

(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2012-250134

(P2012-250134A)

(43) 公開日 平成24年12月20日(2012.12.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/02 J	2E110
B01J 37/02 (2006.01)	B01J 37/02 301C	4G169
C09D 1/00 (2006.01)	C09D 1/00	4J038
C09D 5/16 (2006.01)	C09D 5/16	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-228171 (P2009-228171)
 (22) 出願日 平成21年9月30日 (2009.9.30)

(71) 出願人 000010087
 TOTO株式会社
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男
 (72) 発明者 早川 信
 福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内
 (72) 発明者 北崎 聡
 福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内
 (72) 発明者 亀島 順次
 福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒塗装体およびそのための光触媒コーティング液

(57) 【要約】

【課題】 基材、特に有機基材への浸食を防止しながら、種々の特性、とりわけ有害ガス分解性と耐候性とに優れた光触媒塗装体の提供。

【解決手段】 基材と、該基材上に設けられた光触媒層とを備えてなる光触媒塗装体であって、前記光触媒層が、該光触媒層全体を100質量%としたときに、1質量%を超え3質量%未満の光触媒粒子と、92質量%を超え99質量%未満の無機酸化物粒子と、を主成分として含むものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、該基材上に設けられた光触媒層とを備えてなる光触媒塗装体であって、前記光触媒層が、該光触媒層全体を 100 質量%としたときに、
1 質量%を超え 3 質量%未満の光触媒粒子と、
92 質量%を超え 99 質量%未満の無機酸化物粒子と、
0 質量%以上 5 質量%未満のバインダーと、
を含んでなる、光触媒塗装体。

【請求項 2】

前記光触媒層全体を 100 質量%としたときに、前記光触媒粒子を 1.1 質量%以上 2.9 質量%以下、前記無機酸化物粒子を 92.1 質量%以上 98.9 質量%以下としてなる、請求項 1 に記載の光触媒塗装体。

10

【請求項 3】

前記基材の表面が、有機物質を含む樹脂を含有し、該表面に前記光触媒層が設けられてなる、請求項 1 または 2 に記載の光触媒塗装体。

【請求項 4】

前記有機物質を含む樹脂が、非シリコン系樹脂である、請求項 3 に記載の光触媒塗装体。

【請求項 5】

前記光触媒粒子が酸化チタン粒子である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

20

【請求項 6】

前記無機酸化物粒子が、シリカ粒子である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

【請求項 7】

前記光触媒粒子が、走査型電子顕微鏡により 20 万倍の視野に入る任意の 100 個の粒子の長さを測定することにより算出される、10 nm 以上 100 nm 以下の個数平均粒径を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

【請求項 8】

前記無機酸化物粒子が、走査型電子顕微鏡により 20 万倍の視野に入る任意の 100 個の粒子の長さを測定することにより算出される、5 nm を超え 100 nm 以下の個数平均粒径を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

30

【請求項 9】

外装材として用いられる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

【請求項 10】

光触媒コーティング液の乾燥物質量を 100 質量%としたときに、
溶媒と、
1 質量%を超え 3 質量%未満の光触媒粒子と、
92 質量%を超え 99 質量%未満の無機酸化物粒子と、
0 質量%以上 5 質量%未満のバインダーとを含んでなる
光触媒コーティング液。

40

【請求項 11】

前記光触媒コーティング液の乾燥物質量を 100 質量%としたときに、前記光触媒粒子を 1.1 質量%以上 2.9 質量%以下、前記無機酸化物粒子を 92.1 質量%以上 98.9 質量%以下としてなる、請求項 10 に記載の光触媒コーティング液。

【請求項 12】

基材に塗装して使用される光触媒コーティング液であって、前記基材の表面が、有機物質を含む樹脂を含有し、該表面に前記光触媒コーティング液を塗装して形成された光触媒層が設けられる、請求項 10 または 11 に記載の光触媒コーティング液。

【請求項 13】

50

前記樹脂が非シリコン系樹脂である、請求項 12 に記載の光触媒コーティング液。

【請求項 14】

前記光触媒粒子が酸化チタン粒子である、請求項 10 ~ 13 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

【請求項 15】

前記無機酸化物粒子が、シリカ粒子である、請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

【請求項 16】

前記光触媒粒子が、走査型電子顕微鏡により 20 万倍の視野に入る任意の 100 個の粒子の長さを測定することにより算出される、10 nm 以上 100 nm 以下の個数平均粒径を有する、請求項 10 ~ 15 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

10

【請求項 17】

前記無機酸化物粒子が、走査型電子顕微鏡により 20 万倍の視野に入る任意の 100 個の粒子の長さを測定することにより算出される、5 nm を超え 100 nm 以下の個数平均粒径を有する、請求項 10 ~ 16 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、建築物等の外装材としての光触媒塗装体およびその形成のための光触媒コーティング液に関する。

20

【背景技術】

【0002】

酸化チタンなどの光触媒が、建築物の外装材など多くの用途において近年利用されている。光触媒の利用により、光エネルギーを利用して種々の有害物質を分解したり、あるいは、光触媒が塗布された基材表面を親水化して表面に付着した汚れを容易に水で洗い流すことが可能となる。

【0003】

例えば、バインダー成分としてのシリカゾルと光触媒性二酸化チタンとを含有する塗膜を基体に形成して光触媒体を得る技術が知られている（例えば、特開平 11 - 169727 号公報（特許文献 1））。この技術にあっては、シリカゾルの添加量が SiO₂ 基準で二酸化チタンに対して 20 ~ 200 重量部であるとされている。

30

【0004】

このような光触媒層を基材表面に形成する構成において、基材が有機材料であると、光触媒の光触媒活性により有機材料が分解または劣化するおそれがある。この問題に対処するため、光触媒層と担体との間にシリコン変性樹脂等の接着層を設け、下地の担体を光触媒作用による劣化から保護する技術が知られている（国際公開第 97 / 00134 号（特許文献 2））。この先行技術にあっては、光触媒量が 20 重量% を超える量の例が具体的に開示され、また基材の分解または劣化が有効に防止されたとしている。

【0005】

さらに、光触媒層と、基材との間に、シリコン変性樹脂と有機防カビ剤とを含む中間層を設け、基剤の分解または劣化を防止する提案もなされている（特許第 4092434 号（特許文献 3））。

40

【0006】

光触媒層における光触媒量が少なければ、上述の基材の分解または劣化の可能性は小さくなるが、その結果、光触媒による諸作用も小さくなるおそれがある。従って、国際公開第 98 / 03607 号（特許文献 4）、特開 2004 - 51644 号（特許文献 5）などには、光触媒量が 5 重量% 以下とされた光触媒層の開示があるが、これらは、諸特性、とりわけ有害ガス分解性に関して適切な組成または構造とされているとは言い難い。例えば、国際公開第 98 / 03607 号にあっては、光触媒量に対してシリカ粒子の存在量が本発明のそれよりも極めて少なく、また特開 2004 - 51644 号は疎水性樹脂の添加に

50

において本発明と相違する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-169727号公報

【特許文献2】国際公開第97/00134号パンフレット

【特許文献3】特許第4092434号公報

【特許文献4】国際公開第98/03607号パンフレット

【特許文献5】特開2004-51644号

【発明の概要】

【0008】

本発明者らは、今般、光触媒粒子と無機酸化物粒子とを特定の比率で含み、なおかつ加水分解性シリコンを含まないか又は極力少量に抑えた特定の組成で光触媒層を構成することにより、基材、特に有機基材への浸食を抑制しながら、種々の特性、とりわけ有害ガス分解性と耐候性とに優れた光触媒塗装体が得られるとの知見を得た。

【0009】

したがって、本発明は、基材、特に有機基材への浸食を防止しながら、種々の特性、とりわけ有害ガス分解性と耐候性とに優れた光触媒塗装体およびその形成のために用いられる光触媒コーティング液の提供をその目的としている。

【0010】

そして、本発明による光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられた光触媒層とを備えてなる光触媒塗装体であって、前記光触媒層が、該光触媒層全体を100質量%としたときに、1質量%を超え3質量%未満の光触媒粒子と、92質量%を超え99質量%未満の無機酸化物粒子と、0質量%以上5質量%未満のバインダーとを含んでなる。

【0011】

また、本発明による光触媒コーティング液は、上記光触媒塗装体の製造に用いられる光触媒コーティング液であって、光触媒コーティング液の乾燥物質量を100質量%としたときに、溶媒と、1質量%を超え3質量%未満の光触媒粒子と、92質量%を超え99質量%未満の無機酸化物粒子と、0質量%以上5質量%未満のバインダーとを含んでなる。

【0012】

本発明による光触媒塗装体は、基材、特に有機基材への浸食を有効に防止しながら、種々の特性、とりわけ有害ガス分解性と耐候性とに優れる。さらに、本発明の好ましい態様によれば、親水性、および所望の各種被膜特性（透明性、膜強度等）にも優れた光触媒塗装体が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0013】

光触媒塗装体

本発明の一形態によれば、光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられた光触媒層とを備えてなる光触媒塗装体であって、前記光触媒層が、該光触媒層全体を100質量%としたときに、1.0質量%を超え3.0質量%未満の光触媒粒子と、92.0質量%を超え99.0質量%未満の無機酸化物粒子と、0質量%以上5.0質量%未満のバインダーとを含んでなる。

【0014】

本発明による光触媒層は、従来、光触媒塗装体に対して一般的に必要なと認識されてきた光触媒の量、さらには無機酸化物粒子に対する量に比較して、かなり少ない光触媒量を含んでなる。このような少ない光触媒量により、光触媒と基材との直接的な接触を抑えることができ、それにより基材の分解または浸食が有効に抑制されると考えられる。一方で、高い耐候性が実現されながら、光触媒活性、とりわけ有害ガス分解性は、光触媒量が少ない量にもかかわらず、維持されあるいはむしろ改善が図られており、このことは当業者にとり意外な事実であるといえる。

10

20

30

40

50

【0015】

本発明による光触媒塗装体の上述のような意外な作用効果が得られる理由は定かではないが、それは以下の通りと考えられる。しかし、以下の説明はあくまで仮説であり、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0016】

まず、本発明において光触媒層は、光触媒粒子および無機酸化物粒子の二種類の粒子から基本的に構成されるため、粒子間の隙間が豊富に存在する。光触媒層のバインダーとして広く用いられる加水分解性シリコンを多量に使用した場合にはそのような粒子間の隙間を緻密に埋めてしまうため、ガスの拡散を妨げるものと考えられる。本発明において光触媒層は加水分解性シリコンを含まないか、含むとしても該光触媒層全体を100質量%としたときに、その量に対して少ない量であるため、粒子間の隙間を十分に確保することができる。そして、この隙間によってNO_xやSO_x等の有害ガスが光触媒層中に拡散しやすい構造が実現され、その結果、有害ガスが光触媒粒子と効率良く接触して光触媒活性により分解されるのではないかと考えられる。また、本発明の光触媒塗装体にあつては、とりわけ有機物質を含む樹脂を含有する基材の耐候性における、光触媒が基材を攻撃する負の効果と光触媒自体の紫外線吸収によって基材に到達する紫外線量を低減する正の効果において、正の効果が負の効果に打ち勝つ光触媒量と無機酸化物量とそれらにより形成される空隙のバランスが存在することは意外な事実であるといえる。

10

【0017】

上記のような作用効果および特性ゆえ、本発明による光触媒塗装体は、特に低緯度の熱帯、亜熱帯地方などの紫外線量が多く、かつ高温・多湿の気象条件下においても利用が可能である。

20

【0018】

基材

本発明において、基材は、その上に光触媒層を形成可能な材料であれば無機材料、有機材料を問わず種々の材料であつてよく、その形状も特に限定されない。

材料の観点からみた基材の好ましい例としては、金属、セラミック、ガラス、樹脂、ゴム、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、木、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの表面に少なくとも一層の被膜を有するものが挙げられる。

30

【0019】

用途の観点からみた基材の好ましい例としては、建材、建物外装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碑子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、屋外用照明器具、台及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等といった外装材全般が挙げられる。

【0020】

本発明の好ましい態様によれば、基材は、基材の表面が、有機物質を含む樹脂を含有しているのが好ましい。基材全体が有機材料で構成されているものであつてもよく、また無機材料で構成された基材の表面が有機材料で被覆されたもの（例えば化粧板）であつてもよい。さらに、有機材料を含む樹脂以外に無機顔料や無機質の体質顔料等が添加されていてもよい。本発明による光触媒塗装体は、光触媒活性により損傷を受けやすい有機材料を浸食し難いものであることから、中間層を介在させることなく、光触媒層という一つの層で優れた機能を有する光触媒塗装体を製造することができる。

40

【0021】

さらに本発明の好ましい態様によれば、前記樹脂が、非シリコン系樹脂であつてよい。従来、光触媒塗装体にあつては、光触媒層の光触媒活性による基材への影響を、シリコン系樹脂からなる層を基材との間に設けることで抑えることが一般的に行われてきた。本発明によれば、このような従来一般的に設けられてきたシリコン系樹脂ではなく、非シリコン系樹脂に直接光触媒層を設けることが出来る。その結果、本発明は、その利用

50

、適用範囲が大きく拡大されるとの点で極めて有利となる。

【0022】

光触媒塗装体の光触媒層

本発明の一形態によれば、光触媒塗装体の光触媒層は、該光触媒層全体を100質量%としたときに、1.0質量%を超え3.0質量%未満の光触媒粒子と、92.0質量%を超え99.0質量%未満の無機酸化物粒子と、0質量%以上5.0質量%未満のバインダーとを含んでなる。

本発明の好ましい態様によれば、該光触媒層全体を100質量%としたときに、光触媒粒子を1.1質量%以上2.9質量%以下、前記無機酸化物粒子を92.1質量%以上98.9質量%以下としてなるものが好ましい。

【0023】

本発明の好ましい態様によれば、光触媒層は0.5 μ m以上3 μ m以下の膜厚を有するのが好ましい。より好ましい膜厚の範囲は0.5 μ m以上3.0 μ m以下であり、さらに好ましくは1.0 μ m以上2.0 μ m以下である。このような範囲内であると、光触媒層と基材の界面に到達する紫外線が十分に減衰されるので耐候性が向上する。また、無機酸化物粒子よりも含有比率が低い光触媒粒子を膜厚方向に増加させることができるので、有害ガス分解性も向上する。さらには、透明性、膜強度においても優れた特性が得られる。

【0024】

本発明に用いる光触媒粒子は、光触媒活性を有する粒子であれば特に限定されないが、その好ましい例としては、酸化チタン(TiO_2)、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 のような金属酸化物の粒子が挙げられ、より好ましくは酸化チタン粒子、最も好ましくはアナターゼ型酸化チタン粒子である。また、酸化チタンはバンドギャップエネルギーが高く、従って、光励起には紫外線を必要とし、光励起の過程で可視光を吸収しないので、補色成分による発色が起こらない点で有利である。酸化チタンは、粉末状、ゾル状、溶液状など様々な形態で入手可能であるが、光触媒活性を示すものであれば、いずれの形態でも使用可能である。

【0025】

本発明の好ましい態様によれば、光触媒粒子は10nm以上100nm以下の平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは10nm以上60nm以下である。なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により20万倍の視野に入る任意の100個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が好ましいが、略円形や楕円形でもよく、その場合の粒子の長さは $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として略算出される。

【0026】

本発明に用いる無機酸化物粒子は、光触媒粒子と共に層を形成可能な無機酸化物の粒子であれば特に限定されず、その好ましい例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、ポロニア、マグネシア、カルシア、フェライト、無定型チタニア、ハフニア等の単一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム等の複合酸化物の粒子が挙げられ、より好ましくはシリカ粒子である。

【0027】

本発明の無機酸化物粒子は、平均粒径が5nmを超え100nm以下であることが好ましく、より好ましくは10nm以上50nm以下である。なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により20万倍の視野に入る任意の100個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が最も良いが、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として略算出される。

【0028】

本発明の光触媒層は、加水分解性シリコーンの乾燥物、加水分解性シランの乾燥物、無定形の無機酸化物、樹脂バインダー、アルカリシリケートの群から選ばれる少なくとも1種のバインダーを含むことができ、これらの物質はバインダーとして光触媒層の強度向上に寄与する。しかしながら、場合によって、その存在が光触媒活性の発現または有害ガス分解性に有利な間隙の形成に影響を与えることがある。従って、本発明にあつては、有害

10

20

30

40

50

ガス分解性を確保できる程度であれば上記バインダーを任意成分として含有することは許容されるが、またその添加は控えるまたは少量とすることが好ましい。場合により全く含まないことが好ましい。具体的には、上記バインダー成分の含有量は、該光触媒層全体を100質量%としたときに、0質量%以上5.0質量%未満であり、好ましくは3.0質量%以下、最も好ましくは0質量%である。

【0029】

ここで、加水分解性シリコーン及び/又は加水分解性シランとしては、4官能シリコーン化合物及び/又は4官能シランがよく使用され、例えば、エチルシリケート40（オリゴマー、Rがエチル基）、エチルシリケート48（オリゴマー、Rがエチル基）メチルシリケート51（オリゴマー、Rがメチル基）（いずれもコルコート社製）、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランの形で市販されている。これらの加水分解性シリコーン及び/又は加水分解性シランは、光触媒コーティング液を塗布後、乾燥に伴い縮合が進み、乾燥物となる。

10

【0030】

上述したように、加水分解性シランモノマーとしては、テトラアルコキシシラン等の4官能性のシランモノマーが親水機能の面から好ましいが、トリアルコキシオルガノシラン等の3官能性モノマーやジアルコキシオルガノシラン等の2官能性モノマーも利用できる。加水分解性シリコーンとしてもテトラアルコキシシラン等の4官能性のシランモノマーの加水分解・縮重合物が親水機能の面から好ましいが、2~4官能加水分解性シラン単位を少なくとも1つ含む加水分解・縮重合物であれば好適に利用できる。

20

【0031】

ここで、無定形の無機酸化物としては、粒子形状を伴わない無定形酸化チタン、無定形シリカ、無定形アルミナ等が好適に利用可能である。

【0032】

また、樹脂バインダーとしては、フッ素樹脂バインダー、シリコーン変性アクリルバインダー、シリコーン変性エポキシバインダー、シリコーン変性ウレタンバインダー、シリコーン変性ポリエステルバインダー等の耐候性の強いバインダーが好ましいが、場合によっては、アクリルバインダー、エポキシバインダー等も利用可能である。

【0033】

樹脂バインダーとしての一形態としては、例えば樹脂エマルジョン重合体が好適に利用できる。樹脂エマルジョン重合体としては、シリコーンエマルジョン重合体、フッ素樹脂エマルジョン重合体、アクリルシリコーンエマルジョン重合体、シリコーン変性エマルジョン重合体、シリコーン変性ウレタンエマルジョン重合体、シリコーン変性ポリエステルエマルジョン重合体等の耐候性の強い重合体が好ましいが、場合によっては、アクリルエマルジョン重合体等も利用可能である。

30

【0034】

アルカリシリケートとしては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等が好適に利用可能である。

【0035】

さらに、本発明の光触媒層には、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、銅、銀、白金および金からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属又は金属化合物を添加することにより、さらに高い抗菌・防カビ性能を発現させることができる。ただし、その存在は、上述の光触媒粒子および無機酸化物粒子による粒子間の空隙の形成に影響を与えないことが望ましく、従って、その添加量は微量でよく、またその作用の発現に必要な量は微量である。具体的には、光触媒に対して、0.01~10質量%、より好ましくは0.05~5質量%程度の添加量が好ましい。また、金属化合物としては、例えば、上記金属のグルコン酸塩、硫酸塩、リンゴ酸塩、乳酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、キレート等が好適に利用できる。

40

【0036】

本発明の光触媒層には、光触媒粒子と、無機酸化物粒子と、任意成分としてのバインダ

50

一と、に加えてさらに、難水溶性又は非水溶性の無機塩や樹脂粒子が含有されて良く、その添加量は、該光触媒層全体を100質量%としたときに、0質量%以上10質量%未満であり、好ましくは5質量%以下、最も好ましくは0質量%で含有されていてもよい。ただし、その存在は、上述の光触媒粒子および無機酸化物粒子による粒子間の間隙の形成に影響を与えないことが望ましい。

【0037】

難水溶性又は非水溶性の無機塩としては、例えば、水酸化アルミニウム、ペーライト、炭酸カルシウム等が好適に利用できる。

【0038】

樹脂粒子としては、球状、板状等の粒子を利用することで意匠上艶調整が可能な場合があり、光触媒性能や耐候性を妨げない範囲での添加が可能である。

10

【0039】

その他、本発明の光触媒層には、光触媒粒子と、無機酸化物粒子と、任意成分としてのバインダーと、に加えてさらに、紫外線遮蔽剤や有機防カビ剤等が添加されていても良く、その添加量は、該光触媒層全体を100質量%としたときに、0質量%以上10質量%未満であり、好ましくは5質量%以下、最も好ましくは0質量%で含有されていてもよい。ただし、その存在は、上述の光触媒粒子および無機酸化物粒子による粒子間の間隙の形成に影響を与えないことが望ましい。

【0040】

光触媒コーティング液

20

本発明の一形態によれば、光触媒コーティング液は、上述の本発明による光触媒塗装体の形成のために使用するものである。光触媒コーティング液の乾燥物質量を100質量%としたときに、その組成は、溶媒と、1.0質量%を超え3.0質量%未満の光触媒粒子と、92.0質量%を超え99.0質量%未満の無機酸化物粒子と、0質量%以上5.0質量%未満のバインダーを含んでなる。

【0041】

本発明の好ましい態様によれば、光触媒コーティング液の乾燥物質量を100質量%としたときに、光触媒粒子を1.1質量%以上2.9質量%以下、無機酸化物粒子を92.1質量%以上98.9質量%以下としてなる組成がさらに好ましい。

【0042】

30

本発明に用いる光触媒粒子は、光触媒活性を有する粒子であれば特に限定されないが、その好ましい例としては、酸化チタン(TiO_2)、 ZnO 、 SnO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 のような金属酸化物の粒子が挙げられ、より好ましくは酸化チタン粒子、最も好ましくはアナターゼ型酸化チタン粒子である。また、酸化チタンはバンドギャップエネルギーが高く、従って、光励起には紫外線を必要とし、光励起の過程で可視光を吸収しないので、補色成分による発色が起こらない点で有利である。酸化チタンは、粉末状、ゾル状、溶液状など様々な形態で入手可能であるが、光触媒活性を示すものであれば、いずれの形態でも使用可能である。

【0043】

40

本発明の好ましい態様によれば、光触媒粒子は10nm以上100nm以下の平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは10nm以上60nm以下である。なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により20万倍の視野に入る任意の100個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が好ましいが、略円形や楕円形でもよく、その場合の粒子の長さは $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として略算出される。

【0044】

本発明に用いる無機酸化物粒子は、光触媒粒子と共に層を形成可能な無機酸化物の粒子であれば特に限定されず、その好ましい例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、ポロニア、マグネシア、カルシア、フェライト、無定型チタニア、ハフニア等の単一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム等の複合酸化物の粒子が挙げられ、より好ましくはシリカ粒子である。

50

【0045】

本発明の無機酸化物粒子は、平均粒径が5 nmを超え100 nm以下であることが好ましく、より好ましくは10 nm以上50 nm以下である。なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により20万倍の視野に入る任意の100個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が最も良いが、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として略算出される。

【0046】

本発明の光触媒コーティング液は、加水分解性シリコーン、加水分解性シラン、無定形の無機酸化物、無定形の無機酸化物を形成するための前駆体、樹脂バインダー、アルカリシリケートの群から選ばれる少なくとも1種のバインダーを実質的に含まないのが好ましく、より好ましくは全く含まない。これの物質はバインダーとして光触媒層の強度向上に寄与する。しかしながら、場合によって、その存在が光触媒活性の発現または有害ガス分解性に有利な間隙の形成に影響を与えることがある。従って、本発明にあっては、有害ガス分解性を確保できる程度であれば上記バインダーを任意成分として含有することは許容されるが、またその添加は控えるまたは少量とすることが好ましい。具体的には、上記バインダー成分の含有量は、光触媒コーティング液の乾燥物質量を100質量%としたときに、0質量%以上5.0質量%以下、好ましくは3.0質量%以下、最も好ましくは0質量%である。

【0047】

ここで、加水分解性シリコーン及び/又は加水分解性シランとしては、4官能シリコーン化合物及び/又は4官能シランがよく使用され、例えば、エチルシリケート40（オリゴマー、Rがエチル基）、エチルシリケート48（オリゴマー、Rがエチル基）メチルシリケート51（オリゴマー、Rがメチル基）（いずれもコルコート社製）、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランの形で市販されている。これらの加水分解性シリコーン及び/又は加水分解性シランは、光触媒コーティング液を塗布後、乾燥に伴い縮合が進み、乾燥物となる。

上述したように、加水分解性シランモノマーとしては、テトラアルコキシシラン等の4官能性のシランモノマーが親水機能の面から好ましいが、トリアルコキシオルガノシラン等の3官能性モノマーやジアルコキシジオルガノシラン等の2官能性モノマーも利用できる。加水分解性シリコーンとしてもテトラアルコキシシラン等の4官能性のシランモノマーの加水分解・縮重合物が親水機能の面から好ましいが、2~4官能加水分解性シラン単位を少なくとも1つ含む加水分解・縮重合物であれば好適に利用できる。

【0048】

ここで、酸化物換算の無定形の無機酸化物については、粒子形状を伴わない無定形酸化チタン、無定形シリカ、無定形アルミナ等が好適に利用可能である。無定形の無機酸化物を形成するための前駆体としては、チタンアルコキシド、過酸化チタン等が好適に利用できる。

【0049】

また、樹脂バインダーとしては、フッ素樹脂バインダー、シリコーン変性アクリルバインダー、シリコーン変性エポキシバインダー、シリコーン変性ウレタンバインダー、シリコーン変性ポリエステルバインダー等の耐候性の強いバインダーが好ましいが、場合によっては、アクリルバインダー、エポキシバインダー等も利用可能である。

【0050】

樹脂バインダーとして樹脂エマルジョンを利用すると水に分散しやすく好ましい。樹脂エマルジョンとしては、例えば、シリコーンエマルジョン、フッ素樹脂エマルジョン、アクリルシリコーンエマルジョン、シリコーン変性エマルジョン、シリコーン変性ウレタンエマルジョン、シリコーン変性ポリエステルエマルジョン等の耐候性の強いエマルジョンが好ましいが、場合によっては、アクリルエマルジョン等も利用可能である。

【0051】

アルカリシリケートとしては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リ

10

20

30

40

50

チウム等が好適に利用可能である。

【0052】

さらに、本発明の光触媒コーティング液には、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、銅、銀、白金および金からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属又は金属化合物を添加することにより、さらに高い抗菌・防カビ性能を発現させることができる。ただし、その存在は、上述の光触媒粒子および無機酸化物粒子による粒子間の間隙の形成に影響を与えないことが望ましく、従って、その添加量は微量でよく、またその作用の発現に必要な量は微量である。具体的には、光触媒に対して、0.01～10質量%、より好ましくは0.05～5質量%程度の添加量が好ましい。また、金属化合物としては、例えば、上記金属のグルコン酸塩、硫酸塩、リンゴ酸塩、10

【0053】

さらに、本発明の光触媒コーティング液には、光触媒粒子と、無機酸化物粒子と、任意成分としてのバインダーと、に加えてさらに、難水溶性又は非水溶性の無機塩や樹脂粒子が含有されて良く、その添加量は、該光触媒コーティング液の乾燥物質量を100質量%としたときに、0質量%以上10質量%未満であり、好ましくは5質量%以下、最も好ましくは0質量%で含有されていてもよい。ただし、その存在は、上述の光触媒粒子および無機酸化物粒子による粒子間の間隙の形成に影響を与えないことが望ましい。

【0054】

難水溶性又は非水溶性の無機塩としては、例えば、水酸化アルミニウム、ベーマイト、炭酸カルシウム等が好適に利用できる。20

【0055】

樹脂粒子としては、球状、板状等の粒子を利用することで意匠上艶調整が可能な場合があり、光触媒性能や耐候性を妨げない範囲での添加が可能である。

【0056】

本発明による光触媒コーティング液は、光触媒層において記載した各成分を、上記質量比率で溶媒中に分散または溶解して製造される。ここで、酸化チタンは、粉末状、ゾル状、溶液状などいずれであってもよい。また、無機酸化物粒子は、水を分散媒とした水性コロイド；またはエチルアルコール、イソプロピルアルコール、もしくはエチレングリコールなどの親水性溶媒にコロイド状に分散させたオルガノゾルの形態であるのが好ましく、特に好ましくはコロイダルシリカである。30

【0057】

その他、本発明の光触媒コーティング液には、光触媒粒子と、無機酸化物粒子と、任意成分としてのバインダーと、に加えてさらに、紫外線遮蔽剤、有機防カビ剤、界面活性剤、消泡剤、PH調整剤、色素、増粘剤等が添加されていても良く、その添加量は、該光触媒コーティング液の乾燥物質量を100質量%としたときに、0質量%以上10質量%未満であり、好ましくは5質量%以下、最も好ましくは0質量%で含有されていてもよい。ただし、その存在は、上述の光触媒粒子および無機酸化物粒子による粒子間の間隙の形成に影響を与えないことが望ましい。40

【0058】

本発明による光触媒コーティング液は、任意成分として界面活性剤を含んでよく、その添加量は、光触媒コーティング液の乾燥物質量を100質量%としたときに、0質量%以上10質量%未満であり、好ましくは0質量%以上8質量%以下であり、より好ましくは0質量%以上6質量%以下である。界面活性剤の添加により、レベリングすなわち塗工表面の平滑化、均一化を図ることが出来る。また、界面活性剤は光触媒コーティング液の濡れ性を改善するために有効な成分であるが、濡れ性を問題にしないのであれば界面活性剤は実質的にあるいは一切含まないことが好ましい場合がある。

【0059】

界面活性剤は、光触媒や無機酸化物粒子の分散安定性、中間層上に塗布した際の濡れ性を勘案し適宜選択されてよいが、非イオン性界面活性剤が好ましく、より好ましくは、工50

ーテル型非イオン性界面活性剤、エステル型非イオン性界面活性剤、ポリアルキレングリコール非イオン性界面活性剤、フッ素系非イオン性界面活性剤、シリコン系非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0060】

溶媒は、上記構成成分を適切に分散または溶解可能なあらゆる溶媒が使用可能であり、水および/または有機溶媒であってよい。本発明による光触媒コーティング液に適用可能な溶媒としては、環境に与える影響が小さい水を用いることが好ましい。さらに、成膜時におけるレベリング性向上や乾燥性の調整を目的に、有機溶媒を利用してよい。有機溶媒の好ましい例としては、アルコール類、エーテル類、アセトン、2-ブタノン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ジプロピルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族、芳香族、脂環式の炭化水素、石油類等の一般的な溶媒が挙げられ、これらを単独、もしくは混合して用いることができ、特に水溶性溶媒が好ましい。水溶性溶媒としては、メタノール、エタノール、変性エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、トリメチレングリコール、N-メチルピロリドン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、ジアセトンアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノール等のアルコール類やエーテル類、および、ケトン類などが挙げられ、これらを単独で、あるいは複数種類を混合して用いることができる。

10

20

30

【0061】

また、本発明の光触媒コーティング液の固形分濃度は特に限定されないが、1~10質量%とするのが塗布し易さにおいて好ましい。なお、光触媒コーティング組成物中の構成成分の分析は、コーティング液を限外ろ過によって粒子成分と濾液に分離し、それぞれを赤外分光分析、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、蛍光X線分光分析などで分析し、スペクトルを解析することによって評価することができる。

【0062】

光触媒塗装体の製造方法

本発明の光触媒塗装体は、本発明の光触媒コーティング液を基材上に塗布することにより製造することができる。塗装方法は、刷毛塗り、ローラー、スプレー、ロールコーター、フローコーター、ディップコート、流し塗り、スクリーン印刷等、一般に広く行われている方法を利用できる。コーティング液の基材への塗布後は、常温乾燥させればよく、あるいは必要に応じて加熱乾燥してもよい。しかし、焼結が進むまで加熱すると粒子間の空隙が減少し十分な光触媒活性を得ることができなくなるおそれがあるため、空隙形成に影響を与えないあるいは影響が少なくなる温度および時間を選択することが好ましい。例えば、乾燥温度は10以上500以下であり、基材の少なくとも一部に樹脂が含まれる場合、樹脂の耐熱温度等を考慮し、例えば好ましい乾燥温度は10以上200以下である。

40

【0063】

本発明による光触媒塗装体は、上述のとおり、基材との間に中間層を介在させる必要が

50

ないため、その製造に要する時間やコストを削減できるとの点で有利である。

【実施例】

【0064】

本発明を以下の例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0065】

(実施例1)

基材として50mm×100mmの平板状の着色有機塗装体を用意した。この着色有機塗装体は、シーラー処理した窯業系サイディング基材上に、カーボンブラック粉末を添加したアクリル塗料(シリコン含有せず)を塗布し、十分に乾燥および硬化させたものである。

10

【0066】

次いで、光触媒コーティング液を用意した。この光触媒コーティング液は、アナターゼ型チタニア水分散体(平均粒径:42nm、塩基性)と、水分散型コロイダルシリカ(平均粒径:14nm、塩基性)とを、TiO₂の固形分とSiO₂の固形分の質量比が1.10:98.90となるように溶媒に水を用いて混合し、固形分濃度5.5質量%に調整したものである。

【0067】

この光触媒コーティング液を、あらかじめ加熱した上記着色有機塗装体上に20g/m²スプレー塗布し、その後常温で乾燥して光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。

20

【0068】

(実施例2)

着色有機塗装体上への光触媒コーティング液の塗布量を30g/m²とした以外は実施例1と同様の条件で試料を作製した。

【0069】

(実施例3)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体(平均粒径:10nm、酸性)と、水分散型コロイダルシリカ(平均粒径:15nm、酸性、アルミナ被覆)と、テトラエトキシシランの重縮合物(SiO₂換算濃度:40質量%。溶媒:エタノール、水)とを、TiO₂の固形分とコロイダルシリカの固形分とテトラエトキシシランの重縮合物中のSiO₂換算の乾燥質量との質量比が1.10:97.90:1.00となるように溶媒に水およびエタノールを用いて混合し、固形分濃度5.5質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた以外は、実施例1と同様の条件で試料を作製した。

30

【0070】

(実施例4)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体(平均粒径:10nm、酸性)と、水分散型コロイダルシリカ(平均粒径:15nm、酸性、アルミナ被覆)とを、TiO₂の固形分とコロイダルシリカの固形分との質量比が2.00:98.00となるように溶媒に水を用いて混合し、固形分濃度5.5質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた点、および着色有機塗装体上への光触媒コーティング液の塗布量を15g/m²とした点を除き、実施例1と同様の条件で試料を作製した。

40

【0071】

(実施例5)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体(平均粒径:42nm、塩基性)と、水分散型コロイダルシリカ(平均粒径:14nm、塩基性)とを、TiO₂の固形分とSiO₂の固形分の質量比が1.10:98.90となるように溶媒に水を用いて混合し、固形分濃度5.5質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた点、および着色有機塗装体上への光触媒コーティング液の塗布量を20g/m²とした以外は、実施例4と同様の条件で試料を作製した。

【0072】

50

(実施例 6)

着色有機塗装体上への光触媒コーティング液の塗布量を 30 g/m^2 とした以外は、実施例 5 と同様の条件で試料を作製した。

【0073】

(実施例 7)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体（平均粒径：10 nm、酸性）と、水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：15 nm、酸性、アルミナ被覆）と、テトラエトキシシランの重縮合物（ SiO_2 換算濃度：40 質量%。溶媒：エタノール、水）とを、 TiO_2 の固形分とコロイダルシリカの固形分とテトラエトキシシランの重縮合物中の SiO_2 換算の乾燥質量との質量比が 2.00 : 96.00 : 2.00 となるように溶媒に水およびエタノールを用いて混合し、固形分濃度 5.5 質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で試料を作製した。

10

【0074】

(実施例 8)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体（平均粒径：42 nm、塩基性）と、水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：14 nm、塩基性）とを、 TiO_2 の固形分と SiO_2 の固形分との質量比が 2.90 : 97.10 となるように溶媒に水を用いて混合し、固形分濃度 5.5 質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で試料を作製した。

【0075】

20

(比較例 1)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体（平均粒径：42 nm、塩基性）と、水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：14 nm、塩基性）とを、 TiO_2 の固形分と SiO_2 の固形分との質量比が 0.60 : 99.40 となるように溶媒に水を用いて混合し、固形分濃度 5.5 質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で試料を作製した。

【0076】

(比較例 2)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体（平均粒径：42 nm、塩基性）と、水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：14 nm、塩基性）とを、 TiO_2 の固形分と SiO_2 の固形分との質量比が 3.00 : 97.00 となるように溶媒に水を用いて混合し、固形分濃度 5.5 質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた以外は、実施例 4 と同様の条件で試料を作製した。

30

【0077】

(比較例 3)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体（平均粒径：42 nm、塩基性）と、水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：14 nm、塩基性）とを、 TiO_2 の固形分と SiO_2 の固形分との質量比が 0.10 : 99.90 となるように溶媒に水を用いて混合し、固形分濃度 5.5 質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で試料を作製した。

40

【0078】

(比較例 4)

光触媒コーティング液として、アナターゼ型チタニア水分散体（平均粒径：42 nm、塩基性）と、水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：14 nm、塩基性）とを、 TiO_2 の固形分と SiO_2 の固形分との質量比が 4.60 : 95.40 となるように溶媒に水を用いて混合し、固形分濃度 5.5 質量%に調整した光触媒コーティング液を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で試料を作製した。

【0079】

(評価実験 A)

実施例 1 ~ 8、ならびに比較例 1 および 2 について、 NO_x 分解性試験を以下の通りの

50

方法で行った。まず上記試料を前処理として 1 mW/cm^2 の輝線スペクトルを 351 nm の波長に有する BLB 光で 5 hr 以上照射した。次いで JIS R 1701-1 に記載の反応容器内に塗装体サンプルを 2 枚セットした。25%、50% RH に調整した空気に約 1000 ppb になるように NO ガスを混合し、遮光した反応容器内に流量 1.5 l/min で 20 分供給した。その後ガスを導入したままで 1 mW/cm^2 に調整した輝線スペクトルを 351 nm の波長に有する BLB 光を 20 分間照射した。その後ガスを導入した状態で再度反応容器を遮光した。NOx 除去量は、BLB 光照射前後での NO、NO₂ 濃度から下記の式に従って計算した。

$$\text{NOx 除去量 (ppb)} = [\text{NO (照射後)} - \text{NO (照射時)}] - [\text{NO}_2 \text{ (照射時)} - \text{NO}_2 \text{ (照射後)}]$$

10

結果は表 1 に示されるとおりであった。

【0080】

(評価実験 2)

実施例 1~8、および比較例 2 について、宮古島にて、JIS K 5600-7-6 に規定される暴露架台を用い南面に向けて水平より 20° の角度で屋外暴露を行った。12 ヶ月後に外観を目視で確認した。

得られた結果は表 1 に示される通りであった。ここで、表中の G はほとんど変化しなかったことを、NG はわずかに白華が生じたことを示す。

【0081】

【表 1】

20

	実施例								比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
TiO ₂ 量	1.10	1.10	1.10	2.00	2.00	2.00	2.00	2.90	0.60	3.00	0.10	4.60
SiO ₂ 量	98.90	98.90	97.90	98.00	98.00	98.00	96.00	97.10	99.40	97.00	99.90	95.40
重縮合物量	0	0	1.00	0	0	0	2.00	0	0	0	0	0
塗布量	20	30	20	15	20	30	20	20	20	15	20	20
固形分量	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
ΔNOx	92	114	60	103	116	161	90	214	30	120	5	329
	G	G	G	G	G	G	G	G	NG	G	NG	G
12 ヶ月後外観	G	G	G	G	G	G	G	G		NG		NG

30

【0082】

(評価実験 3)

実施例 6、ならびに比較例 1、3、および 4 について、JIS R 1703-2 (光触媒材料の湿式分解性能) に基づく試験方法 (メチレンブルー 9 点法) を行い、分解活性指数 R を求めた。その結果は以下の通りであった。

【0083】

【表 2】

40

	比較例 3	比較例 1	実施例 5	比較例 4
TiO ₂ 量	0.10	0.60	2.00	4.60
SiO ₂ 量	99.9	99.40	98.00	95.40
指数 R	0.4	2.5	5.6	8.5

【0084】

比較例 1 および 3 の R について、光触媒量との関係式を求めると $R = 4.2X - 0.02$ (ここで X は光触媒量である) であり、また実施例 6 および比較例 4 の R について、光

50

触媒量との関係式を求めると $R = 1.1X + 3.4$ (ここで X は光触媒量である) となり、この二式の交点の X 、すなわち光触媒量は 1.10 である。従って、光触媒量 1.10 重量% 付近で、光触媒活性が変化することがこの実験からも確認できた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
E 0 4 F 13/08 (2006.01) E 0 4 F 13/08 A

(72)発明者 表 敷 浩 二

福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内

(72)発明者 菅 野 充 誠

福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内

Fターム(参考) 2E110 AA37 AA65 AB04 AB22 BB04 BB09 GA06W GA07W GA33W GA43W
 GB01W GB01X GB13X GB23X GB26X GB32X GB42X GB53W GB62X GB63X
 4G169 AA03 AA08 AA09 BA02A BA02B BA04A BA04B BA08B BA21B BA22A
 BA22B BA48A BB04A BE08B BE32B CA10 CA13 DA06 EA02X EA08
 EB18X EB18Y EC28 EE06 FA01 FA03 FB06 FB23 FB24 FB29
 FB57 FC05 FC08 FC10 HA01 HA03 HB01 HB02 HC15 HD10
 HD16 HD18 HE12 HF09
 4J038 HA216 HA446 KA04 MA10 NA03 NA27 PB07