(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2011-111447 (P2011-111447A)

(43) 公開日 平成23年6月9日 (2011.6.9)

(51) Int.Cl.			FΙ		テーマコード (参考)
A61K	8/46	(2006.01)	A 6 1 K	8/46	40083
A61K	8/06	(2006.01)	A 6 1 K	8/06	
A61K	8/49	(2006.01)	A 6 1 K	8/49	
A61Q	17/04	(2006.01)	A 6 1 Q	17/04	

審査請求 未請求 請求項の数 2 〇L (全 11 百)

		番宜請水	木調水 調水頃の数 2 U L (至 11 貝)
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2009-272405 (P2009-272405) 平成21年11月30日 (2009.11.30)	(71) 出願人	000001959 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
		(74)代理人	100149294 弁理士 内田 直人
		(74)代理人	100137512 弁理士 奥原 康司
		(72) 発明者	吉田 晋 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株 式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内
		(72) 発明者	阿部 公司 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株 式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】日焼け止め化粧料

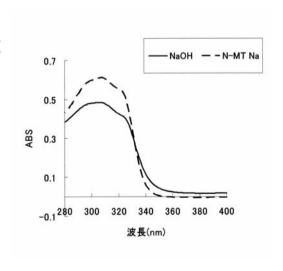
(57)【要約】

【課題】 従来技術とは異なる観点から、水溶性紫外線吸収剤を含有する日焼け止め化粧料において、みずみずしい感触といった優れた使用性を維持したまま、SPFを高めることを可能にした化粧料を提供する。

【解決手段】 (a)0.1~5 質量%のフェニルベン ズイミダゾールスルホン酸、及び

(b)前記フェニルベンズイミダゾールスルホン酸(a)を中和するのに適した量のN-メチルタウリン酸ナトリウムを含有することを特徴とする日焼け止め化粧料。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 0 . 1 ~ 5 質量%のフェニルベンズイミダゾールスルホン酸、及び

(b)前記フェニルベンズイミダゾールスルホン酸(a)を中和するのに適した量のN-メチルタウリン酸ナトリウムを含有することを特徴とする日焼け止め化粧料。

【請求項2】

水性組成物もしくは水中油型乳化組成物の形態であることを特徴とする、請求項 1 に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は日焼け止め化粧料に関する。より詳しくは、高いSPF値を示すと同時に、みずみずしい使用感触といった使用性にも優れた日焼け止め化粧料に関する。

【背景技術】

[0002]

日焼け止め化粧料においては、紫外線を防ぐ指数であるサン・プロテクション・ファクター (Sun Protection Factor: SPF)を付与するために、製剤中に無機粉末や有機系の紫外線吸収剤などを配合する必要がある。一般に日焼け止め化粧料は、油中水型乳化物あるいは水中油型乳化物の剤形をとることが多く、各々が有する特性に基づいて適した用途に使用されている。

[0003]

油中水型乳化物は、油溶性の紫外線吸収剤や無機粉末を高配合できるため、高いSPFを達成しやすく、耐水性にも優れるという特性を有するが、油っぽくべたつくといった使用感に問題を生ずる場合がある。一方、水中油型乳化物は、みずみずしい使用感が得られるが、油溶性紫外線吸収剤や無機粉末を高配合できず、水溶性紫外線吸収剤は製剤中では十分に機能を果たしにくく、高いSPFを達成することが難しいという問題があった。また、SPFを高めるために油溶性の紫外線吸収剤等の配合量を増加させようとすると、製剤中の油性成分量が多くなり、みずみずしい使用感が失われてしまうという問題もあった

[0004]

これらの問題に関連して、例えば、特許文献1には、油溶性紫外線吸収剤を高配合することなく、みずみずしい使用感を損なわずに紫外線防御効果と安定性の両立を図り、さらには、塗膜の均一性、使用性(肌なじみ)に優れる水中油型乳化日焼け止め化粧料として、油溶性及び水溶性紫外線吸収剤に加えて、水溶性増粘剤(アクリル系水溶性高分子)と特定の親水性非イオン性界面活性剤を含有するものが記載されている。

[0005]

また、特許文献 2 には、アルキルメチルタウリン酸、水溶性紫外線吸収剤、油剤及び水を特定量含有する水中油型乳化化粧料が、紫外線防御効果に優れ、使用感(みずみずしさ、べたつきのなさ)及び経時安定性も良好であることが記載されている。

特許文献 3 には、主に油性の組成物であるが、そのもの自身は紫外線吸収効果も散乱効果も有しないオルガノポリシロキサンエラストマー球状粉末を配合することにより、紫外線防御効果が向上するとともに、のび、さっぱりさといった使用感も改善されることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0006]

【特許文献 1 】特開 2 0 0 8 - 1 6 2 9 3 0 号公報

【特許文献2】特開2002-284638号公報

【特許文献3】特開平8-259419号公報

【発明の概要】

20

10

30

40

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

本発明における課題は、上記した特許文献 1 ~ 3 等を含む従来技術とは異なる観点から、水溶性紫外線吸収剤を含有する日焼け止め化粧料において、みずみずしい感触といった優れた使用性を維持したまま、SPFを高めることを可能にした化粧料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0008]

上記の課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討した結果、水溶性紫外線吸収剤であるフェニルベンズイミダゾールスルホン酸と特定の中和剤との組み合わせを選択して配合することにより、高いSPF値が達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

10

[0009]

すなわち本発明は、

(a) 0 . 1 ~ 5 質量 % のフェニルベンズイミダゾールスルホン酸、及び

(b) 前記フェニルベンズイミダゾールスルホン酸 (a) を中和するのに適した量の N -メチルタウリン酸ナトリウムを含有することを特徴とする日焼け止め化粧料を提供する。

【発明の効果】

[0 0 1 0]

本発明の日焼け止め化粧料は、高いSPF値を達成することができ、なおかつ、みずみずしさ、べたつきのなさといった使用感に優れたものである。水溶性紫外線吸収剤と組み合わせて配合する中和塩に着目し、特定の中和塩を使用することにより得られる紫外線吸収能向上効果は、本発明において初めて見出された効果である。

20

【図面の簡単な説明】

[0011]

【図1】フェニルベンズイミダゾールスルホン酸の中和塩として水酸化ナトリウム(NaOH)を用いた場合(実線)及びN-メチルタウリン酸ナトリウム(N-MT Na)を用いた場合(破線)の紫外線吸収スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

[0012]

上記したように、本発明の日焼け止め化粧料は、水溶性紫外線吸収剤としてフェニルベンズイミダゾールスルホン酸を用い、その中和塩としてN-メチルタウリン酸ナトリウムを用い、その特定の組み合わせを選択して配合したことを特徴とする。

30

[0013]

本発明の化粧料で使用されるフェニルベンズイミダゾールスルホン酸(成分 a)は、従来から水溶性の紫外線吸収剤として化粧料等に用いられているものであり、主にUV-B 領域(290~320nm)の紫外線を有効に吸収する有機化合物である。本発明においては、例えば、市販品であるオーソレックス232(メルク社製)やネオヘリオパンハイドロ(シムライズ社製)等を好適に使用することができる。

[0014]

本発明におけるフェニルベンズイミダゾールスルホン酸の配合量は0.1~5質量%、好ましくは0.5~4質量%、より好ましくは1~3質量%である。配合量が0.1質量%未満であると十分な紫外線防止効果を得るのが困難になり、5質量%を越えて配合すると結晶の析出や皮膚への刺激が強くなる傾向がある。

40

[0 0 1 5]

本発明の化粧料において、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸の中和塩として用いられるのは、N-メチルタウリン酸ナトリウム(成分b)である。本発明で用いられるN-メチルタウリン酸ナトリウムは市販品でもよい。

[0016]

本発明におけるN-メチルタウリン酸ナトリウムの配合量は、前記フェニルベンズイミダゾールスルホン酸を中和するのに適した量とする。具体的には、配合したフェニルベン

10

20

30

40

50

ズイミダゾールスルホン酸の中和点となる濃度(質量%)を中心として、その濃度の上下10%程度であればよい。例えば、中和点となる濃度が3質量%である場合は、2.7質量%~3.3質量%の範囲内とする。

[0 0 1 7]

本発明の化粧料は、中和塩としてN-メチルタウリン酸ナトリウムを含有することを必須としているが、それに加えて、NaOHやKOH等の従来から用いられている中和塩を配合することを排除するものではない。他の中和塩を含有する場合、それら他の中和塩とN-メチルタウリン酸ナトリウムとの合計配合量がフェニルベンズイミダゾールスルホン酸を中和するのに適した量となっていればよい。

なお、本発明の化粧料が、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸以外にも、中和塩(アルカリ源)で中和すべき成分を含有し、さらに他の中和塩を含有している場合においては、N・メチルタウリン酸と他の中和塩の合計配合量が、系全体を中和するのに必要な量となることは言うまでもない。その場合は、他の中和塩の一部がフェニルベンズイミダゾールスルホン酸の中和に寄与していてもよく、当該一部の他の中和塩とN・メチルタウリン酸との合計配合量がフェニルベンズイミダゾールスルホン酸を中和するのに適した量となる。

[0018]

本発明の化粧料は、みずみずしくさっぱりした使用感を確保するために、水性組成物もしくは水中油型乳化組成物として提供するのが好ましい。本発明の化粧料は、水溶性紫外線吸収剤に基づくSPFが特定の中和剤を配合することによって格段に向上しているので、従来技術のように油溶性紫外線吸収剤を配合する必要はない。しかしながら、油溶性紫外線吸収剤の配合を排除するものではなく、油溶性紫外線吸収剤を更に配合することにより、SPFの更なる向上、UV-A領域での紫外線吸収能の強化といった付加的な効果を得ることができる。

[0019]

本発明の化粧料に配合することにできる油溶性紫外線吸収剤としては、特に限定されな いが、例えば、パラアミノ安息香酸(PABA)、PABAモノグリセリンエステル、N ,N - ジプロポキシPABAエチルエステル、N ,N - ジエトキシPABAエチルエステ ル、N,N-ジメチルPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAブチルエステ ル 、 ジ エ チ ル ア ミ ノ ヒ ド ロ キ シ ベ ン ゾ イ ル 安 息 香 酸 へ キ シ ル 等 の 安 息 香 酸 系 紫 外 線 吸 収 剤 ; ホ モ メ ン チ ル ・ N ・ ア セ チ ル ア ン ト ラ ニ レ ー ト 等 の ア ン ト ラ ニ ル 酸 系 紫 外 線 吸 収 剤 ; ア ミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシ レート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p‐イソプロパノールフェニル サリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤;オクチルシンナメート、エチル・4 - イソ プロピルシンナメート、メチル・2,5-ジイソプロピルシンナメート、エチル・2,4 - ジイソプロピルシンナメート、メチル・2 , 4 - ジイソプロピルシンナメート、プロピ ル - p - メトキシシンナメート、イソプロピル - p - メトキシシンナメート、イソアミル - p - メトキシシンナメート、オクチル - p - メトキシシンナメート〔= 2 - エチルヘキ シル-p-メトキシシンナメート〕、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、 シクロヘキシル - p - メトキシシンナメート、エチル - - シアノ - - フェニルシンナ メート、 2 - エチルヘキシル - ・シアノ - ・フェニルシンナメート、グリセリルモノ - 2 - エチルヘキサノイル - ジパラメトキシシンナメート、3 , 4 , 5 - トリメトキシケ イ皮酸3-メチル-4-[メチルビス(トリメチルシリキシ)シリル]ブチル等のケイ皮 酸 系 紫 外 線 吸 収 剤 ; 2 - フ ェ ニ ル - 5 - メ チ ル ベ ン ゾ キ サ ゾ ー ル 、 2 , 2 ' - ヒ ド ロ キ シ - 5 - メチルフェニルベンゾトリアゾール、 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t - オクチ ルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 '-ヒドロキシ-5 '-メチルフェニルベン ゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-tert‐ブチル‐4′‐ メトキシジベンゾイルメタン、4-(1,1-ジメチルエチル)-4'-メトキシジベン ゾイルメタン、 5 - (3 , 3 - ジメチル - 2 - ノルボルニリデン) - 3 - ペンタン - 2 -

オン、オクトクリレン〔=2-シアノ-3,3-ジフェニル-2-プロペン酸-2-エチ

10

20

30

ルヘキシルエステル〕、ポリシリコン・15〔゠ジメチコジエチルベンザルマロネート〕 等が挙げられる。

[0020]

油溶性紫外線吸収剤を配合する場合、その配合量は、多くとも1質量%以下、好ましく は 0 . 5 質量 % 以下とする。配合量が 1 質量 % を越えると、それを溶解するための油剤の 配合量も増加することで、製剤全体としてのみずみずしさが劣化する傾向にある。

[0021]

本発明の化粧料は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、日焼け止め用の化粧料等に通 常用いられている他の成分を配合することができる。例えば、ビタミン類、油脂、ロウ類 、 炭 化 水 素 油 、 高 級 ア ル コ ー ル 、 合 成 エ ス テ ル 油 、 シ リ コ ー ン 、 保 湿 剤 、 ア ニ オ ン 界 面 活 性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、防腐剤、消炎剤、美白剤、植物抽出物、賦 活剤、血行促進剤、水溶性高分子、増粘剤、粉末成分、金属イオン封鎖剤等が挙げられる

[0022]

本発明の日焼け止め化粧料の剤形は特に限定されないが、化粧水、乳液、クリーム等の 形態で提供するのが好ましい。

【実施例】

[0023]

以下に具体例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限 定されるものではない。また、以下の実施例等において、特に断らない限り、配合量は質 量%を表す。

[0024]

(試験例)

フェニルベンズイミダゾールスルホン酸(5 質量 %) を含む水溶液に、水酸化ナトリウ ム又はN-メチルタウリン酸ナトリウムを添加することにより中和した。

当該各中和水溶液を、 P M M A 製の基板状に 1 m g / c m ² を塗布し、それらの紫外線 領域における吸収スペクトルを測定した(測定装置:UV-4100(日立製))。

測定結果を図1に示す。図から明らかなように、中和塩としてN-メチルタウリン酸ナ トリウムを用いた場合には、NaOHを中和塩とした場合に比較して、紫外線吸収能が格 段に向上した。

[0025]

(実施例1)

Е

日焼け止め乳液:		
配合成分	配合量(質量%)	
1 . イオン交換水	5 0	
2 . アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体		
(ペミュレンTR-1:グッドリッチ社製)	0 . 1	
3 . 寒天	0 . 5	
4 . 水酸化カリウム	0 . 0 5	
5 . ジメチルポリシロキサン	3	40
6 . デカメチルシクロペンタシロキサン	4	
7 . スクワラン	2	
8.ヒマワリ油	1	
9 . エタノール	5	
10.グリセリン	6	
1 1 . 1 , 3 - ブチレングリコール	5	
1 2 . ポリオキシエチレンメチルグルコシド	3	
1 3 . ヘキサメタリン酸ナトリウム	0 . 0 5	
14.ヒドロキシプロピル - ・シクロデキストリ	リン 0.1	
15.グリチルリチン酸ジカリウム	0.05	50

50

```
16. ビワ葉エキス
                                  0 . 1
17. L - グルタミン酸ナトリウム
                                  0.05
                                  0 . 1
18.ウイキョウエキス
19.酵母エキス
                                  0.1
20.ラベンダー油
                                  0 . 1
21.ジオウエキス
                                  0 . 1
22.キサンタンガム
                                  0.1
23.ベンガラ
                                 適量
2 4 . 黄酸化鉄
                                 適量
                                                      10
25.パラベン
                                 適量
2 6 . 精製水
                                 残余
2 7 . フェニルベンズイミダゾールスルホン酸
2 8 . N - メチルタウリン N a
                                  1 . 7
[0026]
< 製造方法 >
(1)1及び2を加熱溶解し、室温へ冷却後、ホモミキサーで粉砕して混合物1とする。
(2) 3及び4を混合物1に添加して混合物2とする。
(3)8~28を室温で混合物2に添加して混合し、混合物3とする。
( 4 ) 5 ~ 7 を混合物 3 に室温で添加し、ホモミキサーで乳化して目的物を得る。
                                                      20
[ 0 0 2 7 ]
(実施例2)
日焼け止めローション:
配合成分
                                配合量(質量%)
                                5 0
1 . イオン交換水
2.グリセリン
                                  1
3 . 寒天
                                  0 . 5
4 . 1 , 3 - ブチレングリコール
5. ヘキサメタリン酸ナトリウム
                                  0.03
6 . トリメチルグリシン
                                  1
                                                      30
7.ポリアスパラギン酸ナトリウム
                                  0 . 1
8. - トコフェロール 2 - L - アスコルビン酸
  リン酸ジエステルカリウム
                                  0 . 1
9 . チオタウリン
                                  0.1
10.緑茶エキス
                                  0.1
11.西洋ハッカエキス
                                  0 . 1
                                  0 . 1
12.イリス根エキス
13. EDTA3 + F リウム
                                  0 . 1
1 4 . 精製水
                                  残余
15.エチルアルコール
                                                      40
16. POE, POP デシルテトラデシルエーテル
                                  0 . 2
17.フェノキシエタノール
                                 適量
18.香料
                                 適量
19.フェニルベンズイミダゾールスルホン酸
2 0 . N - メチルタウリン N a
                                  1 . 7
[0028]
```

< 製造方法 >

- (1) 1 及び 2 を加熱溶解し、室温へ冷却後、ホモミキサーで粉砕して混合物 1 とする。
- (2)3~15を室温で混合物1に混合して混合物2とする。
- (3)16~18を室温で混合後、混合物2に添加して混合物3とする。
- (4)19及び20を室温で混合物3に添加し、目的物を得る。

[0029]

5.ジメチルポリシロキサン

50

```
(実施例3)
化粧水:
配合成分
                               配合量(質量%)
1 . イオン交換水
                               5 0
2 . エタノール
                               1 0
3.寒天
                                0.5
4 . ジポロピレングリコール
                                1
5 . ポリエチレングリコール 1 0 0 0
                                1
                                                    10
6.ポリオキシエチレンメチルグルコシド
                                1
7. ホホバ油
                                0.01
8. トリ2 - エチルヘキサン酸グリセリル
                                0 . 1
9. ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油
10. ジイソステアリン酸ポリグリセリル
                                0 . 1 5
11. N - ステアロイル - L - グルタミン酸ナトリウム
                                0 . 1
12.クエン酸
                                0.05
13. クエン酸ナトリウム
                                0.2
14.水酸化ナトリウム
                                0.4
15.グリチルリチン酸ジカリウム
                                0 . 1
                                                    20
16.塩酸アルギニン
                                0 . 1
17. L-アスコルビン酸2-グルコシド
                                2
                                0 . 1
18.オウゴンエキス
19. ユキノシタエキス
                                0 . 1
20.オドリコソウエキス
                                0.1
2 1 . トラネキサム酸
                                1
22. エデト酸三ナトリウム
                                0.05
23.パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル
                                0.01
24.ジブチルヒドロキシトルエン
                                適量
25.パラベン
                                適量
                                                    30
26.海洋深層水
                                3
2 7 . 精製水
                                残余
28. 香料
                                適量
29.フェニルベンズイミダゾールスルホン酸
                                1.7
3 0 . N - メチルタウリン N a
[0030]
< 製造方法 >
(1)1及び2を加熱溶解し、室温へ冷却後、ホモミキサーで粉砕して混合物1とする。
(2)3~11、23~25と28を70 で加温溶解して混合物1に加え混合物2とす
                                                    40
(3)12~22、26、27、29及び30を室温で混合溶解し、混合物2に添加して
目的物を得る。
[0031]
(実施例4)
日焼け止め乳液:
配合成分
                               配合量(質量%)
1 . イオン交換水
                               5 0
2 . カルボキシビニルポリマー
                                0 . 1
3. 寒天
                                0.5
4 . 水酸化カリウム
                                適量
```

```
6 . ベヘニルアルコール
7 . バチルアルコール
                                0.5
8 . スクワラン
9. テトラ2 - エチルヘキサン酸ペンタエリスリット
                                2
10. イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル
                                1
1 1 . モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン
                                1
1 2 . 硬化油
                                3
13.グリセリン
                                5
14.1,3-ブチレングリコール
                                7
15.エリスリトール
                                                   10
                                2
16. ヘキサメタリン酸ナトリウム
                                0 . 0 5
17.フェノキシエタノール
                                適量
18.フェニルベンズイミダゾールスルホン酸
                                3
19.N-メチルタウリンNa
                                1 . 7
2 0 . 精製水
                                残余
[ 0 0 3 2 ]
< 製造方法 >
(1)1及び2を加熱溶解し、室温へ冷却後、ホモミキサーで粉砕して混合物1とする。
(2) 3 及び 4 を混合物 1 に加え混合物 2 とする。
                                                   20
(3)5~12を加熱溶解後、混合物2に添加してホモミキサーで乳化させ乳化物1とす
(4)13~20を乳化物1に添加し、目的物を得る。
[ 0 0 3 3 ]
(実施例5)
日焼け止めクリーム:
```

配 合 成 分	配合量(質量%)

2 2 . N - メチルタウリン N a

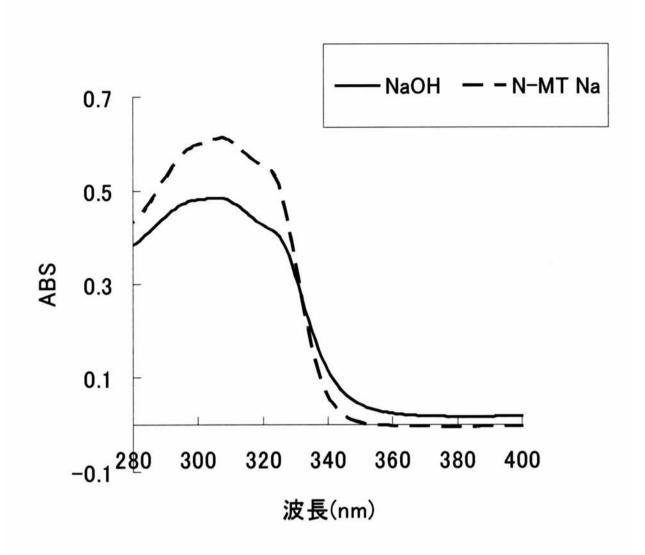
[0 0 3 4]

配合成分	配合量(質量%)
1 . イオン交換水	5 0
2 . ベントナイト	1
3 . 寒天	0 . 5
4 . ステアリン酸	1 30
5.パルミチン酸	1
6 . トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル	3
7.2-エチルヘキサン酸セチル	2
8 . イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	1
9 . モノステアリン酸グリセリン	1
10.モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン	/ 1
1 1 . 4 - t - プチル - 4 ' - メトキシ -	
ジベンゾイルメタン	1
12.パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	7
13.エイコセン・ビニルピロリドン共重合体	2 40
1 4 . 微粒子酸化チレン(3 0 n m)	2
15.ヘキサメタリン酸ナトリウム	0 . 1
16.フェノキシエタノール	適量
17.エデト酸三ナトリウム	適量
18.ジプロピレングリコール	5
1 9 . 精製水	残余
2 0 . 香料	適量
2 1.フェニルベンズイミダゾールスルホン酸	3

1 . 7

<製造方法>

- (1)1及び2を加熱溶解し、室温へ冷却後、ホモミキサーで粉砕して混合物1とする。
- (2)3を混合物1に添加し、ホモミキサーで分散させ分散物1とする。
- (3) 4~13を加熱溶解後、加温した分散物1に添加してホモミキサーで乳化させ乳化物1とする。
- (4)14及び15を乳化物1に添加し、ホモミキサーで分散させて分散物2とする。
- (5) 16~22を分散物2に添加し、ホモミキサーで分散後、室温まで冷却して目的物を得る。



フロントページの続き

(72)発明者 上田 秀人

神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内

(72)発明者 杉山 由紀

神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜)内

(72)発明者 高倉 登美子

神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内

F ターム(参考) 4C083 AA032 AA112 AA122 AB052 AB212 AB232 AB282 AB442 AC022 AC072

AC102 AC122 AC132 AC182 AC212 AC242 AC302 AC342 AC352 AC422

AC432 AC442 AC472 AC482 AC532 AC582 AC622 AC662 AC711 AC712

AC791 AC792 AC852 AD042 AD092 AD152 AD172 AD202 AD212 AD252

AD352 AD412 AD532 AD642 AD662 CC19 EE06 EE17