

(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2020-15676

(P2020-15676A)

(43) 公開日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/36 (2006.01)	A 6 1 K 8/36	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/39 (2006.01)	A 6 1 K 8/39	
A 6 1 K 8/86 (2006.01)	A 6 1 K 8/86	
A 6 1 K 8/46 (2006.01)	A 6 1 K 8/46	
A 6 1 K 8/73 (2006.01)	A 6 1 K 8/73	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-138720 (P2018-138720)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成30年7月24日 (2018.7.24)	(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
		(72) 発明者	金田 賢治 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式 会社研究所内
		(72) 発明者	清水 真規 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式 会社研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 洗淨剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 洗淨後にすすぐと、身体は速やかにストップフィーリングを感じ、かつ洗い上がりの皮膚がサッパリしていると同時に、毛髪ではすすぎ中に指通りが滑らかですすぎ残しが生じにくい一方、すすぎ終わりはサッパリした感触が得られる洗淨剤組成物の提供。

【解決手段】 (A) $R^1 - COOY^1$ で表される脂肪酸またはその塩、(B) $R^2 - O - (CH_2CH_2O)_n - CH_2 - COOY^2$ で表されるアルキルエーテルカルボン酸またはその塩、(C) $R^3 - O - (CH_2CH_2O)_m - SO_3Y^3$ で表されるアルキル硫酸若しくはポリオキシエチレンアルキル硫酸またはその塩、(D) カチオン性ポリマー 0.01質量%以上0.3質量%未満、(E) 水を含む、成分(A)、(B)及び(C)の質量比が、酸換算で、 $(A) / ((B) + (C)) = 0.25 \sim 2.3$ である洗淨剤組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) :

(A) 一般式 (1) :



(式中、 R^1 は炭素数 9 ~ 21 のアルキル基又はアルケニル基を示し、 Y^1 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す)

で表される脂肪酸またはその塩、

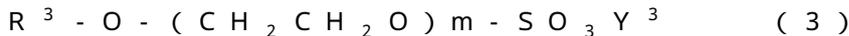
(B) 一般式 (2) :



(式中、 R^2 は炭素数 4 ~ 22 のアルキル基を示し、 n は 0 ~ 20 の数を示し、 Y^2 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す)

で表されるアルキルエーテルカルボン酸またはその塩、

(C) 一般式 (3) :



(式中、 R^3 は炭素数 8 ~ 22 のアルキル基又はアルケニル基を示し、 m は 0 ~ 20 の数を示し、且つ m の平均が 0 ~ 5 であり、 Y^3 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す)

で表されるアルキル硫酸若しくはポリオキシエチレンアルキル硫酸またはその塩、

(D) カチオン性ポリマー 0.01 質量% 以上 0.3 質量% 未満、

(E) 水

を含有し、成分 (A)、(B) 及び (C) の質量比が、酸換算で、 $(A) / ((B) + (C)) = 0.25 \sim 2.3$ である洗浄剤組成物。

【請求項 2】

成分 (D) が、カチオン化セルロース又はカチオン化グアガムである請求項 1 記載の線助剤組成物。

【請求項 3】

成分 (D) を、0.01 質量% 以上 0.1 質量% 以下含有する請求項 1 又は 2 に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 4】

さらに、(F) ノニオン性界面活性剤を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 5】

成分 (F) を、0.3 質量% 以上 10 質量% 以下含有する請求項 4 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 6】

成分 (F) が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルである請求項 4 又は 5 に記載の洗浄剤組成物。

【請求項 7】

成分 (B) と (C) の質量比が、酸換算で、 $(B) / (C) = 0.05 \sim 6$ である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 8】

さらに、(G) IOB 値が 1 ~ 4 である水溶性溶媒又は糖類を含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 9】

身体及び毛髪用洗浄剤組成物である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の洗浄剤組成物。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の洗浄剤組成物を、身体および頭髮に適用してすぐ洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、洗浄剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、一般的に身体を洗うための洗浄剤と毛髪を洗うための洗浄剤とは異なる製品が開発されている。これは、身体を洗うための洗浄剤も毛髪を洗うための洗浄剤も、泡立ちや洗浄力が必要とされる一方、使用する感触については異なる性能が求められているためである。具体的には、身体を洗うための洗浄剤は、すすぎが早くキュットした感触を得ることでサッパリした感触が求められているのに対し、毛髪を洗うための洗浄剤は、洗浄時からすすぎ、タオルドライ後までなめらかな感触や指通りが求められている。

このため、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩を含有する洗浄剤組成物であっても、毛髪洗浄剤では特許文献 1 に記載されるように、すすぎ時にきしみ感が無く、指通りの良いものが開発される一方、皮膚洗浄剤では特許文献 2 に記載されるように、すすぎ時に速やかに摩擦抵抗のある感触（ストップフィーリング）を付与するものが開発されてきていた。

ところで近年では、生活習慣の変化に伴い、朝、短時間にシャワーなどで頭から身体までを洗浄し、また、1本の洗浄剤で毛髪及び身体の洗浄を簡便に済ませたいとのニーズが生じている。これに答えるため、例えば特許文献 3 では、すすぐと身体はぬるつくことが無くサッパリし、毛髪はきしみが抑制されて指通りが滑らかになる洗浄剤組成物として、特定の脂肪酸、アルキルエーテルカルボン酸、アルキル硫酸塩を特定比率で含有する組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】国際公開第 2011/059063 号

【特許文献 2】特開 2009 - 263289 号公報

【特許文献 3】特開 2014 - 091815 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献 3 の組成物であっても、シャワーで全身を洗い流す際、身体はぬるつくことが無くサッパリするものの、毛髪は髪の長さや密度、太さなどの違いですすぎ中にきしみ感を感じ、すすぎの最中に指どおりが悪くなり、また毛髪が絡まる場合があった。その結果、すすぎの最中に水が髪の間に入りにくくなり、すすぎ残しが生じる場合があった。

【0005】

本発明は、洗浄後にすすぐと、身体は速やかにストップフィーリングを感じ、かつ洗い上がりの皮膚がサッパリしていると同時に、毛髪ではすすぎ中に指通りが滑らかですすぎ残しが生じにくい一方、すすぎ終わりはサッパリした感触が得られる洗浄剤組成物に関する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、特許文献 2 や 3 の皮膚洗浄剤を皮膚と毛髪に適用して、すすいだ場合、皮膚ではシャワー水がかかることで速やかに皮膚表面にスクラムが生成し、ヌルツキのないサッパリした感触を得るのに対し、毛髪上ではシャワー水が直接かかる毛髪表面付近に速

10

20

30

40

50

やかにスカムが生成することで、毛髪同士がからまり、髪が密集する根元付近に水がかかりにくくなることで、すすぎ性が悪化したものと推測し、鋭意検討した。

その結果、特定の脂肪酸またはその塩、アルキルエーテルカルボン酸またはその塩、アルキル硫酸若しくはポリオキシエチレンアルキル硫酸またその塩と、特定少量のカチオン性ポリマーを併用することにより、上記課題を解決した洗浄剤組成物が得られることを見出した。

【0007】

本発明は、次の成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)：

(A)一般式(1)：



(式中、 R^1 は炭素数9～21のアルキル基又はアルケニル基を示し、 Y^1 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す)

で表される脂肪酸またはその塩、

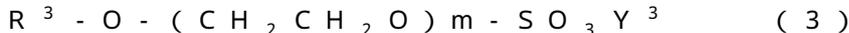
(B)一般式(2)：



(式中、 R^2 は炭素数4～22のアルキル基を示し、 n は0～20の数を示し、 Y^2 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す)

で表されるアルキルエーテルカルボン酸またはその塩、

(C)一般式(3)：



(式中、 R^3 は炭素数8～22のアルキル基又はアルケニル基を示し、 m は0～20の数を示し、且つ m の平均が0～5であり、 Y^3 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アンモニウム又は塩基性アミノ酸を示す)

で表されるアルキル硫酸若しくはポリオキシエチレンアルキル硫酸またはその塩、

(D)カチオン性ポリマー 0.01質量%以上0.3質量%未満、

(E)水

を含有し、成分(A)、(B)及び(C)の質量比が、酸換算で、 $(A) / ((B) + (C)) = 0.25 \sim 2.3$ である洗浄剤組成物に関する。

また、本発明は、当該洗浄剤組成物を、身体および頭髮に適用してすすぐ洗浄方法に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の洗浄剤組成物は、洗浄後のすすぎ時に肌がぬるつかず、ストップフィーリング性が良好であり、さっぱりとした感触が得られる。しかも、毛髪はすすぎ時にきしみが抑制され、なめらかな指通りとなり、すすぎ残しが生じにくい。また、すすぎ終わり後は毛髪でもサッパリした感触が得られる。更に皮膚に対しても毛髪に対しても高い洗浄性能を示し、かつ洗浄実感も高い。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明で用いる成分(A)の脂肪酸は、前記一般式(1)で表されるものである。成分(A)は成分(B)、(C)と共に洗浄性を与えるとともに、高い洗浄実感を付与する。また、すすぎ時に水で希釈されることでスカムとなり、皮膚にストップフィーリングを与えると同時に毛髪にきしみ感を与え、毛髪の指通りを悪化させる。

式中、 R^1 は炭素数9～21のアルキル基又はアルケニル基であり、直鎖又は分岐鎖のいずれでも良く、炭素数11～21のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、炭素数11～17のアルキル基がより好ましい。成分(A)としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸が好ましい。

【0010】

10

20

30

40

50

また、泡立ちやすさや洗浄性の点から成分(A)の脂肪酸において、一般式(1)中、 R^1 の炭素数が11~13のアルキル基又はアルケニル基である脂肪酸が、成分(A)の全脂肪酸中に40~100質量%含まれているのが好ましく、70~95質量%含まれているのがより好ましい。

また、一般式(1)中、 Y^1 としては、水素原子；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属；アンモニウム；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン由来の有機アンモニウム；トリスヒドロキシメチルアミノメタン；L-アルギニン等の塩基性アミノ酸が挙げられる。これらの中で、起泡性、低温安定性、経時での着色のなさの点から、アルカリ金属が好ましい。

10

【0011】

成分(A)は、1種又は2種以上を用いることができ、洗浄性、起泡性及びすすぎ後に皮膚の洗浄実感を得る観点から、含有量は、全組成中に酸として、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましい。また、毛髪をすすぐ際の指通り性の観点から20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、13質量%が更に好ましい。また、成分(A)の含有量は、全組成中に1~20質量%が好ましく、2~15質量%がより好ましく、3~13質量%が更に好ましい。

【0012】

本発明で用いる成分(B)のアルキルエーテルカルボン酸は、一般式(2)で表されるものである。成分(B)は高い洗浄性を与えつつ、肌のつっぱり感を抑制する。

20

式中、 R^2 は炭素数4~22のアルキル基であり、炭素数6~20のアルキル基が好ましく、炭素数8~18のアルキル基がより好ましく、炭素数8~16のアルキル基が更に好ましく、炭素数10~16のアルキル基がより更に好ましい。また、 R^2 のアルキル鎖は、直鎖又は分岐鎖のいずれでも良いが、起泡性の点から、直鎖アルキル基が好ましい。さらに、 R^2 の平均炭素数は、起泡性及び泡質、さらに低温安定性の点から、10.8~12.8が好ましく、10.8~12.5がより好ましい。

また、 R^2 は2種以上のアルキル基を含むことが好ましく、泡量及び泡質に優れる点から、一番含有量の多いアルキル鎖長を有する成分が、成分(B)中55質量%以上97質量%未満であるのが好ましく、60~95質量%がより好ましく、70~95質量%が更に好ましい。

30

【0013】

また、式中、 n は0~20の数を示し、0~12がより好ましい。なお、 n は、エチレンオキシドの付加モル数を示し、成分(B)の組成中の平均付加モル数(n の平均値)は、泡質が良好である点及び、すすぎ時に肌によりサッパリした感触を付与する点から、1.5~10が好ましく、1.5~4.5がより好ましく、1.5~3.4が更に好ましく、2.8~3.4がより好ましく、2.8~3.1が更に好ましい。

成分(B)のアルキルエーテルカルボン酸は、すすぎ時のきしみ感が向上する点から、一般式(2)において、 $n=0$ の成分を4.3~30質量%含むのが好ましく、4.9~27質量%がより好ましく、9.6~27質量%が更に好ましく、9.9~16質量%がより好ましく、9.9~15質量%含むのが更に好ましい。

40

さらに、 $n=1$ の成分と $n=2$ の成分の合計含有量は、泡質、泡量の観点から40質量%未満が好ましく、20~38質量%がより好ましく、27~36.5質量%が更に好ましく、35~36.1質量%がより更に好ましい。

【0014】

また、式中、 Y^2 としては、水素原子；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属；アンモニウム；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン由来の有機アンモニウム；トリスヒドロキシメチルアミノメタン；L-アルギニン等の塩基性アミノ酸などが挙げられる。これらの中で、起泡性、低温安定性、経時での着色のなさの点から、アルカリ金属が好ましい。

50

【 0 0 1 5 】

成分 (B) のアルキルエーテルカルボン酸は、一般式 (2) 中、 $n = 0$ 、 1 、 2 、 3 、 4 の成分の質量割合が、($n = 0$ 成分の質量) : ($n = 1$ 成分の質量) : ($n = 2$ 成分の質量) : ($n = 3$ 成分の質量) : ($n = 4$ 成分の質量) = $1 : 0.99 \sim 3.50 : 0.89 \sim 3.00 : 0.76 \sim 3.00 : 0.63 \sim 1.6$ であることが、起泡性、洗浄性、すすぎ時のきしみ感の両立性の点から好ましい。

【 0 0 1 6 】

さらには、一般式 (2) 中、 $n = 0$ の成分を 9.6 質量%以上 12 質量%未満含み、($n = 0$ 成分の質量) : ($n = 1$ 成分の質量) : ($n = 2$ 成分の質量) : ($n = 3$ 成分の質量) : ($n = 4$ 成分の質量) = $1 : 1.53 \sim 1.87 : 1.59 \sim 2.25 : 1.33 \sim 2.16 : 1.14 \sim 1.52$ となるのが、起泡性とすすぎ性の観点から好ましい。

10

【 0 0 1 7 】

さらに、一般式 (2) 中、 $n = 0$ の成分を $9.9 \sim 11.5$ 質量%含み、($n = 0$ 成分の質量) : ($n = 1$ 成分の質量) : ($n = 2$ 成分の質量) : ($n = 3$ 成分の質量) : ($n = 4$ 成分の質量) = $1 : 1.58 \sim 1.84 : 1.72 \sim 2.17 : 1.49 \sim 2.00 : 1.14 \sim 1.52$ となるのが、泡量、泡質とすすぎ性の観点から好ましい。

【 0 0 1 8 】

成分 (B) において、一般式 (2) 中、 R^2 は炭素数 $4 \sim 22$ のアルキル基であり、 R^2 の平均炭素数は $10.8 \sim 12.8$ であり、また、一番含有量の多いアルキル鎖長を有する成分が 55 質量%以上 97 質量%未満であり、更に、 n は $0 \sim 20$ の数を示し、平均値は、 $1.5 \sim 10$ であり、 $n = 0$ の成分を $4.9 \sim 27$ 質量%含み、 $n = 1$ の成分と $n = 2$ の成分の合計含有量が $20 \sim 37$ 質量%であることが好ましい。このようにすることで、起泡性を早めることができる。

20

【 0 0 1 9 】

成分 (B) において、一般式 (2) 中、 R^2 は炭素数 $6 \sim 20$ のアルキル基であり、 R^2 の平均炭素数は $10.8 \sim 12.8$ であり、また、一番含有量の多いアルキル鎖長を有する成分が 55 質量%以上 97 質量%未満であり、更に、 n は $0 \sim 20$ の数を示し、平均値は、 $2.5 \sim 4.5$ であり、 $n = 0$ の成分を $9.6 \sim 27$ 質量%含み、 $n = 1$ の成分と $n = 2$ の成分の合計含有量が $27 \sim 36.5$ 質量%であることが好ましい。このようにすることで、起泡性を早めることができる。

30

【 0 0 2 0 】

成分 (B) において、一般式 (2) 中、 R^2 は炭素数 $8 \sim 18$ のアルキル基であり、 R^2 の平均炭素数は $10.8 \sim 12.8$ であり、また、一番含有量の多いアルキル鎖長を有する成分が 55 質量%以上 97 質量%未満であり、更に、 n は $0 \sim 20$ の数を示し、平均値は、 $2.5 \sim 3.4$ であり、 $n = 0$ の成分を $9.6 \sim 27$ 質量%含み、 $n = 1$ の成分と $n = 2$ の成分の合計含有量が $27 \sim 36.5$ 質量%であることが好ましい。このようにすることで、すすぎ時の身体のさっぱり感を強めることができる。

【 0 0 2 1 】

成分 (B) において、一般式 (2) 中、 R^2 は炭素数 $8 \sim 16$ のアルキル基であり、 R^2 の平均炭素数は $10.8 \sim 12.5$ であり、また、一番含有量の多いアルキル鎖長を有する成分が $60 \sim 95$ 質量%であり、更に、 n は $0 \sim 20$ の数を示し、平均値は、 $2.8 \sim 3.4$ であり、 $n = 0$ の成分を $9.6 \sim 27$ 質量%、好ましくは $9.9 \sim 16$ 質量%含み、 $n = 1$ の成分と $n = 2$ の成分の合計含有量が $27 \sim 36.5$ 質量%であるのが好ましい。このようにすることで、泡量、泡質を向上させることができる。

40

【 0 0 2 2 】

なお、本発明の成分 (B) において、 R^2 のアルキル鎖長の分布、 R^2 の平均アルキル鎖長、 $n = 0$ の成分量、 n の平均付加モル数、 $n = 0$ 、 1 、 2 、 3 、 4 の成分の質量割合は、一般式 (2) で表されるアルキルエーテルカルボン酸をガスクロマトグラフィーによる分析により求めることができる。具体的には、特開 $2017-75123$ 号公報に記載の方法により、ガスクロマトグラフィーにより得られるピーク面積を用いて解析する。

50

【0023】

成分(B)は、洗浄性及び洗浄後の皮膚のつっぱり感を抑制する点から、含有量は、全組成中に酸として、1質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、2質量%以上が更に好ましい。そして、泡質の点から、全組成中に20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。また、成分(B)の含有量は、全組成中に1~20質量%が好ましく、1.5~15質量%がより好ましく、2~10質量%が更に好ましい。

【0024】

本発明で用いる成分(C)のアルキル硫酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸またはその塩は、前記一般式(3)で表されるものである。成分(C)は成分(A)及び成分(B)と共に洗浄性を与えると共に、すすぎ時の髪のきしみを軽減させる。

式中、 R^3 は炭素数8~22のアルキル基又はアルケニル基であり、直鎖又は分岐鎖のいずれでも良く、炭素数12~18のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、炭素数12~14のアルキル基がより好ましい。

また、式中、 m は0~20の数を示し、0~12がより好ましい。 m は、エチレンオキシドの付加モル数を示し、成分(C)の組成中の平均付加モル数(m の平均値)は、起泡性および泡量の観点から、0~5であり、0~3が好ましい。

【0025】

Y^3 としては、水素原子；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属；アンモニウム；アルキルアンモニウム、アルカノールアンモニウム、グルクアンモニウム等の有機アンモニウム；L-アルギニン等の塩基性アミノ酸が挙げられる。これらのうち、水への溶け易さ、なじみやすさの点から、アルカリ金属、アンモニウムが好ましい。

【0026】

成分(C)としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(1)ラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレン(1)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム等が好ましい。

また、EMAL 0、EMAL 10、EMAL 125HP、EMAL 170J、EMAL 2F、EMAL 270J、EMAL E-27C(以上、花王社製)等の市販品を使用することができる。

さらに、成分(C)は、頭髮のすすぎ時のきしみ感を低減する観点から、一般式(3)において、 $m=0$ の成分を、成分(C)中10~50質量%含有するのが好ましい。

【0027】

成分(C)は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができ、起泡性および泡量の観点から、含有量は、酸として、全組成中に1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましい。そして、身体のさっぱり感やすすぎの早さの点から、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。また、成分(C)の含有量は酸として、全組成中に1~20質量%が好ましく、2~15質量%がより好ましく、3~10質量%が更に好ましい。

【0028】

本発明で用いられる成分(D)は、カチオン性ポリマーであり、毛髪の指通りを良くすることができる。

カチオン性ポリマーとしては、通常の洗浄剤組成物に用いられるもので、例えば、カチオン化セルロース、カチオン化グァーガム、カチオン化タラガム、カチオン化ローカストビーンガム、カチオン化キサンタンガム、ジアリルジアルキルアンモニウム塩/アクリルアミド共重合体、ビニルイミダゾリウムトリクロライド/ビニルピロリドン共重合体、ヒドロキシエチルセルロース/ジメチルジアリルアンモニウムクロライド共重合体、ビニルピロリドン/四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリビニルピロリドン/アルキルアミノアクリレート共重合体、ポリビニルピロリドン/アルキルアミノアクリレート/ビニルカプロラクタム共重合体、ビニルピロリドン/メタクリルアミドプロピ

10

20

30

40

50

ル塩化トリメチルアンモニウム共重合体、アルキルアクリルアミド/アクリレート/アルキルアミノアルキルアクリルアミド/ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体等が挙げられる。これらのうち、更にすすぎ時の毛髪の指通りを良好にする点から、カチオン化ヒドロキシセルロース、カチオン化グアガムが好ましい。

【0029】

成分(D)は、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができ、すすぎ時の毛髪の指通りを良くする観点から、含有量は、全組成中に0.01質量%以上である。また、すすぎ後の皮膚のヌルツキを抑制し、サッパリした洗い上がりと良好なストップリーリング性を維持する観点から、全組成中に0.3質量%未満であり、0.2質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0.05質量%以下が更に好ましい。

10

【0030】

本発明の洗浄剤組成物は、溶媒として成分(E)水を含み、洗浄剤組成物を構成する前記成分及びその他成分の残部となる。水の含有量は、全組成中に10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、94質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、87質量%以下が更に好ましく、85質量%以下がより更に好ましい。また、成分(E)の水の含有量は、全組成中に、10~94質量%が好ましく、15~90質量%がより好ましく、30~87質量%が更に好ましく、30~85質量%がより更に好ましい。

【0031】

また、本発明の洗浄剤組成物において、成分(A)、(B)及び(C)の質量比は、すすぎ時の身体のかすみ感と髪指通りのなめらかさの両立から、酸換算で、 $(A) / ((B) + (C))$ が、0.25以上であり、0.3以上が好ましく、0.4以上がより好ましく、2.3以下であり、1.8以下が好ましく、1.2以下がより好ましい。また、成分(A)、(B)及び(C)の質量比は、酸換算で、 $(A) / ((B) + (C)) = 0.25 \sim 2.3$ であり、0.3~1.8が好ましく、0.4~1.2がより好ましい。

20

【0032】

さらに、本発明の洗浄剤組成物において、成分(B)及び(C)の質量比は、成分(A)により生成するスカム量を抑制し、頭髪のすすぎ時のかすみ感を低減する観点から、酸換算で、 $(B) / (C)$ が、0.05以上であるのが好ましく、0.2以上がより好ましく、0.7以上が更に好ましく、6以下が好ましく、2.3以下がより好ましく、1.5以下が更に好ましい。また、成分(B)及び(C)の質量比は、酸換算で、 $(B) / (C) = 0.05 \sim 6$ が好ましく、0.2~2.3がより好ましく、0.5~1.5が更に好ましい。

30

【0033】

本発明の洗浄剤組成物は、さらに、(F)はノニオン性界面活性剤を含有することができ、すすぎ時に生じるスカムによる髪のかすみをコントロールし、髪の指どおり性を良好にすることができる。

成分(F)としては、通常の洗浄剤組成物に用いられるもので、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が挙げられる。毛髪をすすぐ際、指どおり性が良好であるすすぎ時間を長く維持する観点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル等の親水部がEO付加部のみであるノニオン性界面活性剤であることが好ましく、直鎖モノアルキルのポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤がより好ましく、これに加え、更に身体をすすぐ際にすすぎやすく、皮膚にかすみを与えサッパリした洗い上がりとする観点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型のノニオン性界面活性剤がより好ましい。

40

【0034】

50

また、成分（F）のHLBは、毛髪をすすぐ、指どおり性が良好であるすすぎ時間を長く維持する観点から、HLB 5～20であることが好ましく、HLB 6～16がより好ましく、HLB 7～15が更に好ましい。

ここで、HLBとは、親水性-親油性のバランス（Hydrophilic-Lipophilic Balance）を示す指標であり、本発明においては、小田・寺村らによる次式を用いて算出した値を用いている。

【0035】

【数1】

$$\text{HLB} = \frac{\Sigma \text{無機性値}}{\Sigma \text{有機性値}} \times 10$$

10

【0036】

また、毛髪をすすぐ際、指どおり性が良好であるすすぎ時間を長く維持する観点から、成分（F）はHLBの異なる2種以上のノニオン性界面活性剤を含むのが好ましく、3種含むのがより好ましい。

また、HLBの異なるノニオン性界面活性剤を2種以上含む場合、HLB値の最も大きいノニオン性界面活性剤と最も小さいノニオン性界面活性剤で、HLBが3以上離れていることが好ましく、5以上離れているのがより好ましい。

【0037】

20

成分（F）は、毛髪をすすぐ際、指どおり性が良好であるすすぎ時間を長く維持する観点から、含有量は、全組成中に0.3質量%以上が好ましい。また、洗浄時の良好な泡立ちの観点及び皮膚のすすぎ性を良好にし、実際の洗浄性のみならず洗浄実感を良好にする観点から、全組成中に10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。

【0038】

更に、本発明の洗浄剤組成物において、指どおり性が良好であるすすぎ時間を長く維持する観点から、成分（F）に対する成分（B）と成分（C）の合計量の質量比（（B）+（C））/（F）は1.5以下であるのが好ましく、また低温での保存安定性の観点からは2以上が好ましく、4以上が更に好ましい。

30

【0039】

本発明の洗浄剤組成物は、さらに、（G）IOB値が1～4である水溶性溶媒又は糖類を含有することができ、低温での保存安定性を良好にすることができる。IOB値は、1.5～3.5が好ましく、2.0～3.4がより好ましい。

ここで、IOB値は、Inorganic/Organic Balance（無機性/有機性比）の略であって、無機性値の有機性値に対する比率を表す値であり、有機化合物の極性の度合いを示す指標となるものである。具体的には、IOB値＝無機性値/有機性値として表される。「無機性値」、「有機性値」のそれぞれについては、例えば、分子中の炭素原子1個について「有機性値」が20、同水酸基1個について「無機性値」が100といったように、各種原子又は官能基に応じた「無機性値」、「有機性値」が設定されており、有機化合物中の全ての原子及び官能基の「無機性値」、「有機性値」を積算することによって、当該有機化合物のIOB値を算出することができる（例えば、甲田善生著、「有機概念図-基礎と応用-」p11～17、三共出版、1984年発行参照）。

40

【0040】

成分（G）としては、例えば、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、イソプレングリコール、マルチトール、キシリトール、ジグリセリンポリプロピレングリコール等が挙げられる。これらのうち、低温での保存安定性の観点から、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、重量平均分子量が200～600のポリエチレングリコールが好ましく、さらに、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリ

50

セリンが好ましく、プロピレングリコール又はジプロピレングリコールとグリセリンがより好ましい。

【0041】

成分(G)は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができ、すすぎ時に髪がきしまないという観点から、含有量は、全組成中に1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましく、15質量%以下が好ましく、12質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。また、成分(G)の含有量は、全組成中に1~15質量%が好ましく、2~12質量%がより好ましく、3~10質量%が更に好ましい。

【0042】

本発明の洗浄剤組成物は、更に、通常の洗浄剤組成物に用いられる成分、例えば、成分(D)以外の増粘剤、成分(A)、(B)、(C)及び(F)以外の界面活性剤、成分(G)以外の保湿剤、油性成分、殺菌剤、抗炎症剤、防腐剤、キレート剤、増粘剤、塩類、パール化剤、スクラブ剤、香料、冷感剤、色素、紫外線吸収剤、酸化防止剤、植物エキス等を含むことができる。

【0043】

本発明に用いる成分(D)以外の増粘剤としては、カルボキシビニルポリマー及びアクリル酸メタクリル酸アルキル共重合体から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、安定性の観点から、アクリル酸メタクリル酸アルキル共重合体が好ましい。含有量は、全組成中に0.01~1質量%が好ましく、0.05~0.9質量%がより好ましく、0.1~0.8質量%がさらに好ましい。

【0044】

本発明に用いる成分(A)、(B)、(C)及び(F)以外の界面活性剤としては、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤の含有量は、泡立ちの観点から、全組成中に0.1~10質量%が好ましく、0.3~8質量%がより好ましく、1~6質量%がさらに好ましい。カチオン界面活性剤の含有量は、全組成中に5質量%以下が好ましく、1質量%がより好ましく、0.1質量%がさらに好ましく、含有しなくてもよい。

【0045】

本発明の洗浄剤組成物は、通常の方法により、配合成分を混合することにより製造される。得られる洗浄剤組成物は、液状又は固形状いずれでも良いが、液状である場合には、30において、B型粘度計(東京計器社製)で測定したときの粘度が200~8000 mPa・sであるのが好ましく、配合成分を適宜選択することにより調整することができる。

また、pHは、7~12であることが好ましく、8~11.5がより好ましく、8.3~11であるのが更に好ましい。なお、pHの測定は、30において、各洗浄剤組成物をイオン交換水で20倍に希釈して行った値である。

【0046】

本発明の洗浄剤組成物は、例えば、洗顔料、ボディソープ、ハンドソープ、シャンプー、1本の洗浄剤で毛髪及び身体の洗浄剤等の身体及び毛髪用洗浄剤組成物として好適であり、洗顔料、ボディソープ、シャンプー、1本の洗浄剤で毛髪及び身体の洗浄剤が好ましい。

本発明の洗浄剤組成物を用いて身体を洗浄する方法は、例えば、以下のとおりである。すなわち、本発明の洗浄剤組成物を身体、つまり顔、手足、胴体などの身体皮膚部や、頭髪に適量を適用し、なじませるか、泡立てて洗浄した後、シャワー等の温水を利用してすすぐ方法である。また、樹脂製のタオル、樹脂製のスポンジ、ブラシ等の洗浄補助具に適量を適用し、泡立てて使用することで、より効果的に洗浄することもできる。

【0047】

本発明の洗浄剤組成物に用いる成分(B)のアルキルエーテルカルボン酸は、例えば、以下のようにして製造することができる。なお、断りのない限り「%」は質量%を示す。

10

20

30

40

50

【0048】

製造例 1

攪拌および温度調節機能を備えたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール [商品名：カルコール2098、花王製] 1144 g (6.14モル)、ミリスチルアルコール [商品名：カルコール4098、花王製] 60.2 g (0.281モル)、水酸化カリウム 2.6 g (0.0478モル) を仕込み、減圧脱水を行った。次いで、エチレンオキサイド (EO) 718 g (16.3モル) を 155 にて導入し、反応温度 155、反応圧力 0.4 MPa で 2 時間反応を行った。反応終了後、80、6 kPa の減圧条件で 30 分間攪拌し、未反応のエチレンオキサイドを除去した後、窒素を導入し常圧にし、4.82 g (0.0482モル) の 90% 乳酸をオートクレーブ内に加え、80 で 30 分間攪拌し、EO 付加モル数 2.55 モルのアルキルエトキシレート (以下、「生成 A E」ともいう) を得た。

攪拌、温度調節機能及び酸素ガス導入管を取り付けたガラス製反応容器に、上記生成物 600 g (2.00モル) を仕込み、攪拌条件下、液温を 70 まで昇温し、モノクロロ酢酸ナトリウム 256 g (2.20モル) 及び水酸化ナトリウム 88 g (2.20モル) を分割して加えながら、5 時間反応を行った。

反応終了後、35% 塩酸を pH が 2.8 になるまで加え、酸型化し油層を分取し、アルキルエーテルカルボン酸を得た (EC1)。

【0049】

ガスクロマトグラフィーの分析の結果、EC1 は、一般式 (2) において、 $Y^2 = H$ 、 R^2 はラウリル基 / ミリスチル基 = 94 / 6、平均炭素数は 12.1、 n の平均値は 3.1、 $n = 0$ の成分を 9.9 質量% 含み、 $n = 1$ の成分と $n = 2$ の成分の合計量は 35.4 質量% であった。

また、EO 付加モル数の異なる各成分の比率に関しても、 R^2 の組成のうち最大成分の測定値から算出した結果、($n = 0$ 成分の質量) : ($n = 1$ 成分の質量) : ($n = 2$ 成分の質量) : ($n = 3$ 成分の質量) : ($n = 4$ 成分の質量) = 1 : 1.65 : 1.92 : 1.74 : 1.32 であった。

【0050】

なお、上述のガスクロマトグラフィー分析をする際のサンプルの前処理、及びガスクロマトグラフィーの測定は、特開 2017-75123 号公報の実施例に記載の条件に従って行った。

【0051】

実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 2

表 2 に示す組成の洗浄剤組成物を製造し、洗浄力、肌のすすぎの速さ、コーミングフォースでのきしみ抑制時間、洗髪試験でのすすぎ易さ及び洗髪後の洗浄実感を評価した。結果を表 2 に併せて示す。なお、水酸化カリウムは pH が 9.1 ~ 9.4 となるよう、適量を入れた。また、表 2 に示す各成分の含有量は、100% 濃度として換算した量 (有効分) を示す。

【0052】

(製造方法)

成分 (E) に 48% 水酸化カリウムを添加し、75 に加温した。この水溶液に成分 (A) ~ (D) を 70 で溶解し、混合した液を添加し、均一になるまで攪拌した。その後、必要に応じて成分 (F)、(G) を加え、均一になるまで攪拌した後、25 まで冷却して、洗浄剤組成物を得た。

【0053】

(評価方法)

(1) 洗浄力:

表 1 に示す組成のモデル皮脂にカーボンブラックを 2 質量% 添加し、加熱混合して均一にし、冷却した。

前腕部にそのモデル皮脂を 20 μ g、直径約 3 cm の大きさに塗布し、30 分間放置した

10

20

30

40

50

。その後、モデル皮脂の上に直径約 3 cmのガラス製のカップを取り付け、カップの中に、イオン交換水で 60 倍に希釈した各洗浄剤組成物を 5 mL入れ、1 分間静置した。その後、洗浄剤組成物とカップを取り除き、そのまま 5 分間乾燥させた。モデル皮脂の落ち具合は、モデル皮脂を塗布する前の肌の色 (E 0)、モデル皮脂を塗布した肌の色 (E 1)、洗浄後の肌の色 (E 2) を、色差計 (CR - 300, コニカミノルタ社製) を用いて測色し、これらの色から、以下の式により、洗浄率 (E (%)) を求めた。

この操作を 3 回行い、平均値を求めた。

【0054】

モデル皮脂を塗る前の肌の色 : E 0 (L 0, a 0, b 0)、

モデル皮脂を塗った後の肌の色 : E 1 (L 1, a 1, b 1)、

洗浄後の肌の色 : E 2 (L 2, a 2, b 2)、

$$E 0 1 = ((L 0 - L 1)^2 + (a 0 - a 1)^2 + (b 0 - b 1)^2)$$

$$E 0 2 = ((L 1 - L 2)^2 + (a 1 - a 2)^2 + (b 1 - b 2)^2)$$

$$E (\text{洗浄率 : \%}) = (1 - E 0 2 / E 0 1) \times 100$$

【0055】

【表 1】

(モデル皮脂)

成分名	質量%
ラウリン酸	0.2
ミリスチン酸	2.5
パルミチン酸	6.0
ステイリン酸	0.9
オレイン酸	6.4
ミリスチン酸ミリスチル	24.0
パルミチン酸コレステロール	2.0
綿実油	47.0
スクアレン	9.0
コレステロール	2.0
合計	100.0

【0056】

(2) 肌のすすぎの速さ :

各洗浄剤組成物 2 mLを手に取り、水道水を加え、両手で泡立て、軽く水をかけた前腕部の肘と手首の間を 20 秒間マッサージした。その後、水道水で 20 秒間ひじから手首の間をすすぎ、その際の肌のすすぎの速さを評価した。

評価基準は、花王石鹸ホワイト s を用いた場合を 4 (速い)、花王エッセンシャルシャンプー c s を用いた場合を 1 (遅い) とし、4 段階評で評価した。

5 名の評価の平均値を求め、すすぎの速さの評価とした。

【0057】

(3) コーミングフォースでのきしみ抑制時間 :

6 cm x 6 cm 四方に長さ 15 cm の毛髪を 170 本 / cm² になるような毛髪トレスを用意し、水道水で軽くぬらす。各洗浄剤組成物 1 g を毛髪に塗布し、十分に泡立てた後、J. Soc. Cosmet. Chem. Japan. Vol. 27, No. 1, P11-13 1993 に記載の DCF 測定装置 (コーミングフォース) にセットする。シャワー (1 L / min) を毛髪にかけながら親指を除く 4 本の指で髪の毛をすきながらすすいでいく。すすぎ中に毛髪にかかる荷重が 500 g を超えるまでの時間を測定し、きしみ抑制時間とした。

【0058】

(4) 洗髪試験でのすすぎ性 :

頭皮を軽く水道水でぬらし、各洗浄剤組成物 3 mL を手に取り、両手で 30 秒間マッサージする。その後、水道水ですすいでいき、その時のすすぎ易さを評価した。

評価基準は、花王エッセンシャルシャンプーcSを用いた場合を5（すすぎ易い）、花王メンズピオレデオドラントボディウォッシュを用いた場合を1（すすぎ難い）とし、4段階で評価した。

5名の評価の平均値を求め、すすぎ易さの評価とした。

【0059】

(5) 洗髪後の洗浄実感：

(4) 洗髪試験でのすすぎ性、の手順ですすぎ終わった時の頭皮・頭髪の洗い上がりの洗浄実感について評価した。

評価基準は、花王メンズピオレデオドラントボディウォッシュを用いた場合を5（すっきり洗えた感じ）、花王エッセンシャルシャンプーcSを用いた場合を1（すっきり洗えてない感じ）とし、4段階で評価した。

10

5名の評価の平均値を求め、洗髪後の洗浄実感とした。

【0060】

【表 2】

	成分(重量%)										実施例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
(A) ラウリン酸																						
*1 ミリスチン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3											3	3
*2 (B) アルキルエーテルカルボン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5											0.5	0.5
*3 (C) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32											3.32	3.32
*4 (F) ポリオキシエチレンラウリルエーテル(3E. O.) HLB:8.1	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86											4.86	4.86
*5 (F) ポリオキシエチレンラウリルエーテル(16E. O.) HLB14	1.0	2.0	5.0																		0.2	
*6 (F) ポリオキシエチレンラウリルエーテル(30E. O.) HLB18				2.0																	0.2	
*7 (F) ポリオキシエチレンステアリルエーテル(6E. O.) HLB9.4					2.0																0.2	
*8 (F) ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸ソルビタン(20E. O.) HLB16.7						2.0															0.5	
*9 (D) 塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]グアガム	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025											0.025	0.025
*10 (G) プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0											5.0	5.0
*11 ラウリルヒドロキシホルベタイン	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6											3.6	3.6
	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6											0.6	0.6
	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量											適量	適量
(E) 48%水酸化カリウム	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス											バランス	バランス
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100											100	100
合計	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43											0.43	0.43
(A) / (B) + (C) 酸換算	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68											0.68	0.68
(B) / (C) 酸換算	88.6	90.2	96.0	86.4	78.1	77.1	92.3	86.1	75.3	74.5											74.2	74.5
洗浄力	4.0	4.0	3.6	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0											4.0	1.2
肌のすずぎの速さ	125	130	140	150	135	90	90	170	80	35											35	180
コーミングフォースでのきしみ抑制時間(秒)	3.6	3.8	3.6	3.6	3.6	3.6	3.8	4.0	3.8	1.8											3.6	4.0
洗髪試験でのすずぎ易さ	3.8	3.8	3.6	4.0	3.8	4.0	4.0	4.0	3.6	2.2											3.6	2.2
洗髪後の洗浄実感																						

*1 製造例1

*2 花王社製:エマル27C

*3 花王社製:エマルゲン103KG

*4 花王社製:エマルゲン116

*5 花王社製:エマルゲン130

*6 花王社製:エマルゲン306L

*7 花王社製:レオドールTW-L120

*8 ソルベ日華社製:ジャガー C-17K

*9 ADEKA社製:プロピレングリコール

*10 花王社製:アンヒトール20HD

*11 日本ルーブリゾール社製:カーボボールETD2020

実施例 10 (洗淨剤組成物)

以下に示す組成の洗淨剤組成物を、実施例 1 ~ 9 と同様にして製造することができる。得られる洗淨剤組成物は、洗淨力が高く、洗淨後のすすぎ時に肌がさっぱりし、頭髪はきしむことがなく、なめらかな指通りとなる。

【 0 0 6 2 】

【表 3】

実施例10

(成分)	(質量%)	
ラウリン酸	3.0	10
ミリスチン酸	0.5	
アルキルエーテルカルボン酸(製造例1)	3.0	
*1 ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	4.5	
*2 ポリオキシエチレンラウリルエーテル(3E. O.)	0.2	
*3 ポリオキシエチレンラウリルエーテル(16E. O.)	0.2	
*4 ポリオキシエチレンステアリルエーテル(6E. O.)	0.2	
*5 塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]グァーガム	0.0	
*6 ラウリルヒドロキシスルホベタイン	3.6	
*7 プロピレングリコール	5.0	
*8 カルボキシビニルポリマー	0.6	20
48%水酸化カリウム	適量	
メントール	0.2	
香料	0.6	
水	バランス	
合計	100	
*1 花王社製:エマール27C		
*2 花王社製:エマルゲン103KG		
*3 花王社製:エマルゲン116		
*4 花王社製:エマルゲン306L		
*5 ソルベイ日華社製:ジャガー C-17K		30
*6 花王社製:アンヒトール20HD		
*7 ADEKA社製:プロピレングリコール		
*8 日本ルーブリゾール社製:カーボポールETD2020		

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
A 6 1 Q 5/02 (2006.01) A 6 1 Q 5/02

Fターム(参考) 4C083 AB032 AC122 AC181 AC182 AC231 AC232 AC241 AC242 AC442 AC781
AC782 AC792 AD092 AD131 AD351 AD352 BB32 BB34 CC38 DD33
EE06 EE07