形態では、判定の対象となるメンブランフィルタ 1 1 を、「メンブランパッチ 1 2」という。メンブランパッチ 1 2 の色の測定は、発明者等の特許文献 2 において提案する手法によって行った。この手法では、例えば、メンブランパッチ 1 2 の表裏両面の側から、メンブランパッチ 1 2 に白色光が投射され、カラーセンサ 3 0 によって、投射された白色光の反射光と透過光が測定される (図 4 参照)。カラーセンサ 3 0 としては、例えば、図 5 に示すような、発明者等によって開発された色相判別装置 (CPA Colorimetric patch Analyzer) を採用することができる。今回の実験では、カラーセンサ 3 0 として、この装置を採用した。但し、測定光の R G B 値を出力する公知のカラーセンサを、カラーセンサ 3 0 として採用することもできる。カラーセンサ 3 0 は、メンブランパッチ 1 2 の表面及び / 又は裏面に対向して設けられる。メンブランパッチ 1 2 の表面は、メンブランフィルタ 1 1 がろ過装置 2 0 にセットされた状態 (図 3 参照) において、シリンダ 2 2 の側となる面である。メンブランパッチ 1 2 の裏面は、前述した状態において、フラスコ 2 3 の側となる面である。

30

40

#### 【0034】

上述した手法では、例えば、メンブランパッチ 1 2 の表面で反射した反射光によって、メンブランパッチ 1 2 の表面で捕捉された汚染物の色 (R G B 値) を明らかにすることができる。メンブランパッチ 1 2 の裏面の側から表面の側に透過した透過光によって、メンブランパッチ 1 2 の表面及び内部で捕捉された汚染物の色 (R G B 値) を明らかにすることができる。カラーセンサ 3 0 によって測定された反射光及び透過光の R G B 値から、次の式 (1) に基づき、 $E_{R G B}$  が算出される。 $E_{R G B}$  は、白 (R 255, G 255, B 255) と、測定された R G B 値の距離を示す。抽出方法と特許文献 2 の手法を利用することで、油に含まれる酸化防止剤の劣化度を、簡易且つ迅速に判定することができる

50



。コストも低減することができる。今回、 $E_{RGB}$  は、白 (R 255, G 255, B 255) からの距離としている。但し、 $E_{RGB}$  は、特許文献 2 のように黒 (R 0, G 0, B 0) からの距離として定義することもできる。RGB 値の最大色差を求めることで、油の劣化要因を大まかに特定することもできる。最大色差について、例えば、RGB 値が (R 170, G 114, B 49) であるとする。このときの最大色差は、121 (R 170 - B 49) である。この他、RGB 値が (R 150, G 149, B 133) であるとする。このときの最大色差は、17 (R 150 - B 133) である。最大色差が 121 である場合の劣化要因は酸化であり、最大色差が 17 である場合の劣化要因は汚損である。発明者等が提案する手法の詳細については、特許文献 2 に開示されている。従って、これに関するこの他の説明は省略する。

10

【数 1】

$$\Delta E_{RGB} = \sqrt{(255-R)^2 + (255-G)^2 + (255-B)^2} \quad \dots(1)$$

【0035】

今回の実験では、白色光の投射は、メンブランパッチ 12 の裏面の側からとし、この白色光がメンブランパッチ 12 の表面の側に透過した透過光を、カラーセンサ 30 で測定した。そのため、以下に記載の実験結果で説明する RGB 値は、透過光の R 値、G 値及び B 値であり、 $E_{RGB}$  は、このような RGB 値から上記の式 (1) によって求められた値である。カラーセンサ 30 の測定対象は、例えば、白色光の投射を、メンブランパッチ 12 の表面の側からとし、メンブランパッチ 12 の表面で反射した反射光としてもよい。この他、白色光の投射を、メンブランパッチ 12 の表面の側からとし、メンブランパッチ 12 の裏面の側に透過した透過光、又は白色光の投射を、メンブランパッチ 12 の裏面の側からとし、メンブランパッチ 12 の裏面で反射した反射光を測定するようにしてもよい。更に、前述した各透過光及び各反射光の 2 個以上を測定対象としてもよい。図 6, 7, 12, 17, 18 に示すメンブランパッチ (符号「12」は省略) の外観は、メンブランフィルタ 11 の表面である。

20

【0036】

< 実験結果及び考察 >

< 無極性溶媒とメンブランパッチの色の関係 >

抽出方法において油と混合する無極性溶媒に関し、複数種の無極性溶媒とメンブランパッチの色の関係を、図 6 を参照して説明する。これによって、抽出方法において好ましい無極性溶媒を明らかにする。図 6 に示す混合液 1 ~ 混合液 4 は、一定の容量の試料油と、種類の異なる一定の容量の無極性溶媒を混合した溶液である。詳細には、次の通りである。

30

< 混合液 >

混合液 1 : 試料油 0.1 ml + 石油エーテル 20 ml

混合液 2 : 試料油 0.1 ml + ヘキサン 20 ml

混合液 3 : 試料油 0.1 ml + トルエン 20 ml

混合液 4 : 試料油 0.1 ml + ジエチルエーテル 20 ml

混合液 1 ~ 混合液 4 に関し、各種の無極性溶媒と混合する試料油は、RPVOT 法によって作製した低下圧力 9 PSI の酸化油とした。混合液 1 ~ 混合液 4 における各種の無極性溶媒の極性は、石油エーテルが最も低く、以下、ヘキサン、トルエンの順で高くなり、ジエチルエーテルが最も高い。石油エーテルの主成分は、ペンタンである。石油エーテルは、ペンタンとヘキサンの混合物である。混合液 1 ~ 混合液 4 における各種の無極性溶媒の誘電率と双極子モーメントは、次の通りである。参考値として、ペンタン及びヘプタン (何れも無極性溶媒) の誘電率と双極子モーメントと、アセトン、エタノール及び水 (何れも極性溶媒) の誘電率と双極子モーメントも示す。

40

< 極性 >

石油エーテル (混合液 1) : 誘電率 1.84 双極子モーメント 0 D

ヘキサン (混合液 2) : 誘電率 1.89 双極子モーメント 0 D

50

トルエン（混合液 3）	：誘電率 2.38	双極子モーメント 1.20 D
ジエチルエーテル（混合液 4）	：誘電率 4.30	双極子モーメント 3.83 D
ペンタン	：誘電率 1.84	双極子モーメント 0 D
ヘプタン	：誘電率 1.92	双極子モーメント 0 D
アセトン	：誘電率 21.0	双極子モーメント 9.67 D
エタノール	：誘電率 25.3	双極子モーメント 5.64 D
水	：誘電率 78.5	双極子モーメント 6.74 D

図 6 から明らかな通り、無極性溶媒として、極性の低い石油エーテル（「混合液 1」参照）とヘキサン（「混合液 2」参照）を用いたメンブランパッチは、黒紫色となり、 $E_{RGB}$  は大きな値を示した。一方、石油エーテル及びヘキサンより極性の高いトルエン（「混合液 3」参照）とジエチルエーテル（「混合液 4」参照）を用いたメンブランパッチでは、ほとんど着色が認められず、 $E_{RGB}$  も小さな値を示した。

10

#### 【0037】

試料油では、基油として、エステル系合成油が使用されている。エステル系合成油では、エステルが極性を有する。そのため、Wurster 塩がイオンの形で試料油中に溶けていたと考えられる。実験に用いた無極性溶媒のうち、特に、石油エーテル又はヘキサンのように極性の低い溶媒は、試料油 0.1 ml に対して 20 ml を混合することで、混合液全体の極性を低下させることができる。これに伴い、試料油中に溶けていた Wurster 塩が析出し、メンブランパッチが着色したと考えられる。一方、トルエン又はジエチルエーテルは、試料油 0.1 ml に対して 20 ml の量では、混合液全体の極性を十分に低下させることができなかつたと考えられる。そのため、Wurster 塩は、析出しなかつたと考えられる。

20

#### 【0038】

##### < 混合比 >

抽出方法において油と混合する無極性溶媒の容量に関し、試料油の容量と無極性溶媒の容量の関係を、図 7 ~ 図 17 を参照して説明する。これによって、抽出方法における好適な混合比を明らかにする。試料油は、RPVOT 法によって作製した。試料油と混合する溶媒は、図 6 に基づき上述した実験結果から、無極性溶媒である石油エーテル（図 6 に示す「混合液 1」参照）とした。

#### 【0039】

##### （1）試料油の容量を一定とし、石油エーテルの容量を変えた混合液による実験

試料油は、低下圧力 1, 3, 5 PSI の各酸化油とした。低下圧力 1, 3, 5 PSI の各試料油において、その容量は、0.1 ml で一定とした。低下圧力 1, 3, 5 PSI の各試料油 0.1 ml と、石油エーテル 10, 20, 40, 60 ml を混合した各混合液をろ過したメンブランパッチは、図 7 に示すような状態であった。低下圧力 1 PSI の試料油 0.1 ml と石油エーテル 60 ml を混合した混合液については、実験を省略した。低下圧力 1 PSI の試料油では、RGB 値と  $E_{RGB}$  は、石油エーテルの容量が増えても略一定である（図 8 及び図 11 参照）。

30

#### 【0040】

低下圧力 1 PSI の試料油 0.1 ml と、石油エーテル 10, 20, 40 ml を混合した各混合液をろ過したメンブランパッチでは、RGB 値は、図 8 に示す通りとなった。低下圧力 3 PSI の試料油 0.1 ml と、石油エーテル 10, 20, 40, 60 ml を混合した各混合液をろ過したメンブランパッチでは、RGB 値は、図 9 に示す通りとなった。低下圧力 5 PSI の試料油 0.1 ml と、石油エーテル 10, 20, 40, 60 ml を混合した各混合液をろ過したメンブランパッチでは、RGB 値は、図 10 に示す通りとなった。図 8 ~ 図 10 に示す各 RGB 値から求められる  $E_{RGB}$  は、図 11 に示す通りとなった。

40

#### 【0041】

低下圧力量が異なる各試料油において、石油エーテルの容量が変化しても、メンブランパッチの色（図 4 に示す「領域 R の色」参照）と RGB 値には、ほとんど変化は認められ

50

なかった（図7～図10参照）。その結果、低下圧力が異なる各試料油において、石油エーテルの容量が変化しても、 $E_{RGB}$ には、ほとんど変化は認められなかった（図11参照）。

#### 【0042】

（2）試料油の容量を変え、試料油に対する石油エーテルの混合比を一定とした混合液による実験

試料油は、低下圧力1, 3, 5PSIの各酸化油とした。低下圧力1, 3, 5PSIの各試料油において、その容量は、0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5mlとした。試料油に対する石油エーテルの混合比を、体積比で、試料油：石油エーテル=1：100として一定とした。即ち、試料油が0.1mlである場合、石油エーテルの容量は10mlとした。試料油が0.2mlである場合、石油エーテルの容量は20mlとした。試料油が0.3mlである場合、石油エーテルの容量は30mlとした。試料油が0.4mlである場合、石油エーテルの容量は40mlとした。試料油が0.5mlである場合、石油エーテルの容量は50mlとした。

10

#### 【0043】

低下圧力1, 3, 5PSIの各試料油0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5mlと、試料油と石油エーテルの混合比を、体積比で、試料油：石油エーテル=1：100として石油エーテルを混合した各混合液をろ過したメンブランパッチは、図12に示すような状態であった。

20

#### 【0044】

低下圧力1PSIの試料油0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5mlと、試料油と石油エーテルの混合比を、体積比で、試料油：石油エーテル=1：100として石油エーテルを混合した各混合液をろ過したメンブランパッチでは、RGB値は、図13に示す通りとなった。低下圧力3PSIの試料油0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5mlと、前述した混合比で石油エーテルを混合した各混合液をろ過したメンブランパッチでは、RGB値は、図14に示す通りとなった。低下圧力5PSIの試料油0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5mlと、前述した混合比で石油エーテルを混合した各混合液をろ過したメンブランパッチでは、RGB値は、図15に示す通りとなった。前述した各RGB値から求められる $E_{RGB}$ は、図16に示す通りとなった。

30

#### 【0045】

低下圧力1PSIの試料油では、試料油の容量が増えると、メンブランパッチの色（図4に示す「領域Rの色」参照）が濃色化し、RGB値も増加した（図12及び図13参照）。その結果、低下圧力1PSIの試料油では、試料油の容量が増えると、 $E_{RGB}$ も増加した（図16参照）。低下圧力3, 5PSIの各試料油では、容量が20ml以上である場合、試料油の容量が変化しても、メンブランパッチの色（図4に示す「領域Rの色」参照）とRGB値の変化は、少なかった（図12、図14及び図15参照）。その結果、低下圧力3, 5PSIの各試料油では、試料油の容量が変化しても、 $E_{RGB}$ には、ほとんど変化は認められなかった（図16参照）。

#### 【0046】

（3）上述した混合比に関する2つの実験の結果から、試料油と石油エーテルの混合比が十分且つ一定であれば、析出物の量は、石油エーテルの容量に依存せず、試料油の容量のみによって決定することが明らかとなった。試料油と石油エーテルの混合比を、体積比で、試料油：石油エーテル=1：100とすることで、 $E_{RGB}$ を明らかにすることができる。その際、試料油の容量が0.1mlであっても、油に含まれる酸化防止剤の劣化度の診断に用いることができる $E_{RGB}$ を得ることができる。

40

#### 【0047】

試料油と石油エーテルの混合比が適切ではない場合、適切ではない混合比の混合液をろ過したメンブランパッチは、例えば、図17に示すような状態となった。図17において、混合比1～混合比4の各混合液は、次の通りである。混合比1において、ろ過した混合液の容量は、15mlである。

50

## &lt; 混合液 &gt;

混合比 1 : 試料油 25 ml + 石油エーテル 50 ml ( 試料油 : 石油エーテル = 1 : 2 )

混合比 2 : 試料油 1 ml + 石油エーテル 10 ml ( 試料油 : 石油エーテル = 1 : 10 )

混合比 3 : 試料油 1 ml + 石油エーテル 15 ml ( 試料油 : 石油エーテル = 1 : 15 )

混合比 4 : 試料油 1 ml + 石油エーテル 20 ml ( 試料油 : 石油エーテル = 1 : 20 )

メンブランパッチが図 17 に示すような状態となった原因としては、次のようなことが考えられる。即ち、混合比 1 ~ 混合比 4 では、試料油に対する石油エーテルの容量が少なく、石油エーテルによって、試料油の極性を十分に低下させることができていない。その結果、十分な W u r s t e r 塩が析出していない。

## 【 0 0 4 8 】

## &lt; 試料油の低下圧力量とメンブランパッチの色の関係 &gt;

試料油の低下圧力量とメンブランパッチの色の関係について、図 18 ~ 図 20 を参照して説明する。これによって、メンブランパッチの色は、低下圧力量と相関関係を有することを確認する。

## 【 0 0 4 9 】

試料油は、R P V O T 法によって作製した、低下圧力 1 , 3 , 5 , 7 , 9 P S I の各酸化油とした。試料油と混合する溶媒は、図 6 に基づき上述した実験結果から、無極性溶媒である石油エーテル ( 図 6 に示す「混合液 1」参照 ) とした。試料油と石油エーテルの混合比 ( 体積比 ) 及びこれらの各容量は、図 7 ~ 図 16 に基づき上述した実験結果から、試料油 : 石油エーテル = 1 : 100、試料油 0.1 ml 及び石油エーテル 10 ml とした。

## 【 0 0 5 0 】

低下圧力 1 , 3 , 5 , 7 , 9 P S I の各試料油 0.1 ml と、石油エーテル 10 ml を混合した各混合液をろ過したメンブランパッチは、図 18 に示すような状態であった。

## 【 0 0 5 1 】

低下圧力 1 , 3 , 5 , 7 , 9 P S I の各試料油 0.1 ml と、石油エーテル 10 ml を混合した各混合液をろ過したメンブランパッチでは、R G B 値は、図 19 に示す通りとなった。図 19 に示す各 R G B 値から求められる  $E_{R G B}$  は、図 20 に示す通りとなった。

## 【 0 0 5 2 】

低下圧力量の増加に伴って、メンブランパッチの色 ( 図 4 に示す「領域 R の色」参照 ) が濃色化する。従って、 $E_{R G B}$  も、単調に増加する。即ち、油に含まれる酸化防止剤の劣化度が進行するにつれ、 $E_{R G B}$  は、大きな値を示す。

## 【 0 0 5 3 】

## &lt; ガスクロマトグラフ質量分析による定性・定量分析 &gt;

ガスクロマトグラフ質量分析 ( G C / M S ) による定性・定量分析の結果について、図 21 及び図 22 を参照して説明する。これによって、上述したように低下圧力量と相関関係を有するメンブランパッチの色は、酸化防止剤の劣化度と相関関係を有し、酸化防止剤の劣化度の診断に用いることができることを確認する。

## 【 0 0 5 4 】

この分析は、次の試料油を対象として行った。即ち、試料油は、新油 ( 低下圧力 0 P S I ) と、R P V O T 法によって作製した、低下圧力 1 , 5 , 9 P S I の各酸化油とした。

## 【 0 0 5 5 】

図 21 上段に示す、新油による試料油のトータルイオンクロマトグラムでは、試料油として採用した油 ( 銘柄 : Mobil Jet oil II ) には、アミン系酸化防止剤である、P A N A と D O D P A が含まれていることが認められた。図 21 下段に示す、低下圧力 9 P S I の試料油のトータルイオンクロマトグラムでは、加水分解生成物が認められた。試料油の基油のポリオールエステルは、水の存在下で加熱すると、酸とアルコールに加水分解される。加水分解生成物は、2 - メチル酪酸、吉草酸、エナント酸、カプリル酸及びカプリン酸といったカルボン酸である。その他、エステル系化合物、1 , 4 - ナフトキノン、アニリン及びトリクレジルホスフェート類が、生成されていた。

10

20

30

40

50

## 【0056】

新油と低下圧力1, 5, 9PSIの各試料油に含まれるPANA及びDODPAの残存量は、図22に示す通りであった。この結果によれば、低下圧力量の増加に伴い、アミン系酸化防止剤の残存量が減少していることが認められる。特に、PANAでは、DODPAと比較して、低下圧力量の増加に伴う残存量の減少が顕著であった。

## 【0057】

## &lt;まとめ&gt;

発明者等は、油をろ過した後のメンブランパッチ12の色と潤滑油の劣化の間に一定の関係性があることを明らかにし、上述した特許文献2において油状態監視方法等を提案している。例えば、エステル系合成油に、アミン系酸化防止剤が添加されたタービン油では、アミンの酸化変質物(酸化生成物)がパッチの色に影響を与えるため、従来の潤滑油の測定が困難になることが分かった。近年、使用環境が高温化及び/又は過酷化するタービン油には耐熱酸化安定性に優れたアミン系酸化防止剤が添加されている。従って、アミン系酸化防止剤の酸化生成物が、メンブランパッチ12の色に与える影響を解明することはとても重要である。

10

## 【0058】

このような点を考慮して行った上述の実験の結果より、次のことが明らかとなった。メンブランパッチ12の色を用いたアミン系酸化防止剤の劣化診断の可能性が示唆された。

## 【0059】

(1)Wurster塩は、エステル系合成油中でイオンとなって溶けている。Wurster塩は、石油エーテルによって油の極性を低下させると析出する。Wurster塩が析出した混合液を、ろ過することで、Wurster塩を、メンブランフィルタ11で捕捉することができる。メンブランパッチ12は、Wurster塩を捕捉した領域Rが紫色となる。

20

## 【0060】

(2)アミン系酸化防止剤の劣化度の診断に採用可能な試料油と石油エーテルの混合比は、体積比で、試料油：石油エーテル=1：100である。このような混合比により、酸化生成物を捕捉したメンブランフィルタ11の色を、特許文献2の手法による酸化防止剤の劣化度の診断に適した濃度とすることができる。

## 【0061】

(3)アミン系酸化防止剤の酸化による変質物(酸化生成物)とメンブランパッチ12の色パラメータ( $E_{RGB}$ )の間には、図23に示すような、一定の関係がある。 $E_{RGB}$ は、特に、PANAの減少に応じて増加する。 $E_{RGB}$ の変化については、PANAの酸化生成物による影響が支配的である。PANAを捕捉した領域Rが、メンブランパッチ12で紫色として現れていると考えられる。

30

## 【0062】

## &lt;変形例&gt;

実施形態は、次のようにすることもできる。以下に示す変形例のうちの幾つかの構成は、適宜組み合わせ採用することもできる。以下では上記とは異なる点を説明することとし、同様の点についての説明は適宜省略する。

40

## 【0063】

(1)上記では、油(試料油)と石油エーテルの好ましい混合比として、体積比で、油：石油エーテル=1：100とした。上述した通り、低下圧力量が異なる各試料油において、石油エーテルの容量が変化しても、 $E_{RGB}$ には、ほとんど変化は認められない。従って、前述した混合比は、体積比で、試料油：石油エーテル=1：100より小さくするようにしてもよい。即ち、油と石油エーテルの混合比は、体積比で、油：石油エーテル=1：100以下とするようにしてもよい。

## 【0064】

(2)上記では、油(試料油)と石油エーテルの混合比を、体積比で、油：石油エーテル=1：100とし、油の容量を0.1mlとし、石油エーテルの容量を10mlとした

50

。油の容量と石油エーテルの容量は、混合比が前述した値となる範囲で、適宜変更するようによい。油の容量と石油エーテルの容量、換言すれば混合液の容量は、Wurster 塩を捕捉することとなるメンブランフィルタ 11 の領域（図 4 に示す「領域 R」参照）の面積に応じた量にするとよい。例えば、混合液の容量を 10.1 ml より多くする場合、混合液の増加量に応じて、メンブランフィルタ 11 における前述の領域を広くするようにしてもよい。一方、混合液の容量を 10.1 ml より少なくする場合、混合液の減少量に応じて、メンブランフィルタ 11 における前述の領域を狭くするようにしてもよい。実施形態における実験では、メンブランフィルタ 11 において、前述の領域は、上述した通り、直径が約 18 mm（面積：約 992 mm<sup>2</sup>）である。

【0065】

（3）上記では説明を省略したが、無極性溶媒として、ヘプタンを用いるようにしてもよい。この他、石油エーテルの主成分であるペンタンを用いるようにしてもよい。ヘプタン及びペンタンの誘電率と双極子モーメントは、上述した通りである。ヘプタン又はペンタンによっても、石油エーテルと同様の結果を得ることが可能である。無極性溶媒における双極子モーメントについて、その値は、0 Dである場合の他、極めて小さな所定の値であればよい。

【0066】

（4）上記では、特許文献 2 に準じて、色パラメータとして、 $E_{RGB}$  を例に説明した。酸化防止剤の劣化度を診断するための色パラメータは、これとは異なる表色系による色差とすることもできる。例えば、 $L^* a^* b^*$  表色系（CIE 1976）による色差  $E^* a b$  を採用することもできる。カラーセンサ 30 は、採用する表色系に対応したカラーセンサとされる。

【符号の説明】

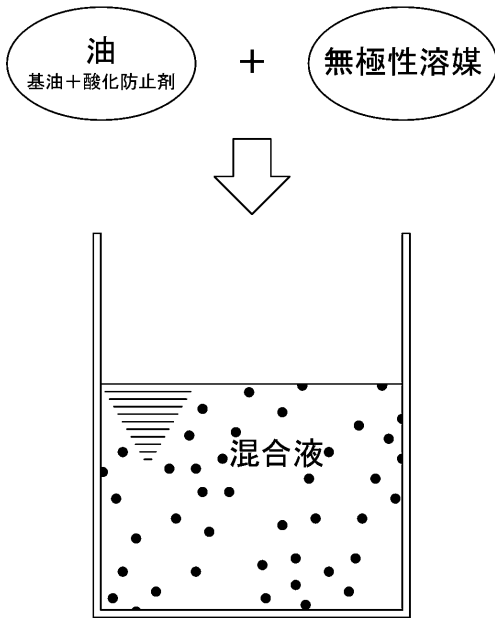
【0067】

- |    |            |    |           |    |       |
|----|------------|----|-----------|----|-------|
| 11 | メンブランフィルタ、 | 12 | メンブランパッチ、 | 20 | ろ過装置  |
| 21 | 防塵用蓋、      | 22 | シリンダ、     | 23 | フラスコ、 |
| 24 | 真空ポンプ      |    |           |    |       |
| 30 | カラーセンサ、    | R  | 領域        |    |       |

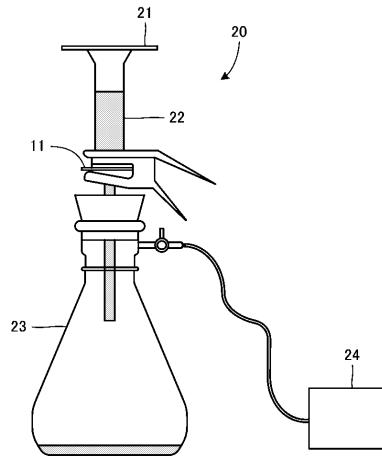
10

20

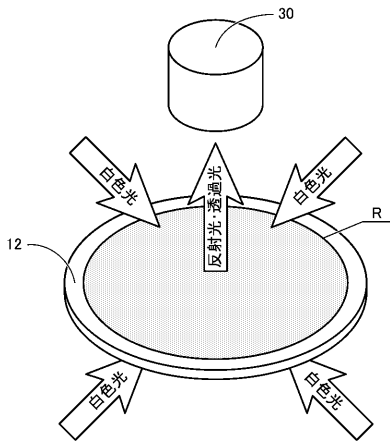
【図1】



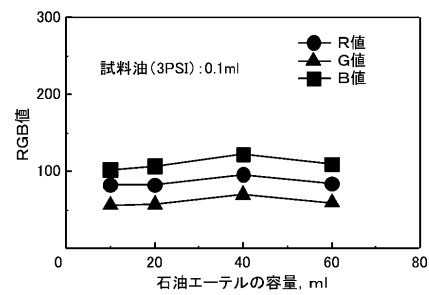
【図3】



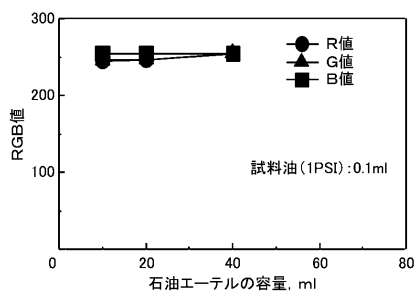
【図4】



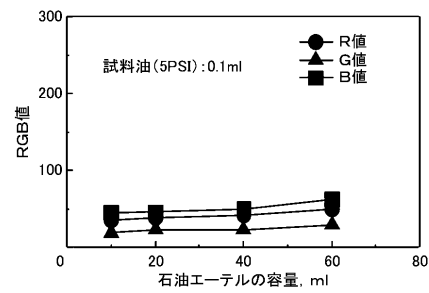
【図9】



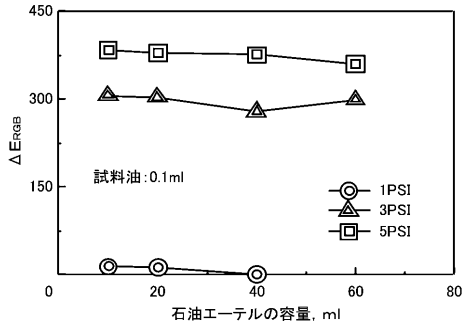
【図8】



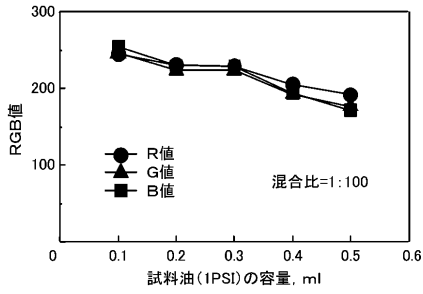
【図10】



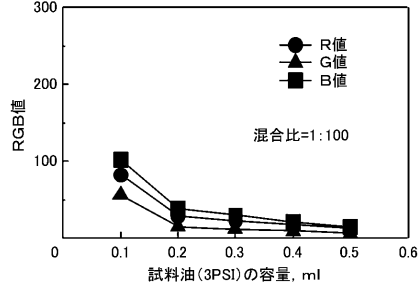
【図 1 1】



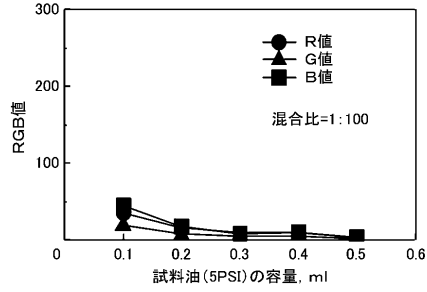
【図 1 3】



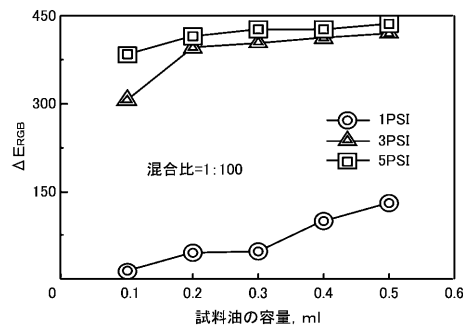
【図 1 4】



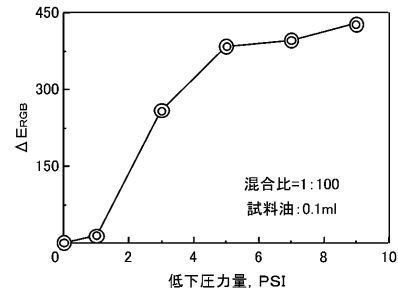
【図 1 5】



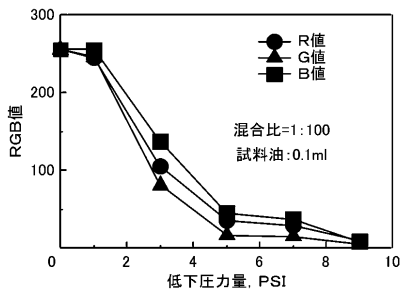
【図 1 6】



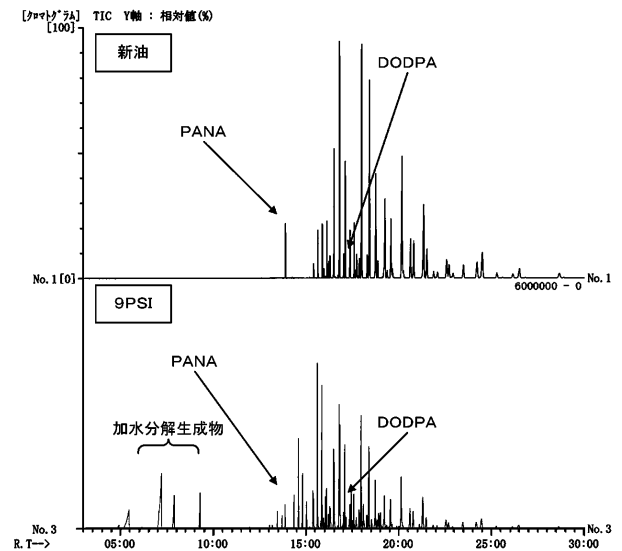
【図 2 0】



【図 1 9】

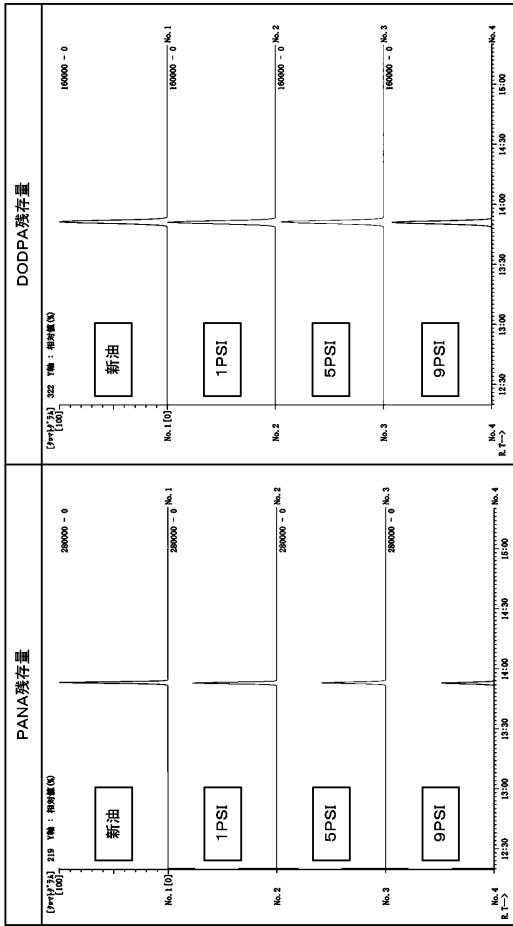


【図 2 1】

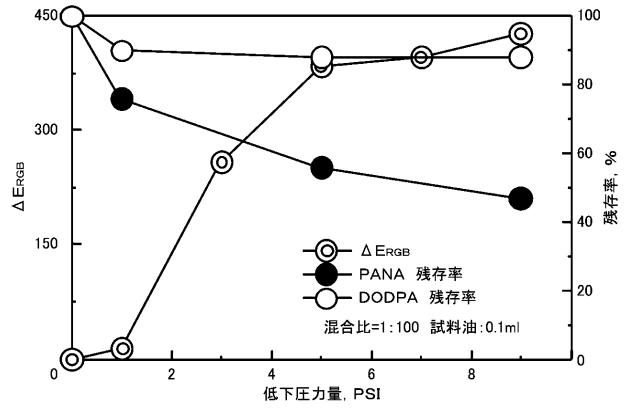




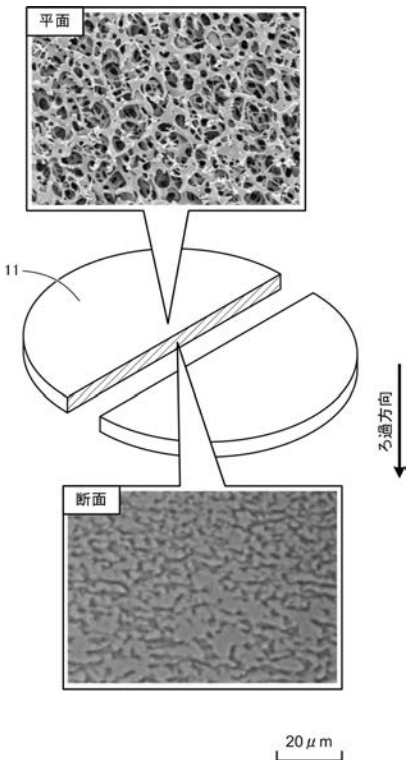
【 図 2 2 】



【 図 2 3 】



【 図 2 】



【 図 5 】



【 図 6 】

混合液	1	2	3	4
メンブランハッチ				
R値	11	10	247	202
G値	6	6	255	215
B値	10	10	255	245
$\Delta E_{reb}$	424	428	8	67

【 図 7 】

試料油 低下圧力量	石油エーテルの容量			
	10ml	20ml	40ml	60ml
1PSI				
3PSI				
5PSI				

【 図 1 2 】

試料油 低下圧力量	試料油の容量				
	0. 1ml	0. 2ml	0. 3ml	0. 4ml	0. 5ml
1PSI					
3PSI					
5PSI					

【 図 1 7 】

混合比	1	2	3	4
メンブランハッチ				

【 ☒ 1 8 】

試験油 低下圧力量	1PSI	3PSI	5PSI	7PSI	9PSI
メンブレンバッチ	