

(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2009-234933

(P2009-234933A)

(43) 公開日 平成21年10月15日(2009.10.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 K</b> 8/31 (2006.01)	A 6 1 K 8/31	4 C 0 7 6
<b>A 6 1 K</b> 8/92 (2006.01)	A 6 1 K 8/92	4 C 0 8 3
<b>A 6 1 Q</b> 17/04 (2006.01)	A 6 1 Q 17/04	
<b>A 6 1 K</b> 8/39 (2006.01)	A 6 1 K 8/39	
<b>A 6 1 K</b> 8/37 (2006.01)	A 6 1 K 8/37	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-79603 (P2008-79603)  
 (22) 出願日 平成20年3月26日 (2008.3.26)

(71) 出願人 399091120  
 株式会社ピカソ美化学研究所  
 兵庫県西宮市池田町9番20号  
 (72) 発明者 八木 伸夫  
 兵庫県西宮市池田市9番20号 株式会社  
 ピカソ美化学研究所内  
 (72) 発明者 山田 康博  
 兵庫県西宮市池田市9番20号 株式会社  
 ピカソ美化学研究所内  
 Fターム(参考) 4C076 AA17 BB31 CC50 DD07F DD15F  
 DD34 DD38 DD39 DD41 DD43  
 DD45 DD46F DD51 DD63F DD64  
 EE41 EE53 EE58 FF43

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 皮膚外用剤

## (57) 【要約】

【課題】 化学的、生物的に安定なシリコーン油は安定性が高く、さっぱりした使用感から S P F 効果を持つ皮膚外用剤に広く使われている。反面、生分解しないため、使用後の環境面の懸念があった。また、使用後の乾燥感や、洗浄しにくいなどの懸念もあり、そのシリコーン油を含まないか含んでも僅かに抑えられ、皮膚に対する安全性も問題ない日焼け止め皮膚外用剤が課題である。

【解決手段】 シリコーン油を含まないか微量の配合に抑え、常温で液状のポリグリセリル脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤と動植物油やエステル油などと紫外線散乱剤、紫外線散乱剤以外に吸油性がある粉体を配合した油中水型乳化物である皮膚外用剤。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

常温で液状の非イオン性界面活性剤を 1 ~ 6 重量%、常温で液体の油を 15 ~ 70 重量%、紫外線散乱剤を 1 ~ 25 重量%、水を 10 ~ 60 重量%、シリコン油を含有しないか、含有しても 1 重量%以下である組成物であり、SPF (Sun Protection Factor) が 5 以上の油中水型乳化物である皮膚外用剤。

**【請求項 2】**

非イオン性界面活性剤がポリグリセリル脂肪酸エステルまたはグリセリル脂肪酸エステルで、グリセリンの重合度が 1 ~ 10 で、脂肪酸はイソステアリン酸であり、HLB が 7 以下である請求項第一項記載の皮膚外用剤。

10

**【請求項 3】**

液体の油がスクワラン、流動パラフィン、ホホバ油、オリーブ油、ヒマワリ油、分岐を有すし重量平均分子量が 290 以上のエステル油の一種以上である請求項第一項記載の皮膚外用剤。

**【請求項 4】**

紫外線散乱剤以外に吸油性がある粉体を一種以上配合し、その合計が 1 ~ 30 重量%である請求項第一項記載の皮膚外用剤。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、日焼け防止効果を有する化粧品、医薬部外品等の皮膚に塗布する製剤に関するものである。

20

**【背景技術】****【0002】**

日常生活においても太陽の紫外線は、肌の老化に影響していて、紫外線対策は美容には必須になってきている。

**【0003】**

市場には多くの紫外線対策の製品が見られ、その効果を SPF で著されている。SPF 表示ができる製品はその働きを有する成分として紫外線吸収剤及びまたは紫外線散乱剤を配合している。

30

**【0004】**

N I K K E I - N E T の 2 0 0 8 . 2 . 1 6 の記事において「日焼け止めでサンゴが白化伊大学、実験で確認」の見出しで、日焼け止めの「パラベン、桂皮酸、ベンゾフェノン、カンファー抽出物という 4 種類の物質に、使用時に海に溶け出すのと同程度の量で、サンゴを白化させる作用があることが分かった。」と記載された。桂皮酸、ベンゾフェノンは紫外線吸収剤の構成成分である。さらに紫外線吸収剤は高配合すると皮膚への安全性の問題もあるため、パラメトキシケイ皮酸 2 エチルヘキシル、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウムなど厚生労働省告示第 3 3 1 号で使用上限が決められている。

**【0005】**

また、通常、紫外線量が多くなる夏に使用される事が多いため、さっぱりとしたシリコン油が好まれ、殆どの日焼け止めに用いられている。特に紫外線散乱剤は酸化チタンや酸化亜鉛が主であり、汗で流れないように表面を疎水化处理して、分散媒にシリコン油が使われる場合がほとんどであった。反面、シリコン油は生分解性に乏しく、使用後も長く存在し、環境面の懸念も考えられる。

40

**【0006】**

シリコン油の代わりにさっぱりしたエステル油や鉱物油などもあるが、皮膚への安全性が問題になり、実用的ではなかった。

**【0007】**

紫外線散乱剤を配合し、シリコン油を分散媒の主体に使用せず、水に容易に流れ落ちな

50

い油中水型乳化組成物からなる日焼け止め効果を有する製品の発明が望まれていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

化学的、生物的に安定なシリコーン油は分解しないため、使用後の環境面の懸念があった。そのシリコーン油を含まないか含んでも僅かに抑えられ、紫外線散乱剤を用いた日焼け止め皮膚に対する安全性が高い皮膚外用剤が課題である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成する為に、本発明による製剤は、紫外線散乱剤を常温で液体の油であるエステル油、動物油、植物油、鉱物油に分散し、シリコーン油を含まないか含んでも1%以下に抑え、常温で液状の非イオン性界面活性剤を6重量%以下、水を10重量%以上、紫外線散乱剤以外に吸油性がある粉体を1重量%以上含有し、SPF5以上の油中水型乳化物であることを特徴としている。水分量は10重量%以上であれば特に限定しない。10重量%未満であれば、油感が強く使用の感覚が好ましくない。

10

【0010】

常温で液体の油としては、サフラワー油、ヤシ油、パーシク油、メドウフォーム油、オリーブ油、コメ胚芽油、ホホバ油、ヒマワリ油、スクワラン、マカデミアナッツ油等の動植物油、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリル、トリスステアリン酸グリセリル、トリエチルヘキサン酸グリセリル等のトリグリセライド、パルミチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸エチルヘキシル、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリル、トリスステアリン酸トリメチロールプロパン、トリスステアリン酸グリセリル等のエステル油、その他、流動パラフィン、オレフィンオリゴマー等であり、これらの油の一種以上を含有し、この油の合計を15~70重量%配合する。微量で安全性など本発明の特徴が損なわれない範囲であれば炭酸ジカプリル、エチルヘキサン酸エチルヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ブチル、イソノナン酸イソノニルなど分子量290以下の比較的分子量の油を配合する事も可能である。

20

【0011】

非イオン性界面活性剤がポリグリセリル脂肪酸エステルまたはグリセリル脂肪酸エステルで、グリセリンの重合度が1~10で、脂肪酸はイソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、縮合リシノレイン酸、カプリル酸などであり、HLBが7以下であり、1~6重量%配合とする。陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤などその他の界面活性剤の配合も安全性など本発明の特徴が損なわれない範囲での配合は可能である。

30

【0012】

吸油性がある粉体としては無水ケイ酸、酸化鉄、水酸化アルミニウム、タルク、カオリン、雲母、マイカ、水酸化クロム、ベントナイト、ケイ酸アルミニウム、モンモリロナイト、ナイロン末、ポリメタクリル酸メチル、セルロース末、ポリエチレン末等や無水ケイ酸、デンプン、ベントナイト、セルロース等に疎水基を化合させた誘導体であり、1~30重量%配合とする。1重量%未満であれば、油のべたつきが問題になり、使用の感覚が好ましくない。30重量%以上では粉の感覚が強く、肌に厚く残り使用の感覚が好ましくない。

40

【0013】

紫外線散乱剤は酸化チタン、酸化亜鉛等の無機粉体であり、脂肪酸や脂肪酸の金属石鹸、シリコーン等により表面処理したそれらを含み、1~25重量%配合する。1重量%未満では日焼け防止効果が弱く、25重量%を超えると使用時に白さが増し、使用性が悪くなる。

【0014】

シリコーン油はデカメチルシクロペンタシロキサンなどのシクロメチコン、メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどの液状の油で、これらを含めないか、含

50

有しても1重量%以下である。

【0015】

S P Fは5未満でも本発明の皮膚外用剤の調製は可能であるが、市場において日焼け止めの効果を有す製品はより高いS P F値を表記しているため、S P Fは5以上の油中水型乳化物である皮膚外用剤とした。ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、4 - t e r t - ブチル - 4 ' - メトキシジベンゾイルメタン、パラメトキシケイ皮酸2 - エチルヘキシル、ジパラメトキシケイ皮酸モノ - 2 - エチルヘキササン酸グリセリルなど紫外線吸収剤を配合することも可能であり、紫外線散乱剤との併用によりより高いS P Fが期待できる。

【0016】

本発明の効果が損なわれない範囲で、通常、皮膚外用剤に使用されるエタノール、グリセリン、ソルビトール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ブドウ糖、ジプロピレングリコール、異性化糖などのアルコール類、リン酸リボフラビンナトリウム、アスコルビン酸、リン酸L - アスコルビルマグネシウム、テトラ2 - ヘキシルデカン酸アスコルビル、トコフェロールなどのビタミンおよびその誘導体、アスパラギン酸、カチオニン、メチオニン、リジン、トリメチルグリシンなどのアミノ酸およびその誘導体、ポリクオタニウム - 51、キトサン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシビニルポリマー、コラーゲン、エラスチン、メチルセルロースやヒアルロン酸ナトリウムなどの水溶性高分子、グリチルリチン酸およびその誘導体、グリチルレチン酸およびその誘導体、アラントインおよびその誘導体などの抗炎症剤、リゾレシチン、レシチン、セラミド、水素添加大豆リン脂質、水酸化大豆リン脂質、水素添加リゾレシチンなどのリン脂質、グルコール酸、アルギン酸、サリチル酸、グルタミン酸、エデト酸、ジエチレントリアミン五酢酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、デヒドロ酢酸やその塩、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミン、2 - アミノ - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、アルギニンなどp H調節剤、ナイロン末や架橋型シリコーン・網状型シリコーンブロック共重合体、酸化鉄などの粉体、タール系色素などの色素、シコンエキス、ソウハクヒエキスなどの植物エキス、香料、パール剤、防腐剤や殺菌剤、菌代謝液、還元剤、 - オリザノール、セラミド、トコトリエノール、ユビキノンの配合も可能である。

【0017】

クリーム、乳液、化粧水、エアゾール、ファンデーションなど剤型は限定しない。

【発明の効果】

【0018】

生分解性が悪いとされるシリコーンを配合しないか、少量の配合でも安全でS P F効果を有する油中水型乳化物である皮膚外用剤が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

常温で液状の非イオン性界面活性剤は親水基、親油基ともに植物又は動物由来で作ることができるポリグリセリル脂肪酸エステルまたはグリセリル脂肪酸エステルが適している。自然界に存在する物質からなり、環境に優しい。グリセリンの重合度が1 ~ 10で、脂肪酸はイソステアリン酸でH L Bが7以下に相当数のモル数エステル化した活性剤で、1 ~ 6重量%を配合する。好ましくは1 ~ 3重量%を配合する。

【0020】

S P F効果を有する油中水型乳化物である皮膚外用剤の多くはシリコーン油を配合してさっぱりとしてべたつかなく、使用性が良好である。シリコーン油を常温で液体の油に代替すると、油感が強く、使用性が悪くなる。分子量290以下の比較的分子量の油で代替すると比較的近い使用感が得られるが、皮膚に対して刺激を与え易くなる。サフラワー油、ヤシ油、パーシク油、メドウフォーム油、オリーブ油、コメ胚芽油、ホホバ油、ヒマワリ油、スクワラン、マカデミアナッツ油等の動植物油、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリル、トリスステアリン酸グリセリル、トリエチルヘキササン酸グリセリル等のトリグリセライドとパルミチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸エチルヘキシル、トリ(カ

10

20

30

40

50

プリル・カプリン酸)グリセリル、トリスステアリン酸トリメチロールプロパン、トリスステアリン酸グリセリル等のエステル油や流動パラフィン、オレフィンオリゴマー等の組み合わせ、又は炭酸ジカプリル、エチルヘキサン酸エチルヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ブチル、イソノナン酸イソノニルなどエステル油のみ又は主体として配合する。特にミリスチン酸オクチルドデシル、イソノナン酸イソトリデシルは使用性、安全性ともに良好であり、この一方又は両者の合計が25～50重量%、他の油は10重量%以下の配合が最も好ましい。

【0021】

シリコン油(デカメチルシクロペンタシロキサンなどのシクロメチコン、メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどポリシロキサン鎖を有する液状の油)を含有しない。紫外線散乱剤の微粒子酸化亜鉛や微粒子酸化チタンの表面処理にもメチコンやジメチコンなどシリコン処理をしていない方が望ましい。たとえば、微粒子酸化亜鉛や微粒子酸化チタンなどをステアリン酸、ラウリン酸などの脂肪酸の鉄、マグネシウム、カルシウム、鉄などの金属塩で表面処理して表面を疎水化した紫外線散乱剤が好ましい。

10

【0022】

S P Fは高い方が好ましいが、紫外線散乱剤の量が増えると透明度が低下して使用感が悪くなる。有機化合物の紫外線吸収剤の併用も可能である。紫外線吸収剤を含まない場合、S P F 15以上は可能であり、紫外線吸収剤を含む場合、S P F 25以上が可能となる。

【0023】

シリコンは化学的にも生物的にも不活性で安定であるため、シリコン油を用いた油中水型乳化物である皮膚外用剤の場合、洗い流す場合、専用の洗浄剤を用いなければ肌に残ることもしばしばであった。シリコンやテフロン(登録商標)など化学合成により、化学的にも生物的にも不活性で安定である油を配合しないと特別な洗浄剤を使用しなくても容易に洗い流すことが出来る。

20

【0024】

紫外線散乱剤以外に吸油性がある粉体は無水ケイ酸、タルク、カオリン、ナイロン末が良好で、この一種以上で、その合計3～15重量%が望ましい。ただ、平均粒子径が1μm以下の粉体は1～3重量%で良好である。これらの形状は板状、球状、不定形等、特に限定はしないが、無水ケイ酸、ナイロン末は球状が望ましい。

【0025】

水分量は10重量%以上であれば特に限定しない。10重量%未満であれば、油感が強く使用の感覚が好ましくない。

30

【0026】

前記記載の組成物には、本発明の効果が損なわれない範囲で、エタノール、グリセリン、ソルビトール、ブドウ糖、異性化糖などのアルコール類、リン酸リボフラビンナトリウム、アスコルビン酸、リン酸L-アスコルビルマグネシウム、テトラ2-ヘキシルデカン酸アスコルビルなどのビタミンおよびその誘導体、アスパラギン酸、カチオニン、メチオニン、リジン、トリメチルグリシンなどのアミノ酸およびその誘導体、ポリクオタニウム-51、キトサン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシビニルポリマー、メチルセルロースやヒアルロン酸ナトリウムなどの水溶性高分子、グリチルリチン酸およびその誘導体、グリチルレチン酸およびその誘導体、アラントインおよびその誘導体などの抗炎症剤、ナイロン末や架橋型シリコン・網状型シリコンブロック共重合体、タルク、酸化鉄などの粉体、タール系色素などの色素、シコンエキス、ソウハクヒエキスなどの植物エキス、香料、パール剤、防腐剤や殺菌剤、菌代謝液、還元剤、-オリザノール、セラミド、ピロリドンカルボン酸ナトリウムなどの配合も可能である。

40

【実施例】

【0027】

[処方例]

実施例として、S P F 10美容液、S P F 25クリーム、S P F 25クリーム、S P F 35クリーム、S P F 25振って使用する乳液の5点につき下記に例示する。

50

【表 1】

処方例 SPF10美容液	
イソノナン酸イソトリデシル	38.00%
セチルジメチコンコポリオール	1.00%
縮合リシノレイン酸ヘキサグリセリル	3.00%
ホホバ油	10.00%
トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリル	0.30%
ソルビトール	5.00%
水酸化大豆リン脂質	0.10%
ステアリン酸アルミニウムで表面処理した微粒子酸化チタン	3.00%
バチルアルコール	0.20%
エデト酸	0.20%
アルギニン	0.10%
グリセリン	1.00%
フェノキシエタノール	0.40%
ブチレングリコール	10.00%
精製水	27.70%
合計	100.00%

10

20

【表 2】

処方例 SPF25クリーム	
ステアリン酸	1.00%
大豆ステロール	0.10%
微粒子酸化亜鉛	10.00%
パルミチン酸オクチル	16.50%
トリイソステアリン酸グリセリル	20.00%
硬化油	1.00%
パルミチン酸セチル	3.00%
$\beta$ -カロチン	0.01%
無水ケイ酸	7.00%
スクワラン	3.00%
オクチルドデカノール	1.50%
ジイソステアリン酸ジグリセリル	5.00%
ペンタンジオール	3.00%
クエン酸	0.05%
塩化ナトリウム	0.50%
デカペプチド-2	0.50%
精製水	28.94%
合計	100.00%

30

40

【表 3】

処方例	SPF 35 クリーム II	
モノデカン酸グリセリル		2.00%
トマトエキス		0.36%
1, 3-ブチレングリコール		8.00%
精製水		37.00%
オリーブ油		3.00%
コメヌカ油		2.00%
モノイステアリン酸ポリグリセリル		2.00%
ナイロン末		3.00%
流動パラフィン		1.00%
ステアロキシヒドロキシプロピルメチルセルロース		0.50%
モノオレイン酸テトラグリセリル		3.00%
イソステアリン酸ソルピタン		1.00%
トリエチルヘキサノイン		17.54%
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン		1.50%
ジブチルヒドロキシルエン		0.10%
シリカ表面処理酸化チタン		10.00%
メドウフォーム油		8.00%
合計		100.00%

10

20

【表 4】

処方例	SPF 25 振って使用する乳液	
水酸化アルミニウム、シリカで表面処理した酸化亜鉛		4.00%
水酸化アルミニウム、イソステアリン酸で表面処理した酸化チタン		8.00%
ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール		5.00%
ジステアリン酸スクロース		1.00%
トリイソステアリン酸デカグリセリル		3.50%
エチルヘキサン酸セチル		25.00%
ユビキノン		0.01%
レチノール		0.01%
ポリメタクリル酸メチル		9.00%
$\alpha$ -オリフィンオリゴマー		25.00%
ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム液 (40%)		0.20%
ジブチルヒドロキシルエン		0.10%
酵母エキス		0.50%
$\beta$ -グルカン		0.10%
無水亜硫酸ナトリウム		0.01%
マイカ		0.50%
ブチルカルバミン酸ヨウ化プロピニル		0.10%
精製水		34.97%
合計		100.00%

30

40

50

## 【 0 0 2 8 】

本発明のSPF25乳液の実施例1、実施例2と比較例1、比較例2、比較例3の処方を表5に示した。パネラー15名での通常のサンスクリーン製品と同様に肌に塗布して調べた使用感評価とパッチテストの結果を表6に示した。使用感評価の塗布時の油感、油感が無いが1、適度が3、油感が強いが5として1～5の5段階評価を行い、その平均値を記した。使用3時間後の保湿感は同様に、しっとり感が強いが1、適度が3、乾燥が強いが5とした。使用3時間後の脂肪酸石鹼での洗浄性は洗浄しなくても落ちているが1、適度が3、洗浄しても残るが5とした。実施例1のアルミチン酸イソステアリルは分子量508.9、実施例2のエチルヘキサン酸セチルは分子量368.9、比較例1のミリスチン酸イソプロピルの分子量は270.5である。比較例1の使用性は大差は無いが、パッチテストの結果が悪い。比較例2はシリコン油を用いた例で、パッチテストは良好であり、塗布時の感触はさっぱりして良好であるが、3時間後は乾燥し、一般的な洗浄剤である脂肪酸石鹼では落ち難い。比較例3は酸化チタン以外の吸油性がある粉体であるナイロン末、カオリンを抜いた処方であるが、パッチテストの結果が悪く、刺激がある。

【表5】

SPF25乳液	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
アルミチン酸イソステアリル	38.00%				38.00%
エチルヘキサン酸セチル		38.00%			
ミリスチン酸イソプロピル			38.00%		
デカメチルシクロペンタシロキサン				38.00%	
ホホバ油	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%
ステアリン酸アルミニウムで表面処理した微粒子酸化チタン	12.00%	12.00%	12.00%	12.00%	12.00%
ナイロン末	5.00%		5.00%	5.00%	
カオリン		5.00%			
モノオレイン酸ジグリセリル	4.00%	4.00%	4.00%	4.00%	4.00%
オレイン酸ソルピタン	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
モノイソステアリン酸ソルピタン	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%
精製水	24.68%	24.68%	24.68%	24.68%	29.68%
エデト酸三ナトリウム	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%
ジプロピレングリコール	10.00%	10.00%	10.00%	10.00%	10.00%
エタノール	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%
合計	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

【表6】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
塗布時の油感	3.2	3.1	2.9	2.8	3.5
使用3時間後の保湿感	3.0	3.2	3.3	4.0	2.8
使用3時間後の脂肪酸石鹼での洗浄性	3.0	3.0	3.0	4.1	3.0
パッチテスト(紅斑が生じた人数)	1	1	9	1	6



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>A 6 1 K 9/107 (2006.01)</b>	A 6 1 K 9/107	
<b>A 6 1 K 47/14 (2006.01)</b>	A 6 1 K 47/14	
<b>A 6 1 K 47/44 (2006.01)</b>	A 6 1 K 47/44	

Fターム(参考) 4C083 AA032 AA112 AA121 AA122 AB051 AB172 AB212 AB242 AB332 AB352  
AB432 AB442 AC021 AC022 AC072 AC102 AC112 AC122 AC132 AC172  
AC212 AC242 AC302 AC331 AC342 AC352 AC392 AC421 AC422 AC442  
AC472 AC492 AC532 AC582 AD022 AD072 AD092 AD151 AD162 AD212  
AD222 AD282 AD412 AD492 AD572 AD622 BB04 BB13 BB21 BB46  
CC04 CC19 DD23 DD27 DD31 DD32 EE06 EE10 EE17