

(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2009-185253

(P2009-185253A)

(43) 公開日 平成21年8月20日(2009.8.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 1/68 (2006.01)	C 1 1 D 1/68	4 H 0 0 3
C 1 1 D 17/08 (2006.01)	C 1 1 D 17/08	
C 1 1 D 1/29 (2006.01)	C 1 1 D 1/29	
C 1 1 D 1/75 (2006.01)	C 1 1 D 1/75	
C 1 1 D 3/43 (2006.01)	C 1 1 D 3/43	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-29127 (P2008-29127)	(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20年2月8日(2008.2.8)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100091845 弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	鈴木 政宏 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体洗淨剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 A G と原料アルコールとして直鎖アルコール、例えば天然アルコールを使用した A E S、及び A O を組み合わせ、高い洗淨力を有し、且つ低温における貯蔵安定性に優れる、液体洗淨剤組成物を提供する。

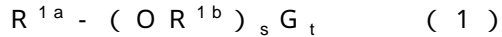
【解決手段】 ( a ) 一般式 ( 1 ) で表される特定の A G 化合物 4 ~ 3 5 質量%、( b ) 一般式 ( 2 ) で表される特定のポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩を含有する混合物であって、当該混合物におけるプロピレンオキシドの平均付加モル数 m 及びエチレンオキシドの平均付加モル数 n が、それぞれ  $0 < m < 1$ 、 $0 < n \leq 3$  である混合物 1 ~ 2 5 質量%、( c ) 特定のアミンオキシド型界面活性剤 0 . 3 ~ 1 0 質量%、( d ) ハイドロトロープ剤及び( e ) 有機溶剤から選ばれる相安定化剤、並びに水を含有する液体洗淨剤組成物。

【選択図】なし

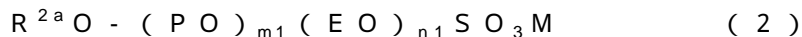
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 下記一般式(1)で表される化合物を4~35質量%、(b)下記一般式(2)で表される化合物を含有する混合物であって、当該混合物におけるプロピレンオキシドの平均付加モル数m及びエチレンオキシドの平均付加モル数nが、それぞれ $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 3$ である混合物を1~25質量%、(c)炭素数8~18の炭化水素基と、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基とを有するアミノオキシド型界面活性剤を0.3~10質量%、(d)ハイドロトロープ剤及び(e)有機溶剤から選ばれる相安定化剤、並びに水を含有する液体洗浄剤組成物。



〔式中、 $R^{1a}$ は炭素数8~16のアルキル基を示し、 $R^{1b}$ は炭素数2~4のアルキレン基を示す。Gは還元糖に由来する基を示す。sは平均付加モル数で0~5の数を示し、tは平均縮合度で1~3の数を示す。〕



〔式中、 $R^{2a}$ は炭素数8~18のアルキル基であり、POとEOは夫々プロピレンオキシド基とエチレンオキシド基であり、m1、n1はPO又はEOの付加モル数を示し、それぞれ0以上の整数である。Mは陽イオンである。〕

## 【請求項 2】

(b)成分中、一般式(1)中のm1及びn1が共に0である化合物の割合が28質量%以下である、請求項1記載の液体洗浄剤組成物。

## 【請求項 3】

更に(f)成分として、(a)成分以外の非イオン性界面活性剤、(b)成分以外の陰イオン性界面活性剤、及び(c)成分以外の両性界面活性剤の中から選ばれる1種類以上の界面活性剤を含有し、界面活性剤の総量が10~60質量%である、請求項1又は2記載の液体洗浄剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は液体洗浄剤組成物、特にアルキルグリコシドを主界面活性剤として配合する液体洗浄剤組成物に関する。用途としては衣料用、硬質表面用を挙げることができ、特に台所周り等の硬質表面、中でも食器や調理器具等の洗浄に適した液体洗浄剤組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

食器用洗浄剤は、食材本来からの汚れの他に、調理に用いる油及び調味料、調理によって生じる変性蛋白、焦げ付き、糊化した炭水化物などが、食器、フライパン、鍋、魚焼きグリル、その他調理器具に付着し、水だけでは除去することが困難な汚れを形成する。特に油による汚れは、指先やふき取り具合から、その残留の程度が容易に感じられるため、使用者は汚れ落ちに対して神経質になり易い。油汚れによる洗浄性を高めるために、近年の手洗い向け食器用洗浄剤は、界面活性剤の含有量を増やすことで対応している。しかしながら、高められた油汚れ除去能は、手肌の油分にも影響を与える可能性がある。肌質は個人によって様々であるが、メーカーは手肌への影響を最小限にするため、鋭意努力してきた。例えば、手肌に対して温和なアルキルグリコシド型界面活性剤(以下、AGという場合がある)を主界面活性剤として用いた洗浄剤が挙げられる。

## 【0003】

アルキルグリコシドを液体洗浄剤に用いる技術としては、例えば特許文献1~5などが挙げられる。一般にアルキルグリコシド型の洗浄剤は起泡性やすすぎ性に優れているものの、洗浄力の向上の観点からポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル型界面活性剤(以下、AESということがある)やアミノオキシド型界面活性剤(以下、AOということがある)を併用することが提案されている。例えば特許文献6又は特許文献7には

10

20

30

40

50

、A Gを主界面活性剤とする洗浄剤に、A E S及びA Oを含有する食器用の洗浄剤が記載されている。

【特許文献1】特開平10-25498号公報

【特許文献2】特表平8-502540号公報

【特許文献3】特表平8-501817号公報

【特許文献4】特開平5-148494号公報

【特許文献5】特開2000-26889号公報

【特許文献6】特開2000-109900号公報

【特許文献7】特開2005-325167号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

A Gを主界面活性剤とする洗浄剤は、単独での洗浄力が不十分であることから、A E S及びA Oを併用することは前記した通りだが、A Gを比較的多く配合する洗浄剤にA E S及びA Oを配合する場合、低温安定性を保つことが難しく、A E S及びA Oの含有量は制限される。A E Sのエチレンオキシドの付加モル数を増加させることで安定性上の課題を改善しえるが、その結果、親水性が高められることになり油に対する洗浄力が損なわれる。ところで、A Gは糖由来の親水性部を有するが、親油性部のアルキル基も天然油脂由来のものを用いることで、構成成分全てを天然由来原料で賄うことができる基材である点で注目されている。しかしながら、A G系洗浄剤の問題点は、前記したようにA E SやA Oの併用系を安定に配合し辛いことが上げられる一方で、この問題は特に天然油脂由来のアルキル基を有するA Gを配合した洗浄剤において影響が大きい。またA E SやA Oのアルキル基を天然油脂由来のものにすることができるが、この場合更に低温安定性は低下し、配合濃度の制限は厳しくなる。理由として、一般的にヤシ油などの天然油脂から得られる脂肪酸、アルコール、アミンを原料とする場合、アルキル基が直鎖になってしまうこと、且つ親水性部と結合するアルキル基の炭素原子が1級炭素原子、言い換えるとアルキル鎖の末端に親水性基を有する構造になるため、分岐鎖アルキル基が混合されている合成系の界面活性剤と比べて結晶化しやすい性質を持つことが推測される。

20

【0005】

また昨今の炭酸ガスによる環境への影響が懸念されている世論から、化石燃料のみならず、天然系油脂由来の界面活性剤を使いこなすための技術が求められている。従って本発明の課題は、A G、A O、及びA E Sを使用していながら高い洗浄力と低温における貯蔵安定性に優れた液体洗浄剤組成物を提供することであり、更には天然系の界面活性剤を用いて洗浄力、安定性に優れたA G系洗浄剤を得ることもまた目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、A GとA E S、更にはA Oを液体洗浄剤に応用する目的から、A E Sの洗浄挙動を詳細に検討した。その結果、アルコールにエチレンオキシドが1モル付加した構造（付加モル数分布が単一である）のA E S型界面活性剤、及びアルコールにエチレンオキシドが2モル付加した構造（付加モル数分布が単一である）のA E S型界面活性剤が最も洗浄力が高いことを見出した。一方で、アルコールにエチレンオキシドを付加する反応は、生成物におけるエチレンオキシドの付加モル数が幅広い分布を持つことが知られており、例えば平均2モル付加させた場合には、目的とする2モル付加物は15～20質量%しか得られず、未反応のアルコールが反応生成物中に約30質量%存在する。このようなエチレンオキシド付加物を硫酸化して得られたA E Sは、アルキル硫酸エステル塩（A Sという場合がある）が約30質量%存在し、A SとA Oとのコンプレックスが低温で析出し、安定性を損なうことを見出した。このことは、直鎖のアルキル基を有するA E Sにおいて特に問題である。なお、前記したように、エチレンオキシドの平均付加モル数を増加することで硫酸化後のA Sの量を減少させ安定性上の改善を図ることができるが、一方で洗浄力に効果的な1モル付加体、及び2モル付加体までもが減少してしまい、結果、洗

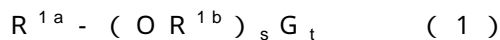
40

50

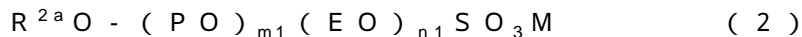
浄力が低下することが判明した。本発明者らは、オキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の製造において、プロピレンオキシドを最初にアルコールに少量付加させることで、未反応のアルコールを低減させ、その後にエチレンオキシドを付加させることで、優れた安定性と洗浄力が得られることを見出した。これは、アルコールに最初にプロピレンオキシドが付加することにより、エチレンオキシドが1モルの付加体、及び2モルの付加体の割合を減少させることなく反応が進行するためと推察される。また、アルコールに最初にプロピレンオキシドが付加することにより、アルキル基及びこれに結合するオキシプロピレン基により擬似的分岐構造が形成され、界面活性剤間のパッキング性を適度に緩めることで安定性に寄与すると考えられ、本発明に至った。

#### 【0007】

本発明は、(a)下記一般式(1)で表される化合物〔以下、(a)成分という〕を4~35質量%、(b)下記一般式(2)で表される化合物を含有する混合物であって、当該混合物におけるプロピレンオキシドの平均付加モル数m及びエチレンオキシドの平均付加モル数nが、それぞれ $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 3$ である混合物〔以下、(b)成分という〕を1~25質量%、(c)炭素数8~18の炭化水素基と、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基とを有するアミノオキシド型界面活性剤〔以下、(c)成分という〕を0.3~10質量%、(d)ハイドロトロープ剤〔以下、(d)成分という〕及び(e)有機溶剤〔以下、(e)成分という〕から選ばれる相安定化剤、並びに水を含有する液体洗浄剤組成物に関する。



〔式中、 $R^{1a}$ は炭素数8~16のアルキル基を示し、 $R^{1b}$ は炭素数2~4のアルキレン基を示す。Gは還元糖に由来する基を示す。sは平均付加モル数で0~5の数を示し、tは平均縮合度で1~3の数を示す。〕



〔式中、 $R^{2a}$ は炭素数8~18のアルキル基であり、POとEOは夫々プロピレンオキシド基とエチレンオキシド基であり、m1、n1はPO又はEOの付加モル数を示し、それぞれ0以上の整数である。Mは陽イオンである。〕

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明の液体洗浄剤組成物は、AG、AES、AOを併用した場合、AGの配合量が多い系でも安定にAES及びAOを配合することができ、更にはAG、AO及びAESの原料アルコールとして天然原料、すなわち原料アルコールが直鎖アルキル基を有する化合物で占められるような原料を使用しながら、高い洗浄力、優れた低温貯蔵安定性を有する液体洗浄剤を得ることができる。

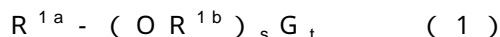
#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

まず、本発明の液体洗浄剤組成物に含有される各成分について説明する。

#### 【0010】

本発明の(a)成分は一般式(1)のアルキルグリコシド型界面活性剤である。



〔式中、 $R^{1a}$ は炭素数8~16のアルキル基を示し、 $R^{1b}$ は炭素数2~4のアルキレン基を示す。Gは還元糖に由来する基を示す。sは平均付加モル数で0~5の数を示し、tは平均縮合度で1~3の数を示す。〕

#### 【0011】

一般式(1)において、 $R^{1a}$ は炭素数10~14の直鎖アルキル基が好適である。天然由来のアルキル基であってもよい。その場合、アルキル基は直鎖であり、酸素原子と結合する $R^{1a}$ の炭素原子が1級炭素原子である。また、sは、好ましくは0~3、より好ましくは0~2、特に好ましくは0である。 $R^{1b}$ はエチレン基が好ましい。

#### 【0012】

一般式(1)において、Gは還元糖に由来する基であり、より具体的にはグリコシド基

10

20

30

40

50

が挙げられる。原料の還元糖としては、アルドースとケトースの何れであっても良く、また、炭素数が3～6個のトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソースを挙げることができる。アルドースとして具体的にはアピオース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、リキソース、マンノース、ガロース、アルドース、イドース、タロース、キシロースを挙げることができ、ケトースとしてはフラクトースを挙げることができる。本発明ではこれらの中でも特に炭素数5又は6のアルドペントースあるいはアルドヘキソースが好ましく、中でもグルコースが最も好ましい。

【0013】

一般式(1)中、tは糖の平均縮合度を示し、好ましくは1～2の数、特に1～1.5の数が良好である。

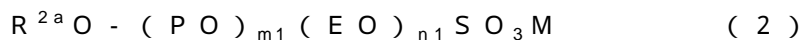
10

【0014】

一般式(1)の化合物は、上記糖と $R^{1a}-(OR^{1b})_s-OH$ とを酸触媒を用いてアセタール化反応又はケタール化反応することで容易に合成することができる。また、アセタール化反応の場合、ヘミアセタール構造であっても良く、通常のアセタール構造であっても良い。

【0015】

本発明の(b)成分は、下記一般式(2)で表される化合物を含有する混合物であって、当該混合物におけるプロピレンオキシドの平均付加モル数m及びエチレンオキシドの平均付加モル数nが、それぞれ $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 3$ である混合物である。



20

[式中、 $R^{2a}$ は炭素数8～18のアルキル基であり、POとEOは夫々プロピレンオキシ基とエチレンオキシ基であり、m1、n1はPO又はEOの付加モル数を示し、それぞれ0以上の整数である。Mは陽イオンである。]

【0016】

本発明の(b)成分は天然系のアルコールから誘導される界面活性剤を用いる場合であっても十分な効果を得ることができる。その場合、 $R^{2a}$ は、直鎖であり、且つ天然由来のアルコールは末端がヒドロキシ基であるため、そこにプロピレンオキシドやエチレンオキシドが付加することから、プロピレンオキシド又はエチレンオキシドの酸素原子と結合している $R^{2a}$ の炭素原子は、第1炭素原子である。もちろんアルキル硫酸エステル又は塩の場合は、 $R^{2a}$ の末端のヒドロキシ基が硫酸化されたものであり、これも同様に第1炭素原子になる。

30

【0017】

mとnは、一般式(2)で示される化合物のm1及びn1より計算される、該化合物の混合物における平均付加モル数である。ところで(b)成分の化合物を製造する上で、本発明では、まずプロピレンオキシドを付加させることが重要である。エチレンオキシドとプロピレンオキシドのアルコールへの付加のしやすさを調べると、プロピレンオキシドのほうが付加しやすいことが分かる。つまり、プロピレンオキシドを最初に付加させることで、未反応アルコールの割合を低下させることが可能となるため、最終的に未反応アルコールが硫酸化されてなる、アルキル硫酸エステル又はその塩の含有量は低減する。なおプロピレンオキシドの付加率を高めると、プロピレンオキシドによる擬似的分岐構造をもつ界面活性剤の割合が高くなり、その結果、活性剤間のパッキング性が立体障害のために乱されて洗浄力が低下する。従ってmで示されるプロピレンオキシドの平均付加モル数は1未満に限定され、好ましくは下限値が0.1以上、すなわち $0.1 \leq m$ であり、より好ましくは0.15以上、すなわち $0.15 \leq m$ であり、上限値が好ましくは0.8以下、すなわち $m \leq 0.8$ であり、より好ましくは0.6以下、すなわち $m \leq 0.6$ である。

40

【0018】

本発明の(b)成分は、アルコールにプロピレンオキシド(以下POという場合がある。)付加させた後、次にエチレンオキシド(以下EOと言う場合がある。)を付加するが、その付加モル数はEO1モル及び2モル付加したものの、すなわち一般式(2)で示される化合物のうち $n1=1$ 及び $n1=2$ の化合物が最も洗浄性能の上で効果的である。その

50

ため、1モル、2モルの比率が高くなるように、エチレンオキシドを付加することが望ましい。従って本発明では、EOの平均付加モル数 $n$ は好ましくは2.5以下、すなわち $n < 2.5$ であり、より好ましくは2.3以下、すなわち $n < 2.3$ であり、最も好ましくは2以下、すなわち $n < 2$ である。また $n$ の下限値は好ましくは0.5以上、すなわち $0.5 < n$ であり、より好ましくは1以上、すなわち $1 < n$ である。

#### 【0019】

以下、一般式(2)の $m_1$ 及び $n_1$ について説明する。本発明では、(b)成分は $0 < m_1 < 1$ 、 $0 < n_1 < 3$ であり、これを満たすように、 $m_1 = 0$ 及び $n_1 = 0$ で示される化合物の割合が制限されることで低温安定性が向上し、十分な洗浄力を得ることができる。更に $n_1 = 0$ 以外の化合物(ただし $m_1 = 0$ )において、オキシプロピレン基がアルキル鎖の擬似分岐的要素をもつことから、直鎖アルコールを原料とする場合も、合成アルコールの分岐鎖のような役割をもって低温安定性を改善すると考えられる。

10

#### 【0020】

本発明では(b)成分中の、 $m_1 = n_1 = 0$ の化合物、すなわちアルキル硫酸エステル又はその塩の割合が、好ましくは28質量%以下であり、より好ましくは26質量%以下、最も好ましくは24質量%以下である。

#### 【0021】

また、本発明の(b)成分は、 $m_1 < 2$ の化合物の含有量が、好ましくは(b)成分中に15質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。 $m_1 < 2$ の化合物は洗浄力を低下させる。

20

#### 【0022】

アルコールにプロピレンオキシドを反応させる場合、プロピレンオキシドは、一度アルコールと反応したPOの後に続いて反応するよりは、未反応アルコールに反応し易い傾向を示す。従って $m_1 < 1$ の割合でプロピレンオキシドを反応させる場合、 $m_1 = 1$ の化合物が多く生成され、 $m_1 < 2$ の化合物の生成は少ない。特に $m_1 < 0.6$ の割合でプロピレンオキシドを反応させる場合、 $m_1 < 2$ の化合物の生成を15質量%以下、特に10質量%以下に抑制しやすくなる。 $m_1 < 2$ の化合物を制限するためには触媒の選定に注意する。なお $m_1 < 2$ の化合物の生成を確実に抑制する方法としては、過剰のアルコール存在下でプロピレンオキシドを添加する方法が考えられる。この場合エチレンオキシドを反応させる前に蒸留により余分な未反応のアルコールを除去する必要がある。

30

#### 【0023】

(b)成分を構成している化合物として、オキシプロピレンアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩、すなわち $m_1 = 1$ 且つ $n_1 = 0$ の化合物は(b)成分中に好ましくは4~50質量%、より好ましくは10~40質量%である。

#### 【0024】

更には、本発明では(b)成分を構成している化合物として、エチレンオキシド基が1又は2の化合物が多いことが好ましいことは先に述べたとおりである。従って $n_1 = 1$ 及び $n_1 = 2$ の化合物は、(b)成分中、好ましくは25~45質量%、より好ましくは28~40質量%である。残りの(b)成分中の化合物は、 $n_1$ が3以上の化合物である。

40

#### 【0025】

$m_1$ の上限は、好ましくは3以下であり、従って(b)成分は $0 < m_1 < 3$ の化合物からなることが好ましい。また、 $n_1$ の上限は、好ましくは10以下であり、従って(b)成分は $0 < n_1 < 10$ の化合物からなることが好ましく、特に本発明では洗浄力の上で $0 < n_1 < 5$ の化合物が(b)成分中の85質量%以上を占める混合物であることが好ましい。

#### 【0026】

一般式(2)中のMは、塩を形成する陽イオン基であり、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及びモノエタノールアンモニウム基等のアルカノールアンモニウム基等が挙げられる。アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、リチウムなどが挙げられるが、これらの中でナトリウム、カリウムがより好ましい。

50

## 【0027】

なお、本発明では、(b)成分に係る質量に関する記述(質量%や質量比)は、(b)成分の一般式(2)中のMを水素原子と仮定したときの質量(酸換算での比率)に基づくものとする。

## 【0028】

(b)成分は、その製造において、硫酸化されない化合物を含む場合があるが、本発明では該化合物は非イオン性界面活性剤として扱うものとする。

## 【0029】

(b)成分は次のようにして製造することができる。

工程(I)：アルコール、好ましくは直鎖1級アルコールにプロピレンオキシドを付加させる工程

工程(II)：上記工程(I)で得られたプロピレンオキシド付加物にエチレンオキシドを付加させる工程

工程(III)：上記工程(II)で得られたアルコキシレート硫酸化し、次いで中和する工程

## 【0030】

工程(I)では、炭素数8~18のアルコールにプロピレンオキシドを付加させるが、付加の割合は、アルコールに1モル当たり、一般式(2)中のmで示される割合のプロピレンオキシドを付加させる。

## 【0031】

工程(II)では、上記工程(I)で得られたプロピレンオキシド付加物にエチレンオキシドを平均で付加させる。アルコールに対して一般式(2)中のnで示される割合のエチレンオキシドの割合で反応させる。

## 【0032】

工程(I)、(II)を実施する方法としては、従来公知の方法が使用可能である。すなわち、オートクレーブにアルコールとアルコールに対し0.5~1モル%のKOHを触媒として仕込み、昇温・脱水し、約120~160の温度で、それぞれ所定量のプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを付加反応させることにより製造できる。このとき、付加形態はブロック付加であり、かつプロピレンオキシド付加〔工程(I)〕、エチレンオキシド付加〔工程(II)〕の順に行う。使用するオートクレーブには攪拌装置、温度制御装置、自動導入装置を備えられていることが望ましい。

## 【0033】

工程(III)は、上記工程(II)で得られたアルコキシレート硫酸化し、次いで中和させる工程である。硫酸化の方法としては、三酸化硫黄(液体又は気体)、三酸化硫黄含有ガス、発煙硫酸、クロルスルホン酸等を用いる方法が挙げられるが、特に、廃硫酸及び廃塩酸等の発生を防止する観点から、三酸化硫黄をアルコキシレートと同時にガス状又は液状で連続的に供給する方法が好ましい。

## 【0034】

硫酸化物の中和方法としては、所定量の中和剤へ硫酸化物を添加・攪拌しながら中和を行うバッチ式と、硫酸化物と中和剤を配管内へ連続的に供給し、攪拌混合機にて中和を行うループ式などが挙げられるが、本発明では中和方法に限定はない。ここで使用される中和剤としてはアルカリ金属水溶液、アンモニア水、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、アルカリ金属水溶液が好ましく、より好ましくは水酸化ナトリウムである。

## 【0035】

本発明の(c)成分は、炭素数10~18の炭化水素基と、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基を有するアミンオキシド型界面活性剤である。アミンオキシド型界面活性剤は、(b)成分のAESと併用することで、優れた油污れ洗浄力を発揮する。アミンオキシド型界面活性剤としては、下記一般式(3)で示される化合物が好ましい。

## 【0036】

10

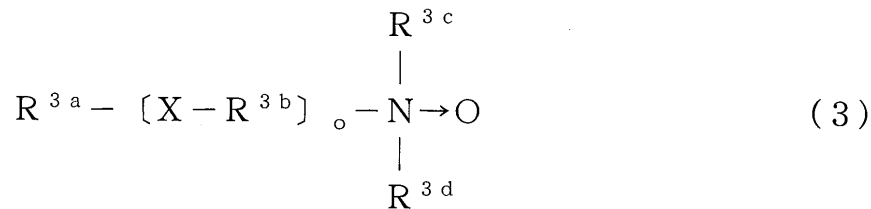
20

30

40

50

## 【化 1】



## 【0037】

(式中、 $R^{3a}$ は炭素数10～18の炭化水素基であり、 $R^{3b}$ は炭素数1～3のアルキレン基であり、 $R^{3c}$ 、 $R^{3d}$ は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり、 $X$ は $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ から選ばれる基であり、 $o$ は0又は1の数である。)

10

## 【0038】

上記一般式(3)で示される化合物のうち、 $R^{3a}$ は好ましくは炭素数10～16、より好ましくは10～14のアルキル基又はアルケニル基である。天然油脂由来から得られるアルキル基構造であってもよく、天然原料を用いる観点から直鎖が好ましい。具体的に好ましい化合物としては、 $R^{3a}$ がラウリル基(又はラウリン酸残基)及び/又はミリスチル基(又はミリスチン酸残基)であり、 $R^{3c}$ 及び $R^{3d}$ が共にメチル基であり、 $o=0$ である化合物、並びに、 $R^{3a}$ がラウリル基(又はラウリン酸残基)及び/又はミリスチル基(又はミリスチン酸残基)であり、 $R^{3c}$ 及び $R^{3d}$ が共にメチル基であり、 $o=1$ であり、 $X$ が $-CONH-$ 又は $-O-$ であり、且つ $R^{3b}$ がプロピレン基又はヒドロキシプロピレン基の化合物である。

20

## 【0039】

本発明では $R^{3a}$ は単独のアルキル(又はアルケニル)鎖でもよく、異なるアルキル(又はアルケニル)鎖を有する混合アルキル基(又はアルケニル基)であってもよい。後者の場合には、ヤシ油、パーム核油から選ばれる植物油から誘導される混合アルキル(又はアルケニル)鎖を有するものが好適である。具体的にはラウリル基(又はラウリン酸残基)/ミリスチル基(又はミリスチン酸残基)のモル比が95/5～20/80、好ましくは90/10～30/70であることが洗浄効果の点から好ましい。

30

## 【0040】

本発明の液体洗浄剤組成物は、(d)ハイドロトロブ剤及び(e)有機溶剤から選ばれる相安定化剤を含有する。

## 【0041】

(d)成分のハイドロトロブ剤としては、最大炭素数が3以下のアルキル基を1～3有するアルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、具体的にはトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、及びクメンスルホン酸、並びにこれらのナトリウム、カリウムあるいはマグネシウム塩が良好であり、特にp-トルエンスルホン酸が良好である。

## 【0042】

(e)成分の、有機溶剤としては、まず(i)炭素数1～3のアルコール、(ii)炭素数2～4のグリコールやグリセリン、(iii)アルキレングリコール単位の炭素数が2ないし4のジ又はトリアルキレングリコール、(iv)アルキレングリコール単位の炭素数が2ないし4のジないしテトラアルキレングリコールのモノアルコキシ(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ)、フェノキシ又はベンゾオキシエーテル、をあげることができる。

40

## 【0043】

具体的には(i)として、エタノール、イソプロピルアルコール、(ii)として、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、イソプレングリコール、(iii)として、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、(iv)として、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、ジグリコール

50

モノブチルエーテル、フェノキシエタノール、フェノキシトリエチレングリコール、フェノキシイソプロパノールがあり、これらから選ばれる水溶性有機溶媒が好ましい。特にエタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチルジグリコール、フェノキシエタノール、フェニルグリコール、フェノキシイソプロパノールが好ましい。

【0044】

また、有機溶剤としてポリアルキレングリコールを用いることができる。ポリアルキレングリコールは、ゲル化防止剤〔以下、(e-1)成分というときがある〕として有用であり、例えば特表平11-513067号公報に記載されているゲル化防止重合体、とりわけポリプロピレングリコールを配合することが粘度調節及び貯蔵安定性の点から好ましい。ポリプロピレングリコールは、重量平均分子量が600~5000、更には1000~4000のものが好ましく、重量平均分子量は光散乱法を用いて決定することができ、ダイナミック光散乱光度計(DLS-8000シリーズ、大塚電子株式会社製など)により測定することができる。

10

【0045】

また、洗浄剤組成物の気液界面に出来る、活性剤の重合膜の形成抑制を目的に、グリセリンのエチレンオキシド付加物(エチレンオキシド平均付加モル数は5~120が好ましい。)を(e-1)成分として配合してもよい。

【0046】

本発明の液体洗浄剤組成物は、その他の成分として、(a)成分以外の非イオン性界面活性剤、(b)成分以外の陰イオン性界面活性剤、(c)成分以外の両性界面活性剤から選ばれる1種以上の界面活性剤〔以下、(f)成分とする。〕を併用することが、安定性の上で及び洗浄性の上で併用することが好ましい。

20

【0047】

好ましい非イオン性界面活性剤として、分岐鎖を有する炭素数6~12のアルキル基を有するモノアルキル(ポリ)グリセリルエーテルをあげることができる。特に下記一般式(4)で示されるものが好ましい。

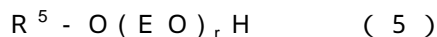


〔式中、 $R^4$ は分岐鎖を有する総炭素数8~12のアルキル基、好ましくは2-エチルヘキシル、イソノニル、イソデシルから選ばれる基であり、Xは $CH_2CH(OH)CH_2OH$ である。〕

30

【0048】

好ましい非イオン性界面活性剤として、炭素数8~20の分岐鎖又は直鎖の一級又は二級アルコールにエチレンオキシドを付加させたポリオキシエチレンアルキルエーテルをあげることができる。特に下記一般式(5)で示されるものが好ましい。

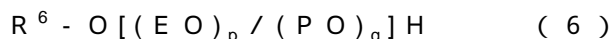


〔式中、 $R^5$ は平均炭素数8~20、好ましくは8~18の一級の直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基又は二級アルキル基である。EOはエチレンオキシド基であり、rは平均付加モル数として5~20である。〕

【0049】

好ましい非イオン性界面活性剤として、炭素数8~20の分岐鎖又は直鎖の一級又は二級アルコールにプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを付加させたポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルをあげることができる。なおオキシエチレン基とオキシプロピレン基はブロックでもランダムでもよく、順序も問わない。特に下記一般式(6)で示されるものが好ましい。

40



〔式中、 $R^6$ は炭素数8~20、好ましくは8~18の一級のアルキル基である。EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを示す。pは平均付加モル数として3~15、qは平均付加モル数として1~5である。EOとPOはランダム付加又はEOを付加した後、POを付加してもよく、またその逆のようなブロック付加体でもよい。〕

【0050】

50

両性界面活性剤としては、スルホベタイン、カルボベタインを用いることができる。

【0051】

陰イオン性界面活性剤としては、炭素数が10～20のアルキル基を有し、且つ硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤が好ましい。具体的には直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、脂肪酸塩を挙げることができる。

【0052】

本発明の液体洗浄剤組成物は、金属イオン封鎖剤〔以下(g)成分とする〕として、クエン酸、リンゴ酸、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、酒石酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸化合物の窒素原子にカルボキシメチル基が1つ以上結合したアミノポリカルボン酸〔例えば、MGDA(メチルグリシン二酢酸)〕並びにそれらの塩を配合してもよい。塩はナトリウム、カリウム、アルカノールアミンを挙げることができるが、別成分アルカリ剤として配合してもよい

10

【0053】

本発明の液体洗浄剤組成物には、その他成分として、例えばプロキセルやケーソンなどの商品名で知られている防菌・防黴剤、亜鉛塩、銀塩、ポリリジン、フェノキシエタノールなどの殺菌剤、硫酸マグネシウムなどの水溶性無機塩、亜硫酸塩などの還元剤、BHT、アスコルビン酸、などの酸化防止剤、キサンタンガム、グァーガム、カラギーナンなどの増粘性高分子、ポリアクリル酸系ポリマーなどの高分子分散剤、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼなどの酵素、増泡剤、着色剤、香料、などの液体洗浄剤に配合することが知られている化合物を配合することができる。

20

【0054】

なお、本発明の液体洗浄剤組成物は残部は水であり、実質的に必須成分である。水は液体安定性の上で、蒸留水又はイオン交換水を用いることが好ましい。

【0055】

次に本発明の液体洗浄剤組成物における前記成分の配合割合について説明する。本発明の(a)成分は、組成物中に4～35質量%含有されるが、本発明では10質量%以上、更には15質量%以上であるような、AG含有量が多い系であっても低温安定性に優れる。また上限としては、特に30質量%以下であることが好ましい。洗浄性の観点から下限値以上であり、低温安定性の観点から上限値以下である。

30

【0056】

本発明の(b)成分は、組成物中に1～20質量%、好ましくは1.5～15質量%、より好ましくは1.5～10質量%含有される。洗浄性の観点から下限値以上であり、低温安定性の観点から上限値以下である。なお前記(b)成分の含有量は一般式(1)におけるMを水素原子と仮定した場合の濃度とする。

【0057】

(c)成分は、組成物中に0.3～10質量%、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは1.5～10質量%含有される。洗浄性の上で下限値以上であり、低温安定性の上で上限値以下である。

【0058】

本発明の(d)成分であるハイドロトロープ剤の組成物中の含有量は、好ましくは1～10質量%、より好ましくは1.5～7.5質量%である。

40

【0059】

本発明の(e)成分である有機溶剤の組成物中の含有量は、後述する(e-1)成分を除いた量として、好ましくは0～30質量%、より好ましくは1.5～15質量%である。エタノールの組成物中の含有量は0～7.5質量%が好ましく、その他溶剤としてはプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチルジグリコール、フェノキシエタノール、フェニルグリコール、フェノキシイソプロパノールから選ばれる1種又は2種以上を配合することが好ましいが、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチルジグリコール、フェノキシエタノール、フェニルグリコール、フェノキシイソプロパノール

50

ルから選ばれる 1 種又は 2 種以上の溶剤の総量は組成物中 0 ~ 25 質量%とすることができる。

【0060】

また、(e)成分の中でも(e-1)成分であるポリアルキレングリコールの組成物の含有量は、好ましくは0~5質量%、より好ましくは0~3質量%である。ポリプロピレングリコールの場合、組成物中に0~2質量%配合することが好ましい。また、グリセリンのエチレンオキシド付加物の場合、組成物中に0~1質量%配合することが好ましい。

【0061】

(f)成分は、組成物中に好ましくは0.5~25質量%、より好ましくは1~20質量%含有され、更に(a)成分以外の非イオン性界面活性剤を組成物中に0.5~15質量%含有することが乳化力・起泡力の点で好ましく、両性界面活性剤を1~15質量%含有することが起泡力・低温安定性の点で好ましい。(b)成分以外の陰イオン性界面活性剤を配合することができ、例えば炭素数8~16の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸(炭素数8~16)低級アルキル(炭素数1~3)エステル塩、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩を挙げることができる。塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、アルカノールアミン塩が挙げられ、特に粘度の点からナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩を挙げることができる。しかしながら、スルホン酸系の陰イオン界面活性剤は、AGの手肌に対するマイルド性の観点から組成物中5質量%未満、更には3質量%以下、特に2.5質量%以下であることが好ましい。

10

20

【0062】

本発明では、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び(f)成分を含めた界面活性剤の総量が10~60質量%、更に10~50質量%であることが好ましく、また界面活性剤総量に対するAGの割合(界面活性剤総量中のAGの割合)は、目的とする洗浄剤の性質によって設定されるが、本発明では20質量%以上、更には25質量%以上、特に40質量%以上とすることができ、このような、AGが主界面活性剤となるような配合系においても、ES及びAOを安定に配合することができる。なお、このAGの割合の上限は、洗浄力から90質量%以下である。

【0063】

(g)成分は組成物中に、0.05~8質量%、好ましくは0.1~5質量%含有することが好ましい。なおこの濃度は対イオンを水素イオンと仮定したときの濃度とする。

30

【0064】

本発明の水は残部であるが、組成物中85質量%以下、他の成分を考慮した場合、80~30質量%配合される。

【0065】

なお本発明の液体洗浄剤組成物のpHは、2.5で好ましくは4.5~9、より好ましくは5.5~8である。(c)成分のアミノオキシドはpHによりカチオン化度が変化すること、(b)成分は酸性で不安定であること等を考慮して、且つ低温安定性の点で下限値が決められ、洗浄性の点で上限値が決められる。pH調整は、酸性に調整する場合は、塩酸、硫酸などの無機酸の他に、クエン酸などのキレート剤やハイドロトロブ剤を用いてもよく、アルカリ剤としてはアルカノールアミンの他に、アルカリ金属水酸化物を用いてもよい。なお、pHは後述の実施例の方法で測定されたものである。

40

【0066】

本発明の液体洗浄剤組成物の粘度は液の吐出性の観点から好ましくは10~1000mPa·s、より好ましくは25~500mPa·sである。粘度の測定方法は、20にてブルックフィールド型粘度計により測定する。ローターはNo.2のものをを用い、回転数60r/minで回転し、回転開始から60秒後の粘度を液体洗浄剤組成物の粘度とする。

【実施例】

50

## 【 0 0 6 7 】

< 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 >

下記 ( a ) 成分、 ( b ) 成分、 ( c ) 成分等、及び表 2 に示す成分を用いて液体洗浄剤組成物を調製した。その際、pH は 4.8 % 水酸化ナトリウムを用いて調整した ( 表 2 中は「 + 」表示)。pH の測定方法は以下の通りである。調整後、これら組成物の洗浄力及び低温安定性を下記の方法で評価した。結果を表 2 に併記する。なお、用いた ( a ) 成分、 ( b ) 成分〔一部比較の化合物を含む〕、 ( c ) 成分等はそれぞれ次の通りである。

## 【 0 0 6 8 】

( a ) 成分

・ A G 1 : アルキル基の組成が  $C_9 / C_{10} / C_{11} = 19 / 45 / 36$  ( 質量比)、n - 体 / i s o - 体 = 85 / 15 の混合アルキルでグルコシド平均縮合度 1.3 のアルキルグルコシド

・ A G 2 : アルキル基は天然由来の直鎖であり、アルキル基の組成が  $C_8 / C_{10} / C_{12} = 50 / 35 / 15$  ( 質量比)、の混合アルキルでグルコシド平均縮合度 1.3 のアルキルグルコシド

## 【 0 0 6 9 】

( b ) 成分

・ E S 1 : アルキル鎖が  $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$  ( 質量比) の天然アルコールに、P O を 0.4 モル付加、E O を 1.5 モル付加したのち、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した ( 水で 10 % 希釈したものの pH が 11 になるまで中和した)。

・ E S 2 : アルキル鎖が  $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$  ( 質量比) の天然アルコールに、P O を 0.6 モル付加、E O を 1.5 モル付加したのち、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した ( 水で 10 % 希釈したものの pH が 11 になるまで中和した)。

・ E S 3 : アルキル鎖が  $C_{12}$  の天然アルコールに、P O を 0.4 モル付加、E O を 2.0 モル付加したのち、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した ( 水で 10 % 希釈したものの pH が 11 になるまで中和した)。

・ E S 4 : アルキル鎖が  $C_{12} : C_{14} = 73 : 27$  ( 質量比) の天然アルコールに、E O を 2.0 モル付加したのち、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した ( 水で 10 % 希釈したものの pH が 11 になるまで中和した)。

・ E S 5 : アルキル鎖が  $C_{12}$  の天然アルコールに、E O を 4.0 モル付加したのち、三酸化イオウにより硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した ( 水で 10 % 希釈したものの pH が 11 になるまで中和した)。

E S 1 ~ E S 5 詳細を表 1 に示す。なお、上記記載の天然アルコールは、直鎖アルキル基を有する化合物のみで構成されている。

## 【 0 0 7 0 】

10

20

30

【表 1】

記号	平均付加モル数		(b)成分中の割合(質量%)			
	m	n	一般式(2)において m1=n1=0の 化合物	一般式(2)において m1≥2の 化合物	一般式(2)において m1=1且つ n1=0の 化合物	一般式(2)において n1=1及び n1=2の 化合物
ES1	0.4	1.5	21.5	2.7	20.0	33.4
ES2	0.6	1.5	15.5	6.9	24.5	31.3
ES3	0.4	2.0	16.1	2.8	17.0	31.3
ES4	—	2.0	28.5	0	0	35.5
ES5	—	4.0	7.0	0	0	0

10

## 【0071】

(c) 成分

20

・ A O 1 : N - ラウリル - N , N - ジメチルアミンオキシド

(e - 1) 成分

・ G L Y 1 : グリセリンエチレンオキシド付加物 ( 数平均分子量 1 0 0 0 )

(f) 成分

・ スルホベタイン : ラウリルジメチルスルホベタイン

## 【0072】

&lt; pH の測定方法 &gt;

pHメーター ( H O R I B A 製 pH / イオンメーター F - 2 3 ) に pH 測定用複合電極 ( H O R I B A 製 ガラス摺り合わせスリーブ型 ) を接続し、電源を投入した。pH電極内部液としては、飽和塩化カリウム水溶液 ( 3 . 3 3 m o l / L ) を使用した。

30

## 【0073】

次に、pH 4 . 0 1 標準液 ( フタル酸塩標準液 ) 、 pH 6 . 8 6 ( 中性リン酸塩標準液 ) 、 pH 9 . 1 8 標準液 ( ホウ酸塩標準液 ) をそれぞれ 1 0 0 m l ビーカーに充填し、25 の恒温槽に 3 0 分間浸漬した。恒温に調整された標準液に pH 測定用電極を 3 分間浸し、pH 6 . 8 6 pH 9 . 1 8 pH 4 . 0 1 の順に校正操作を行った。

## 【0074】

試料 ( 液体洗剤組成物 ) を 1 0 0 m l ビーカーに充填し、25 の恒温槽内にて 2 5 に調整した。恒温に調整された試料に pH 測定用電極を 3 分間浸し、pH を測定した。

## 【0075】

&lt; 洗浄力試験 &gt;

40

菜種油に 0 . 1 質量 % の色素 ( スタンレッド ) を均一に混ぜ込んだモデル油汚れ 1 g とポリプロピレン製皿 ( 関東プラスチック工業 ( 株 ) 製、C-39 PP 製ミート皿 ) に塗り広げたものをモデル汚染食器とした。市販のスポンジ ( 住友 3 M 社製 : スコッチブライト ) に表 2 の液体洗剤組成物 1 . 0 g 及び水道水 3 0 g を染み込ませ 2 ~ 3 回手でもみ泡立たせた。これを用いてモデル汚染食器を擦り洗いし、洗浄 ( 食器に油汚れが残ることで発生する、ぬるつきの有無で洗えたかどうかを確認 ) できた皿の枚数を求めた。

## 【0076】

&lt; 低温安定性 &gt;

表 2 の液体洗剤組成物を P E T 製ボトル ( 竹本容器 ( 株 ) 、 P E M - 1 0 0 ) に 1 0 0 m l 入れ、 - 7 . 5 で 1 0 日の保存を行い、液の外観の変化を調製直後の透明、均一

50

な状態と比較して下記の基準で評価した。

外観に変化がみられない...

ゲル化、分離、沈殿形成などの外観の変化がみられる..... ×

【0077】

【表2】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	
液体洗剤組成物	(a)	AG1	18	18			18	
		AG2			18	18		18
	(b)	ES1	7			7		
		ES2		7				
		ES3			7			
		ES4					7	
		ES5						7
	(c)	AO1	4	4	4	4	4	4
	(d)	パ <sup>ラ</sup> トルエンスルホン酸	2	2	2	2	2	2
	(e)	エタノール	5	5	5	5	5	5
	(e-1)	GLY1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(f)	スルホペ <sup>タ</sup> イン				2		
	(g)	クエン酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
		硫酸亜鉛・7水和物	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		亜硫酸ナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		NaOH	+	+	+	+	+	+
		香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
		合計	100	100	100	100	100	100
		pH	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
低温安定性(-7.5℃、10日)		○	○	○	○	×	○	
洗浄枚数(枚)		6	6	6	6	6	4	

10

20

30

【0078】

< 配合例 >

本発明のその他の液体洗剤組成物として、例えば表3に記載の配合例を挙げることができる。これらの組成物は、硬質表面用として好適な洗浄力と低温安定性を有する。

40

【0079】

【表 3】

		配合例				
		1	2	3	4	
液体洗剤組成物	(a)	AG1				30
		AG2	30	5	30	
	(b)	ES1	3		2	2
		ES2		5		
	(c)	AO1	2	1	2	2
	(d)	パラトルエンスルホン酸	3		3	3
	(e)	エタノール	5	4	5	5
		フェノキシエタノール				
		フェノキシイソプロパノール				
	(e-1)	PPG-1000	2		2	2
		GLY1	0.5		1	1
	(f)	スルホベタイン		1		
		脂肪酸(C12)	1		2	2
		ノニオン1	2			
		ノニオン2				
	(g)	クエン酸	2		1	1
		亜硫酸ナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01
		プロキセルBDN	0.02	0.02	0.02	0.02
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		+		
		NaOH	+		+	+
	香料	0.2	0.2	0.2	0.2	
	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	
	合計	100	100	100	100	
	pH	6.5	6.7	6.4	6.4	

10

20

30

## 【0080】

表中の成分は実施例1等と同じものであり、一部は以下のものである。

- ・ P P G - 1 0 0 0 : 重量平均分子量 1 0 0 0 のポリプロピレングリコール
- ・ 脂肪酸 ( C 1 2 ) : 炭素数 1 2 の脂肪酸
- ・ ノニオン 1 : アルキル基が s e c - C 1 2 - 1 4 アルキル基、平均 E O 付加モル数 3 . 3 のポリオキシエチレンアルキルエーテル
- ・ ノニオン 2 : アルキル基が s e c - C 1 2 - 1 4 アルキル基、平均 E O 付加モル数 7 のポリオキシエチレンアルキルエーテル
- ・ プロキセル B D N : 1 , 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 小西 祥博

和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内

(72)発明者 蓬田 佳弘

和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 4H003 AB03 AB31 AB33 AC05 AC16 AD05 BA12 DA01 DA05 DA17  
EA12 EA21 EB08 EB22 EB36 ED02 ED28 FA04 FA16 FA28