

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6088164号
(P6088164)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 20/20 (2006.01)
C O 1 B 32/336 (2017.01)
C O 1 B 32/342 (2017.01)
B O 1 J 20/28 (2006.01)
A 6 1 L 9/16 (2006.01)

B O 1 J 20/20 F
 C O 1 B 31/10
 C O 1 B 31/12
 B O 1 J 20/28 Z
 B O 1 J 20/20 D

請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-149838 (P2012-149838)
 (22) 出願日 平成24年7月3日(2012.7.3)
 (65) 公開番号 特開2014-12236 (P2014-12236A)
 (43) 公開日 平成26年1月23日(2014.1.23)
 審査請求日 平成27年7月2日(2015.7.2)

(73) 特許権者 506158197
 公立大学法人 滋賀県立大学
 滋賀県彦根市八坂町2500
 (73) 特許権者 391048049
 滋賀県
 滋賀県大津市京町4丁目1番1号
 (73) 特許権者 000004101
 日本合成化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区小松原町2番4号
 (74) 代理人 100094248
 弁理士 楠本 高義
 (74) 代理人 100129207
 弁理士 中越 貴宣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸着ボード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粉殻をアルカリ処理する工程と、
 アルカリ処理された粉殻を賦活処理することにより活性炭を得る工程と、
 前記活性炭、粉殻、及びポリビニルアルコール系樹脂を混合することにより素地体を得る工程と、
 前記素地体を乾燥させる工程と、
 を含む、
 前記活性炭の珪素含有量が0.5～6重量%である吸着ボードの製造方法。

【請求項2】

アルカリ処理された粉殻が賦活処理された活性炭の粒子と、
 粉殻粒と、
 を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、
 前記活性炭の珪素含有量が0.5～6重量%である吸着ボード。

【請求項3】

粉殻由来の活性炭の粒子と、
 粉殻粒と、
 を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、
 前記活性炭のBET比表面積が1,000m²/g以上であり、
 前記活性炭の珪素含有量が0.5～6重量%である吸着ボード。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、籾殻を炭化処理して得られる籾殻活性炭を用いてなる吸着ボードに関する。

【背景技術】

【0002】

建材などのボードに脱臭性能を付与するために、活性炭を含有させることが行われる。具体的には、例えば、活性炭を含む粒子同士を接着剤を介して固着させたボードや、通常のボードの表面や内層に活性炭を含む粒子の層を接着剤を介して固着させたボードが挙げられる。

10

【0003】

一方、このような目的に用いる活性炭の原料として、バイオマスとして大量入手が可能な籾殻の利用が期待されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、籾殻表面には、比表面積を増大させるための賦活化の障害となる強固なシリカ等の珪素成分皮膜が形成されている。この皮膜はアルカリ処理により除去が可能であるが、珪素成分を完全に除去した活性炭は、ポリビニルアルコールとの接着力が不良なため、活性炭を含む粒子同士をポリビニルアルコールを接着剤として固着させたボードの強度や、活性炭を含む粒子の層の耐剥離性に劣るといった問題がある。ポリビニルアルコールは水溶性であるので加工性に優れ、また籾殻との接着性に優れた接着剤として用いることができる（例えば、特許文献2参照）。また、ポリビニルアルコールは生分解性を有するので環境負荷の小さい接着剤として用いることができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

[特許文献1] 特開2004-345905号公報

[特許文献2] 特開2008-038139号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ポリビニルアルコールを介して比表面積が大きい活性炭粒子同士が強固に固着されてなる吸着ボード及び、この吸着ボードに用いられる籾殻活性炭を提供しようとする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る吸着ボードの製造方法は、籾殻をアルカリ処理する工程と、アルカリ処理された籾殻を賦活処理することにより活性炭を得る工程と、前記活性炭、籾殻、及びポリビニルアルコール系樹脂を混合することにより素地体を得る工程と、前記素地体を乾燥させる工程と、を含み、前記活性炭の珪素含有量が0.5～6重量%である。

【0007】

また、本発明に係る吸着ボードは、アルカリ処理された籾殻が賦活処理された活性炭の粒子と、籾殻粒と、を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、前記活性炭の珪素含有量が0.5～6重量%である。

40

【0008】

さらに、本発明に係る吸着ボードは、籾殻由来の活性炭の粒子と籾殻粒とを含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなり、前記活性炭のBET比表面積が1,000m²/g以上であり、前記活性炭の珪素含有量が0.5～6重量%である。

【0009】

また、本発明に係る籾殻活性炭は、前記吸着ボードの製造に用いられる活性炭であり、前記活性炭のBET比表面積が1,000m²/g以上であり、前記活性炭の珪素含有量が0.5～6重量%である。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明によると、環境負荷の小さい素材であるポリビニルアルコール系樹脂を介して比表面積が大きい活性炭粒子同士が強固に固着されてなる吸着ボードが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】NaOH水溶液の濃度と処理後の粉殻中の残留珪素の比率との関係を示すグラフ

。

【図2】処理温度と処理後の粉殻中の残留珪素の比率との関係を示すグラフ。

【図3】KOH水溶液の濃度と処理後の粉殻中の残留珪素の比率との関係を示すグラフ。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の吸着ボードは、臭い成分や有害気体成分を吸着する目的で製造されたものである。この吸着ボードは素材として活性炭を使用することにより吸着性能が与えられる。

本発明の吸着ボードに用いられる活性炭は、粉殻をアルカリ液で処理したのち、CO₂賦活処理、もしくはZnCl₂賦活処理などの賦活処理がされたものであり、この活性炭は、珪素含有率が0.5～6重量%であるものである。

【0013】

粉殻のアルカリ処理は粉殻をNaOH水溶液やKOH水溶液などのアルカリ水溶液と粉殻とを混合して攪拌することにより行うことができる。アルカリ水溶液の濃度は0.5～2モルであることが好ましい。処理温度は70～90℃、処理時間は処理温度にもよるが0.5～2時間が好ましい。処理温度が80～85℃、処理時間が0.8～1.2時間であることがさらに好ましい。

20

【0014】

このアルカリ処理により粉殻粒子の表面の珪素成分が処理時間が進むにつれ脱落する。アルカリ処理が過度に行われると粉殻粒子の表面の珪素成分がほぼ完全に脱落するが、本発明においては、粉殻粒子の表面に珪素成分が若干残留する程度のアルカリ処理を行う。

【0015】

粉殻粒子の表面に珪素成分が残留する割合はアルカリ処理後の粉殻の珪素成分の定量分析により求める。本発明においては、アルカリ処理後の粉殻の珪素含有率が0.5～6重量%であることが好ましい。粉殻粒子の表面に珪素成分が残留する割合はアルカリ処理の温度と時間を制御することにより調整することができる。

30

【0016】

粉殻をアルカリ液で処理したのちのCO₂賦活処理は、例えば、CO₂雰囲気中800～900℃、0.5～1時間で行うことが好ましい。

【0017】

粉殻をアルカリ液で処理したのちのZnCl₂賦活処理は、例えば、1～2モル/LのZnCl₂水溶液にアルカリ処理された粉殻を浸漬したのち水分を蒸発させ乾燥後、N₂雰囲気中500～600℃、1～2時間で行うことが好ましい。アルカリ処理後の粉殻の珪素含有率は0.5～6重量%であることが好ましい。アルカリ処理後の粉殻を上述の賦活処理することにより、BET比表面積が1000m²/g以上である粉殻活性炭を得ることができる。これに対して、粉殻をアルカリ処理することなく賦活処理を行った場合は、粉殻表面の珪素成分皮膜が障害となって十分な賦活がなされないため、得られる粉殻活性炭のBET比表面積はたかだか400～500m²/gである。

40

【0018】

また、粉殻粒子の表面の珪素成分がほぼ完全に脱落し、珪素含有率が0.5重量%未満となるようなアルカリ処理が行われると、その後の賦活処理により得られた粉殻活性炭の珪素含有率も0.5重量%未満となり、比表面積は1000m²/g以上であるが、このような粉殻活性炭はポリビニルアルコール系樹脂との親和性に乏しいので、ポリビニルアルコール系樹脂を接着剤として粉殻活性炭粒子同士を結着して得られる成形体は強度が低

50

い。

【0019】

これに対して、アルカリ処理後の粉殻を上述の賦活処理することにより得られた本発明の粉殻活性炭は珪素含有率が0.5～6重量%であり、珪素成分が表面に残留しているため、ポリビニルアルコール系樹脂との親和性が良く、このような粉殻活性炭を用いてポリビニルアルコール系樹脂を接着剤として粉殻活性炭粒子同士を結着して得られる成形体は強度が高い。また、この粉殻活性炭は比表面積が上述のように大きいので、成形体も優れた吸着能を有する。粉殻活性炭の珪素含有率が6重量%を越えて大きい場合は比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 未満となり、成形体の吸着能が劣る。

【0020】

アルカリ処理による粉殻の珪素成分の除去の程度は、使用するアルカリ処理液の種類や濃度や処理温度や処理時間に影響される。図1にアルカリ処理液としてNaOH水溶液を用い、処理温度85、処理時間1時間としたときの、水溶液の濃度と処理後の粉殻中の残留珪素の比率(重量%)との関係を示す。図1によると、処理液濃度が0.25～1モル/Lであれば処理後の粉殻中の残留珪素の比率が1.8～2重量%となる。処理液濃度が0.15モル/L以下であると処理後の粉殻中の残留珪素の比率が11.1重量%以上となる。

【0021】

図2にアルカリ処理液としてNaOH水溶液を用い、処理液濃度1モル/L、処理時間1時間としたときの、処理温度と処理後の粉殻中の残留珪素の比率(重量%)との関係を示す。図2によると、処理温度が40～85であれば処理後の粉殻中の残留珪素の比率が5.5～2重量%となる。また、処理温度が20であれば処理後の粉殻中の残留珪素の比率が17重量%となる。

【0022】

図3にアルカリ処理液としてKOH水溶液を用い、処理温度85、処理時間1時間としたときの、水溶液の濃度と処理後の粉殻中の残留珪素の比率(重量%)との関係を示す。図3によると、処理液濃度が0.251モル/Lであれば処理後の粉殻中の残留珪素の比率が3.6重量%となる。また、処理液濃度が0.05～1モル/L以下であると処理後の粉殻中の残留珪素の比率が16.7重量%以上となる。

【0023】

本発明の吸着ボードは、本発明の粉殻活性炭と、接着剤であるポリビニルアルコール系樹脂の水溶液とを混合してなる素地体をプレス成形し、プレスされた状態で加熱乾燥して得ることができる。あるいは、このような素地体を凍結し、次いで解凍したのちプレスし、プレスされた状態で加熱乾燥して得ることができる。いずれの場合においても、プレスされた状態で加熱乾燥したのち、無荷重状態でさらに加熱乾燥してもよい。

【0024】

本発明の吸着ボードにおけるこの接着剤の含有比率は2～20重量%であることが好ましい。

【0025】

本発明において用いるポリビニルアルコール系樹脂は、一般的に酢酸ビニルを共重合して得られるポリ酢酸ビニルをケン化して得られるもので、ビニルアルコール構造単位を主成分とし、そのケン化度に応じて未ケン化部分である酢酸ビニル構造単位を有する水溶性樹脂である。

【0026】

本発明で用いられるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度(JIS K6726に準拠して測定)は、通常500～10000であり、特に800～3000、殊に1500～2600である。

かかる平均重合度が小さすぎると、得られる吸着ボードの機械的強度が不十分となる場合があり、大きすぎると、粉殻活性炭とポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を混合してなる素地体の流動性が不足し、プレス成形時に過度な圧力が必要となる場合がある。

10

20

30

40

50

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、ケン化度（JIS K 6726 に準拠して測定）が、通常 50 ~ 100 モル%、特に 80 ~ 99.9 モル%、殊に 86 ~ 99.8 モル% であるものが好ましく用いられる。

【0027】

また、本発明では、ポリビニルアルコール系樹脂として、ビニルアルコール構造単位を主成分とし、部分的に側鎖に各種官能基を導入した変性ポリビニルアルコール系樹脂を用いることができる。かかる変性ポリビニルアルコール系樹脂としては、公知のものを用いることが可能であり、酢酸ビニルの重合時に各種単量体を共重合させ、これをケン化して得られた変性ポリビニルアルコール系樹脂や、未変性ポリビニルアルコールに後変性によって各種官能基を導入した変性ポリビニルアルコール系樹脂などが挙げられる。

10

【0028】

本発明の初級活性炭は単独でポリビニルアルコール系樹脂を接着剤として初級活性炭粒子同士を結着して成形体を得ることができるが、吸着性能を著しく損なわない程度に、例えば含有率 30 重量% 以下で充填材を含有させてもよい。このような充填材としては、木材屑、初級以外の種子殻、石膏、炭酸カルシウムなどの無機塩類が例示される。

【0029】

本発明の吸着ボードの他の態様は、本発明の初級活性炭を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなる活性炭層を含む吸着ボードである。このような吸着ボードは、パーティクルボードのような基材ボードの表面に、本発明の初級活性炭とポリビニルアルコール系樹脂の水溶液とを混合してなる素地体を層状に塗布したのち加熱乾燥して得ることができる。あるいはその素地体を予めシート状に成形したのち基材ボードの表面に貼付して加熱乾燥して得ることができる。さらには、2 個の基材ボードのあいだにこの素地体を層状にサンドイッチして加熱乾燥して得ることができる。

20

【0030】

本発明の吸着ボードのさらに他の態様は、本発明の初級活性炭と初級粒を含む粒子同士がポリビニルアルコール系樹脂を介して結合されてなる吸着ボードである。このような吸着ボードは、本発明の初級活性炭と、初級と、ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液とを混合してなる素地体をプレス成形し、プレスされた状態で加熱乾燥して得ることができる。あるいは、このような素地体を凍結し、次いで解凍したのちプレスし、プレスされた状態で加熱乾燥して得ることができる。いずれの場合においても、プレスされた状態で加熱乾燥したのち、無荷重状態でさらに加熱乾燥してもよい。初級とポリビニルアルコール系樹脂との接着力が高いので、この態様では極めて高強度の吸着ボードを得ることができる。また、この態様においても、吸着性能を著しく損なわない程度に、例えば含有率 30 重量% 以下で充填材を含有させてもよい。このような充填材としては、木材屑、初級以外の種子殻、石膏、炭酸カルシウムなどの無機塩類が例示される。

30

【実施例】

【0031】

実施例、比較例における BET 比表面積は島津製作所社製；トライスター II 2030 により測定（N₂、77°K）した。

【0032】

初級活性炭の調製

40

【0033】

[実施例 1]

1 モルの NaOH 水溶液 10 重量部に初級 1 重量部を投入し、85 で 1 時間加熱処理した。処理後の初級を水洗、乾燥したのち CO₂ 賦活処理を行い、初級活性炭を得た。CO₂ 賦活処理条件は、CO₂ 流量：1000 cc/min、温度 900、処理時間 30 min であった。

【0034】

[実施例 2]

実施例 1 で用いた初級に代えて粉碎された初級（100 メッシュパス）を用いたほかは実

50

実施例 1 と同様にして粗殻活性炭を得た。

【 0 0 3 5 】

[実施例 3]

CO₂ 賦活処理に代えて ZnCl₂ 賦活処理を行ったほかは実施例 1 と同様にして粗殻活性炭を得た。ZnCl₂ 賦活処理は、NaOH 処理した粗殻 1 重量部を 1 モルの ZnCl₂ 水溶液 10 重量部に投入し、100 で水分を蒸発させたのち残渣物を 105 で 12 hr 乾燥後、N₂ 雰囲気です 00 1 hr 加熱することにより行った。

【 0 0 3 6 】

[実施例 4]

実施例 3 で用いた粗殻に代えて実施例 2 で用いた粉碎された粗殻 (100 メッシュパス) を用いたほかは実施例 3 と同様にして粗殻活性炭を得た。

10

【 0 0 3 7 】

[実施例 5]

NaOH 水溶液に代えて 0 . 2 5 モルの KOH 水溶液を用いたほかは実施例 1 と同様にして粗殻活性炭を得た。得られた粗殻活性炭の比表面積は 1 1 5 0 m² / g であった。

【 0 0 3 8 】

[比較例 1]

実施例 1 で用いた未処理の粗殻に対して実施例 1 と同様の CO₂ 賦活処理を行い、粗殻活性炭を得た。

【 0 0 3 9 】

20

[比較例 2]

実施例 2 で用いた未処理の粉碎された粗殻に対して実施例 1 と同様の CO₂ 賦活処理を行い、粗殻活性炭を得た。

【 0 0 4 0 】

[比較例 3]

2 モルの NaOH 水溶液 10 重量部に粗殻 1 重量部を投入し、95 で 3 時間加熱処理した。処理後の粗殻を水洗、乾燥したのち実施例 1 と同様の CO₂ 賦活処理を行い、粗殻活性炭を得た。

【 0 0 4 1 】

表 1 に粗殻活性炭の灰分、BET 比表面積、気孔容積、気孔サイズの測定結果を示す。

30

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

	灰分 (重量%)	比表面積 (m ² /g)	気孔容積 (cm ³ /g)	気孔サイズ (nm)
実施例 1	2. 0	1 1 8 0	0. 5 6 0	1. 9 0
実施例 2	4. 2	1 3 8 4	1. 0 2	2. 9 6
実施例 3	1 3. 2	1 3 4 2	0. 7 5 0	2. 2 2
実施例 4	1 2. 0	1 0 3 7	0. 7 6 6	2. 9 5
比較例 1	1 5. 7	4 2 4	0. 2 4 2	2. 2 8
比較例 2	1 6. 7	4 3 8	0. 2 4 0	2. 1 2
比較例 3	—	1 4 0 0	1. 0 2	2. 9 6

40

【 0 0 4 3 】

なお、表 1 の実施例 1、実施例 2 の灰分の成分のほとんどは SiO₂ であった。実施例 3、実施例 4 の灰分は Zn 成分を含むものであり、SiO₂ の含有率は約 2 ~ 4 重量% であった。

50

【 0 0 4 4 】

吸着ボードの作成

【 0 0 4 5 】

[実施例 6]

実施例 1 で得られた粉殻活性炭 1 重量部を、ケン化度 9 8 . 5 %、重合度 1 8 0 0 のポリビニルアルコール水溶液（濃度 1 5 重量%）の 1 重量部と混合し 2 M P a でプレス成形してプレス状態で 1 8 0 1 2 分間の加熱を行い幅 1 0 m m、厚み 7 m m、長さ 7 5 m m のボード片を得た。このボード片は、内装材として使用するのに十分な強度と、優れた吸着能を有していた。

【 0 0 4 6 】

[実施例 7]

実施例 5 で得られた粉殻活性炭 1 重量部を実施例 6 と同様のポリビニルアルコール水溶液 1 重量部と混合し 2 M P a でプレス成形してプレス状態で 1 8 0 1 2 分間の加熱を行い幅 1 0 m m、厚み 7 m m、長さ 7 5 m m のボード片を得た。このボード片は、内装材として使用するのに十分な強度と、優れた吸着能を有していた

【 0 0 4 7 】

[比較例 4]

比較例 3 で得られた粉殻活性炭を用いたほかは実施例 6 と同様にしてプレス成形、加熱してボード片を得た。このボード片は内装材として用いるための加工操作時に壊れてしまうほど強度が低く、実用化不能であった。

【 0 0 4 8 】

[実施例 8]

実施例 2 で得られた粉殻活性炭 1 重量部と粉殻 1 重量部とケン化度 9 8 . 5 %、重合度 1 8 0 0 のポリビニルアルコールの 1 0 重量%水溶液 3 重量部を混練して混練物を得た。この混練物を攪拌しつつ 8 0 に加熱して乾燥し、粉粒体を得た。この粉粒体 1 2 0 g を縦 1 0 c m、横 1 4 . 5 c m、厚さ 2 . 4 c m のキャピティを有する型に入れて加圧成形し造形体とした。造形体を加圧状態でキャピティ内に 0 . 2 M P a の水蒸気源から水蒸気を 3 分間導入して造形体を処理した。開型してこの成形体を - 2 0 で 2 0 分間冷凍したのち室温で解凍した。解凍後 8 0 2 0 分の加熱により加熱乾燥し粉殻成形体を得た。この粉殻成形体はかさ高であり優れた吸着能を有しかつ内装材として十分な強度を有していた。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 9 】

本発明の吸着ボードは、空気中の有害気体成分を吸収して室内を浄化する建材、自動車用内装材に適用可能である。また、本発明の吸着ボードは、粉殻という国内でコンスタントに大量に発生する天然物由来であり、接着剤であるポリビニルアルコール系樹脂も一般に生分解性を有するので、本発明の吸着ボードは、土壌改良材や肥料として土地に還元できるリサイクル素材となる可能性が大である。とくに、K O H 処理を採用した吸着ボードは、肥料成分である珪素やカリウムを含有しているのでリサイクルにより稲倒れ防止効果のあるすぐれた土壌改良材や肥料となり得る。

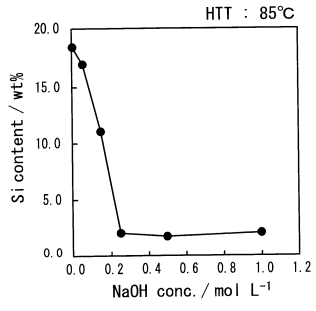
10

20

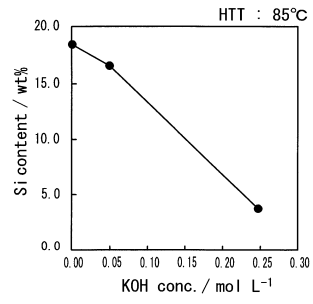
30

40

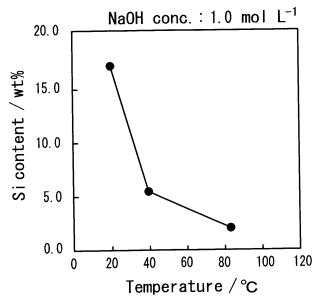
【 1】



【 3】



【 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
A 6 1 L	9/01	(2006.01)	A 6 1 L	9/16	D
C 0 8 L	29/04	(2006.01)	B 0 1 J	20/20	E
C 0 8 K	3/04	(2006.01)	A 6 1 L	9/01	B
			C 0 8 L	29/04	A
			C 0 8 K	3/04	

- (72)発明者 菊地 憲次
滋賀県彦根市八坂町 2 5 0 0 公立大学法人 滋賀県立大学内
- (72)発明者 徳満 勝久
滋賀県彦根市八坂町 2 5 0 0 公立大学法人 滋賀県立大学内
- (72)発明者 山田 雅章
静岡県静岡市駿河区大谷 8 3 6 静岡大学農学部内
- (72)発明者 脇坂 博之
滋賀県長浜市三ツ矢元町 2 7 - 3 9 滋賀県東北部工業技術センター内
- (72)発明者 神澤 岳史
滋賀県長浜市三ツ矢元町 2 7 - 3 9 滋賀県東北部工業技術センター内
- (72)発明者 渋谷 光夫
大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 日本合成化学工業株式会社内

審査官 河野 隆一朗

- (56)参考文献 特開昭 4 8 - 0 9 3 5 9 1 (J P , A)
特許第 1 4 2 3 0 5 (J P , C 2)
特開 2 0 0 8 - 2 7 3 8 1 6 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 9 3 7 7 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 3 4 2 0 4 (J P , A)
特開昭 5 1 - 0 3 9 5 9 4 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 6 9 9 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 0 / 0 0	-	2 0 / 3 4
A 6 1 L	9 / 0 0	-	9 / 0 4
A 6 1 L	9 / 1 4	-	9 / 2 2
C 0 1 B	3 1 / 0 0	-	3 1 / 3 6
C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4