

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5882836号
(P5882836)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 1 D	3/37	(2006.01)
C 1 1 D	1/04	(2006.01)
C 1 1 D	1/06	(2006.01)
C 1 1 D	1/29	(2006.01)
C 1 1 D	3/20	(2006.01)

請求項の数 13 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-131045 (P2012-131045)
 (22) 出願日 平成24年6月8日(2012.6.8)
 (65) 公開番号 特開2013-253203 (P2013-253203A)
 (43) 公開日 平成25年12月19日(2013.12.19)
 審査請求日 平成27年3月19日(2015.3.19)

(73) 特許権者 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
 〇号
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (74) 代理人 100077562
 弁理士 高野 登志雄
 (74) 代理人 100096736
 弁理士 中嶋 俊夫
 (74) 代理人 100117156
 弁理士 村田 正樹
 (74) 代理人 100111028
 弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗淨剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) アニオン界面活性剤 2～30質量％、

(B) エーテル化度が0.5以上0.9以下であるカルボキシメチルセルロース又はその塩 0.5～15質量％、

(C) 水

を含有し、組成物中に分散された成分(B)の平均粒子径が0.5～1000µmである洗淨剤組成物。

【請求項2】

30における粘度が10～30000mPa・sである請求項1記載の洗淨剤組成物。

【請求項3】

成分(A)及び(B)の質量割合が、(A)/(B)=1～29である請求項1又は2記載の洗淨剤組成物。

【請求項4】

さらに、(D)架橋されたポリアクリル酸重合体及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルをモノマーとして含む重合体から選ばれる1種又は2種以上のアニオンポリマーを0.5～2質量％含有する請求項1～3のいずれか1項記載の洗淨剤組成物。

【請求項5】

成分(B)のカルボキシメチルセルロース又はその塩が、重量平均分子量18000～

700000である請求項1~4のいずれか1項記載の洗浄剤組成物。

【請求項6】

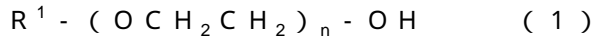
成分(A)のアニオン界面活性剤が、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩から選ばれる1種又は2種以上である請求項1~5のいずれか1項記載の洗浄剤組成物。

【請求項7】

成分(A)のアニオン界面活性剤が、ミリスチン酸塩を30~100質量%含む脂肪酸塩である請求項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、(E)下記一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数1~5のアルキル基又はアルケニル基を示し、 n は2~5の数を示す)

で表されるアルキレングルコールアルキルエーテルを含有する請求項1~7のいずれか1項記載の洗浄剤組成物。

【請求項9】

さらに、(F)2糖アルコールを含有する請求項1~8のいずれか1項記載の洗浄剤組成物。

【請求項10】

皮膚洗浄剤組成物である請求項1~9のいずれか1項記載の洗浄剤組成物。

【請求項11】

マッサージ用洗浄剤組成物である請求項1~9のいずれか1項記載の洗浄剤組成物。

【請求項12】

請求項1~10のいずれか1項記載の洗浄剤組成物を手又は洗浄補助具に取り、体に塗布し、水で希釈し、泡立てながら体を擦った後、洗い流す洗浄方法。

【請求項13】

請求項1~10のいずれか1項記載の洗浄剤組成物を手又は洗浄補助具に取り、水で希釈し、体に塗布し、泡立てながら体を擦った後、洗い流す洗浄方法。

【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】

肌を健康的に見せる方法は、化粧料を塗布することにより外的に美しく見せる方法と、肌質自体を改善し、健康的な肌に見せること(肌色改善)に大別される。このうち肌質自体の改善方法の1つとして、マッサージを行なうことが一般に行なわれている。マッサージは、皮膚に対し、外部から物理的な力が加えられることにより、老化した皮膚の角層を取り除くと共に、血行を改善し、肌質が改善されると考えられる。このマッサージを行ないやすくする目的で、マッサージ剤が開発されている。このようなマッサージ剤の多くは、ジェル状やオイル製剤であり、顔など狭い範囲の仕様に限られたものであった。

【0003】

一方、従来、洗顔料やボディソープ等の皮膚洗浄剤においては、泡立ちの良さや高い洗浄効果、すすぎ後のしっとり感を得るため、種々検討がなされている。特に、ボディソープのような皮膚洗浄剤では、洗浄過程での高い泡量ときめの細かい泡質が期待されている。このため、起泡性の高い界面活性剤同士を組み合わせ、洗浄過程での高い泡立ち性を求めた皮膚洗浄剤が検討され、汎用のカチオン性ポリマー、非イオン性ポリマーと組み合わせることで洗浄剤の液粘度を高め、できた泡を消え難くし、泡量を高めた洗浄剤の開発が進められている。

【0004】

10

20

30

40

50

例えば、特許文献 1 には、洗浄性界面活性剤と、カチオン化セルロース、ジアルキルジアリル 4 級アンモニウム塩・アクリルアミド共重合体を組み合わせた皮膚洗浄剤組成物が記載されている。特許文献 2 には、アニオン界面活性剤と天然系高分子、高分子分散剤を含み、3 倍以上水希釈しても適度な粘度を保ち、経日での液安定性が良い、皮膚毛髪用濃縮型液体洗浄剤組成物が記載されている。特許文献 3 には、使用者の感覚に即した泡性能の高い実効感を有するものとして、界面活性剤とポリマー微粒子を含有する洗浄剤組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2005 - 306843 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 181178 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 201123 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来の洗浄剤組成物では、起泡性や、泡質改善が見られるものの、洗浄行為のみでは、マッサージ剤のように、肌に対して外部から物理的な力が容易に加えられるものではなかった。

本発明は、高い洗浄実感が得られると同時に、手あるいは洗浄タオル、洗浄スポンジ等の洗浄具で肌を擦るといった洗浄行為自身によって粘度の高い泡を容易に得られ、泡の粘度が高いことを利用して、洗浄行為から肌に対して外部から物理的に力が容易に加えられ、高いマッサージ感を付与できる洗浄剤組成物に関する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、アニオン界面活性剤と、特定のエーテル化度のカルボキシメチルセルロース又はその塩を特定の割合で組み合わせるといえば、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。

【0008】

本発明は、次の成分 (A)、(B) 及び (C) :

(A) アニオン界面活性剤 2 ~ 30 質量%、

(B) エーテル化度が 0 より大きく 0.9 以下であるカルボキシメチルセルロース又はその塩 0.5 ~ 15 質量%、

(C) 水

を含有し、組成物中に分散された成分 (B) の平均粒子径が 0.5 ~ 1000 μm である洗浄剤組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の洗浄剤組成物は、洗浄中の増泡性に優れ、高い洗浄実感が得られ、得られた泡は、泡持ちに優れ、著しく高い泡粘度を有するものである。特に、手あるいは洗浄タオル、洗浄スポンジ等の洗浄具で肌を擦るといった洗浄行為自身によって手の力を容易に肌に加えられることから、高いマッサージ感が得られる。また、洗浄行為を続けることにより、泡質が更に密になり、泡粘度を高くすることができ、高いマッサージ感を付与することができるものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明で用いる成分 (A) のアニオン界面活性剤としては、通常の洗浄剤組成物に用いられるものであれば制限されず、炭素数 10 ~ 22 のアルキル基又は炭素数 10 ~ 22 のアシル基を有するものが好ましく、例えば、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸

10

20

30

40

50

アルキルエステル塩、ポリオキシアルキレンスルホコハク酸アルキルエステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシルアルキルタウリン塩等が挙げられる。

これらの中で、起泡性やすすぎ時のぬるつきが少なさの観点から、脂肪酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシルアルキルタウリン塩が好ましく、更に泡量の観点から、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩が好ましく、特にしっかりした泡質を形成するうえで、脂肪酸塩がより好ましい。

【0011】

成分(A)のアニオン界面活性剤としては、特に泡量を高める観点から、脂肪酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩から選ばれる1種又は2種以上を用いるのが好ましい。更に、脂肪酸塩と、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩又はポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩を組み合わせると、洗浄時、泡立ちが早く、きめの細かい泡質が得られると共に、低温での経時安定性を向上させることができるので好ましい。

【0012】

また、これらの塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；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塩；アルギニン、リジン等の塩基性アミノ酸塩などが挙げられる。これらの中で、組成物が着色し難い点から、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が好ましく、更にカリウム塩が好ましい。

【0013】

成分(A)として、脂肪酸塩を含有する場合は、泡質を向上させる点から、脂肪酸塩中ミリスチン酸塩を30質量%以上100質量%以下、更に30質量%以上50質量%以下含有するのが好ましい。

【0014】

成分(A)は、1種又は2種以上を用いることができ、含有量は、全組成中に塩として、洗浄性と泡量の点から、2質量%以上であり、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。そして、泡立ちやすさの点から、30質量%以下であり、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。これらの観点を総合すると、2~30質量%であり、好ましくは5~25質量%、より好ましくは10~20質量%である。

【0015】

本発明で用いる成分(B)のカルボキシメチルセルロース又はその塩は、エーテル化度が0より大きく0.9以下のものである。

エーテル化度は、グルコース1単位あたりのカルボキシメチル基の平均置換度を示し、洗浄時、水希釈時の溶解性の高さの点から、0より大きく、0.5以上が好ましく、0.65以上がより好ましい。また、洗浄剤組成物中の溶解性の低さの点から、0.9以下であり、0.85以下が好ましい。これらの観点を総合すると、エーテル化度は、0より大きく0.9以下であり、0.5以上0.9以下が好ましく、0.65以上0.85以下がより好ましい。

また、カルボキシメチルセルロースの塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；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塩；アルギニン、リジン等の塩基性アミノ酸塩などが挙げられる。これらの中で、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩が好ましい。

【0016】

成分(B)のカルボキシメチルセルロースは、泡粘度を上げる点、泡の厚み感を向上させる点、泡のきめの細かさの点から、重量平均分子量が18000以上であるのが好まし

10

20

30

40

50

く、300000以上がより好ましく、400000以上が更に好ましい。また、重量平均分子量が700000以下であるのが好ましく、450000以下がより好ましい。

【0017】

成分(B)のカルボキシメチルセルロースは、少なくとも1種又は2種以上を用いることができ、含有量は、泡のきめの細かさの点から、全組成中に0.5質量%以上であり、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。そして、洗浄剤組成物の液粘度又は泡立てやすさの点から、15質量%以下であり、好ましくは6質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。これらの観点を総合すると、0.5~15質量%であり、好ましくは1~6質量%、より好ましくは2~5質量%である。

【0018】

本発明において、成分(A)及び(B)の質量割合(A)/(B)は、手あるいは洗浄剤で肌を擦るといった洗浄行為を続けることにより、徐々に泡がきめ細かくなり、泡の密度、泡の厚みが増し、更には泡粘度を高め、肌への力が容易に伝えられる泡質に変化できる点から、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上が更に好ましい。また、泡立てやすさの点から、29以下が好ましく、14以下がより好ましく、7以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、1~29が好ましく、2~14がより好ましく、3~7が更に好ましい。

【0019】

本発明で用いる成分(B)は、上記成分(A)の含有量において、水に不溶な状態にある。成分(B)は、水溶性のポリマーであるが、組成物中に成分(A)が存在することにより、水に対する溶解性が低下している。この結果、本発明の洗浄剤組成物の粘度は低く抑えられ、使用に適した粘度に設定することができる。そして、洗浄過程で、洗浄剤組成物が水で希釈されることにより成分(B)が溶解し、洗浄剤組成物の液粘度をあまり低下させなくすることができる。

成分(B)のカルボキシメチルセルロース又はその塩は、本発明の洗浄剤組成物中では、少なくとも一部が水不溶となり、微粒子となって分散されている。分散された成分(B)は、洗浄時に水で希釈された際の溶解性が早い点から、平均粒子径は20で、0.5µm以上1000µm以下であることが好ましく、50µm以上300µm以下がより好ましい。

このように、成分(B)は、組成物中では微粒子となって分散しているが、使用時(洗浄時)に水で希釈することにより溶解し、粒感はなくなる。これは、従来のスクラブ剤を含有した洗浄剤とは大きく異なるものである。成分(B)が溶解することにより、洗浄中の泡質は、泡粘度が高く、泡の厚みがあり、泡持ちの良い泡が得られる。そして、このような泡が得られることにより、高い洗浄実感が得られるとともに、洗浄行為自身がマッサージ効果につながることもできる。

【0020】

成分(C)の水は、各成分の残部をなし、全組成中に40質量%以上含有するのが好ましく、60質量%以上がより好ましく、97.5質量%以下が好ましく、75質量%以下含有するのがより好ましい。

【0021】

本発明の洗浄剤組成物は、更に、成分(D)として、架橋されたポリアクリル酸重合体及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルをモノマーとして含む重合体から選ばれる1種又は2種以上のアニオンポリマーを含有することができ、成分(B)の分散安定性を高め、また、洗浄時に泡立てやすくすることができる。

かかるアニオンポリマーのうち、架橋されたポリアクリル酸重合体としては、カルボキシビニルポリマー等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルをモノマーとして含む重合体としては、アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル・ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル共重合体(INCI: ACRYLATES/STEARETH-20 METHACRYLATE COPOLYMER)、アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル・ポリオキシエチレン(25)ラウリルエーテル共重合体(INCI: ACRYLATES/LAURETH-25 METHACRYLATE COPOLYME

10

20

30

40

50

R)、アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル・ポリオキシエチレン(25)ベヘニルエーテル共重合体(INCI:ACRYLATES/BEHENETH-25 METHACRYLATE COPOLYMER)、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体(INCI:ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER)、アクリル酸・ネオデカン酸ビニル共重合体(INCI:ACRYLATES/VINYL NEODECANOATE CROSSPOLYMER)、(アクリル酸アルキル・オクチルアクリルアミド)コポリマー(INCI:ACRYLATES/OCTYLACRYLAMIDE COPOLYMER)、(アクリレート/イタコン酸ステアレス-20)コポリマー(INCI:ACRYLATES/STEARETH-20 ITACONATE COPOLYMER)、(アクリレート/イタコン酸セテス-20)コポリマー(INCI:ACRYLATES/CETETH-20 ITACONATE COPOLYMER)、(アクリレート/アミノアクリレート/C10-30アクリルPEG-20イタコン酸)コポリマー(INCI:ACRYLATES/AMINOACRYLATES/C10-30ALKYL PEG-20 ITACONATE COPOLYMER)等が挙げられる。

10

これらのポリマーのうち、すすぎ時のぬるつきの少なさ、成分(B)の分散安定性の観点から、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体が好ましい。

【0022】

また、成分(D)のポリマーとしては、カーボポール934、カーボポール981、カーボポール980、カーボポールETD2020、カーボポールUltrez 21、カーボポールUltrez 20、PEMULEN TR-1、PEMULEN TR-2(以上、Lubrizol Advanced Materials社)、STRUCTURE 2001、STRUCTURE 3001、STRUCTURE PLUS、DERMACRYL 79(以上、日本エヌエスシー社)等の市販品を使用することができる。なお、これらのポリマーは、塩基により中和され、使用される。

20

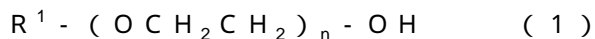
【0023】

成分(D)は、1種又は2種以上を用いることができ、含有量は、成分(B)の分散安定性と泡立てやすさの点から、全組成中に0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、0.8質量%以上が更に好ましい。また、洗浄剤の液粘度と泡立てやすさの点から、2質量%以下が好ましく、1.8質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、全組成中に0.2~2質量%含有するのが好ましく、0.5質量%~1.8質量%質量%がより好ましく、0.8質量%~1.5質量%含有するのが更に好ましい。

【0024】

本発明の洗浄剤組成物は、更に、成分(E)として、下記一般式(1)で表されるアルキレングリコールアルキルエーテルを含有することができ、各成分の経時での結晶化、低温での結晶の析出を抑制し、低温安定性を向上させることができる。

30



(式中、R¹は炭素数1~5のアルキル基又はアルケニル基を示し、nは2~5の数を示す)

【0025】

一般式(1)で示されるアルキレングリコールアルキルエーテルとしては、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテル、トリアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。より具体的には、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、トリエチレングリコールモノメチルエーテル及びトリエチレングリコールモノエチルエーテルから選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。これらの中で、特に成分(A)の低温での結晶の析出を抑制する観点から、ジエチレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

40

【0026】

成分(E)は、1種又は2種以上を用いることができ、含有量は、成分(A)の結晶化を抑制し低温安定性を高める点から、全組成中に0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。また、泡質と泡量の点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、全組成中に0.2~10質量%含有するのが好ましく、0.5~5質量%がより好ましく、1~2質量%含有するのが更に好ましい。

50

【0027】

本発明の洗浄剤組成物は、更に、成分(F)として、2糖アルコールを含有することができ、泡質を向上させることができる。

2糖アルコールとしては、マルチトール、ラクチトール等が挙げられる。

【0028】

成分(F)は、1種又は2種以上を用いることができ、含有量は、泡のきめ細かさと泡持ちの点から、全組成中に0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。また、泡立ちやすさと泡持ちの良さの点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、全組成中に0.2~10質量%含有するのが好ましく、0.5~5質量%がより好ましく、1~2質量%含有するのが更に好ましい。

10

【0029】

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、前記以外の界面活性剤、保湿剤、油性成分、殺菌剤、抗炎症剤、防腐剤、キレート剤、塩類、パール化剤、香料、冷感剤、色素、紫外線吸収剤、酸化防止剤、植物エキス等を含有することができる。

【0030】

本発明の洗浄剤組成物は、(C)水に成分(A)を加えて80程度で攪拌し、成分(A)を溶解させる。この後、成分(B)と必要に応じて成分(D)を加えた後、水酸化カリウムを加えpHを調整する。この後、その他成分を順次加え、十分に攪拌し、均一に分散させ、30まで冷却することにより、製造することができる。

20

本発明の洗浄剤組成物は、組成物中に成分(B)が分散した状態であることが好ましく、蒸留水を透過率100%として測定した透過率が75%以下、更に70%以下のものが好ましい。

【0031】

本発明の洗浄剤組成物は、起泡性を高める点、タオル、スポンジ、ブラシ等の洗浄補助具への使いやすさの点から、30における粘度が10mPa・s以上であるのが好ましく、1000mPa・s以上がより好ましく、2000mPa・s以上が更に好ましい。また、泡立てやすさの点から、3000mPa・s以下であるのが好ましく、1500mPa・s以下がより好ましく、1000mPa・s以下が更に好ましい。

30

また、本発明の洗浄剤組成物は、水で20倍に希釈した際、25において、pH7以上であるのが好ましく、pH9以上がより好ましく、pH11.4以下が好ましく、pH10.9以下がより好ましい。

【0032】

本発明の洗浄剤組成物は、例えば、洗顔料、ボディソープ、ハンドソープ等の皮膚洗浄剤組成物として好適であり、特にボディソープが好ましい。また、マッサージ用洗浄剤組成物、マッサージ剤として使用することもできる。

本発明の洗浄剤組成物を用いて皮膚を洗浄する方法は、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に適量を適用し、水で希釈し、成分(B)の粒感を喪失させ、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、タオル、スポンジ、ブラシ等の洗浄補助具に適量を適用し、泡立てて洗浄することもできる。

40

また、本発明の洗浄剤組成物を手又は洗浄補助具に取り、水で希釈し、成分(B)の粒感を喪失させ、体に塗布し、泡立てながら体を擦った後、洗い流すことにより、洗浄することもできる。

本発明の洗浄剤組成物は、泡立てて、体を擦ると、従来使用されているマッサージ剤のような使用感が得られる。使用者にとっては、洗うという行為により、マッサージ効果が得られるものとなる。

上述した実施形態に関し、本発明は、更に以下の組成物を開示する。

【0033】

50

< 1 > 次の成分 (A)、(B) 及び (C) :

(A) アニオン界面活性剤 2 ~ 30 質量%、

(B) エーテル化度が 0 より大きく 0.9 以下であるカルボキシメチルセルロース又はその塩 0.5 ~ 1.5 質量%、

(C) 水

を含有し、組成物中に分散された成分 (B) の平均粒子径が 0.5 ~ 1000 μm である洗浄剤組成物。

【 0034 】

< 2 > 30 における粘度が 10 mPa \cdot s 以上であって、1000 mPa \cdot s 以上が好ましく、2000 mPa \cdot s 以上が更に好ましく、また、3000 mPa \cdot s 以下であって、15000 mPa \cdot s 以下が好ましく、10000 mPa \cdot s 以下が更に好ましい前記 < 1 > 記載の洗浄剤組成物。

10

< 3 > 成分 (A) 及び (B) の質量割合が、(A) / (B) = 1 以上であって、2 以上が好ましく、3 以上が更に好ましく、また、2.9 以下であって、1.4 以下が好ましく、7 以下が更に好ましい前記 < 1 > 又は < 2 > 記載の洗浄剤組成物。

< 4 > さらに、成分 (D) として、架橋されたポリアクリル酸重合体及び (メタ) アクリル酸アルキルエステルをモノマーとして含む重合体から選ばれる 1 種又は 2 種以上のアニオンポリマーを含有し、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体が好ましく、含有量は、全組成中に 0.2 質量% 以上であって、0.5 質量% 以上が好ましく、0.8 質量% 以上が更に好ましく、また、2 質量% 以下であって、1.8 質量% 以下が好ましく、1.5 質量% 以下が更に好ましい前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 記載の洗浄剤組成物。

20

【 0035 】

< 5 > 成分 (B) のカルボキシメチルセルロース又はその塩が、エーテル化度 0.5 以上 0.9 以下であって、0.65 以上 0.85 以下が好ましい前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 記載の洗浄剤組成物。

< 6 > 成分 (B) のカルボキシメチルセルロース又はその塩が、重量平均分子量が 18000 以上であって、300000 以上が好ましく、400000 以上が更に好ましく、また、重量平均分子量が 700000 以下であって、450000 以下が好ましい前記 < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 記載の洗浄剤組成物。

【 0036 】

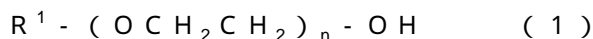
< 7 > 成分 (A) のアニオン界面活性剤が、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩から選ばれる 1 種又は 2 種以上である前記 < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 記載の洗浄剤組成物。

30

< 8 > 成分 (A) のアニオン界面活性剤が、ミリスチン酸塩を 30 質量% 以上 100 質量% 以下含む脂肪酸塩である前記 < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 記載の洗浄剤組成物。

【 0037 】

< 9 > さらに、(E) 下記一般式 (1)



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又はアルケニル基を示し、 n は 2 ~ 5 の数を示す)

40

で表されるアルキレングリコールアルキルエーテルを含有し、好ましくはジエチレングリコールモノエチルエーテルであり、含有量は、全組成中に 0.2 質量% 以上であって、0.5 質量% 以上が好ましく、1 質量% 以上が更に好ましく、また、10 質量% 以下であって、5 質量% 以下が好ましく、2 質量% 以下が更に好ましい前記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 記載の洗浄剤組成物。

【 0038 】

< 10 > さらに、(F) 2 糖アルコールとして、マルチトール及びラクチトールから選ばれる 1 種又は 2 種を含有し、含有量は、全組成中に 0.2 質量% 以上であって、0.5 質量% 以上が好ましく、1 質量% 以上が更に好ましく、また、10 質量% 以下であって、5 質量% 以下が好ましく、2 質量% 以下が更に好ましい前記 < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 記

50

載の洗浄剤組成物。

【0039】

<11>皮膚洗浄剤組成物である前記<1>～<10>のいずれか1記載の洗浄剤組成物。

<12>マッサージ用洗浄剤組成物である前記<1>～<10>のいずれか1記載の洗浄剤組成物。

<13>前記<1>～<10>のいずれか1記載の洗浄剤組成物のマッサージ剤としての使用。

【0040】

<14>前記<1>～<11>のいずれか1記載の洗浄剤組成物を手又は洗浄補助具に取り、体に塗布し、水で希釈し、泡立てながら体を擦った後、洗い流す洗浄方法。

<15>前記<1>～<11>のいずれか1項記載の洗浄剤組成物を手又は洗浄補助具に取り、水で希釈し、体に塗布し、泡立てながら体を擦った後、洗い流す洗浄方法。

【実施例】

【0041】

実施例1～15、比較例1～6

表1～2に示す組成の皮膚洗浄剤組成物を製造し、ポリマー平均粒径、透過率、粘度、泡粘度、泡立ちの速さ、泡の厚み感及び泡持ちの良さを評価した。結果を表1～2に併せて示す。

【0042】

(製造方法)

イオン交換水の一部にラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、ポリオキシエチレン(4.5)ラウリルエーテルカルボン酸カリウムを加え、槽内温度80℃で攪拌し、溶解させた。その後、カルボキシメチルセルロースナトリウムを加えた。別途20gのイオン交換水に、デスパーを用いて成分(D)を分散させ、これを加えた。さらに、48%水酸化カリウム水溶液を加えてpHが9.9になるように調整した。その後、成分(E)及び(F)、残部のイオン交換水を加え、十分に攪拌して均一分散させた。その後、30℃まで冷却し、洗浄剤組成物を得た。

【0043】

(評価方法)

(1)ポリマー平均粒径：

デジタルマイクロスコープVHX-1000(Keyence社製)を用い、スライドガラス上にサンプルを適量のせ、100倍のレンズを用いて観察を行った。一視野内の任意の100個の粒子について、最も長い部分を計測し、その平均値を求めた。なお、測定は20℃で行なった。

【0044】

(2)透過率：

各洗浄剤組成物を20回転倒混和した後、分光光度計(UV-1800、島津製作所社製)を用い、コントロールとして用いた蒸留水の透過率を100%とし、550nmにおける透過率を測定した。測定に用いたセルは、ドイツ・ザルスタット(SARSTEDT)社製、(ザ)ディスポセル No./REF67.741、10×10×45mmである。

【0045】

(3)粘度：

各洗浄剤組成物を30℃の湯浴に30分浸漬し、20回転倒混和した後、B型粘度計(VISCOMETER TVB-10、東機産業社製)にて、以下の測定条件で測定した。

- ・粘度100mPa・s未満の場合は、ローターNo.2、回転速度60rpm、測定時間60秒。
- ・粘度100～1000mPa・sの場合は、ローターNo.2、回転速度30rpm、測定時間60秒。

10

20

30

40

50

・粘度 1000 ~ 10000 mPa・s の場合は、ローター No. 3、回転速度 12 rpm、測定時間 60 秒。

・粘度 10000 ~ 20000 mPa・s の場合は、ローター No. 3、回転速度 6 rpm、測定時間 60 秒。

・粘度 20000 mPa・s 以上の場合は、ローター No. 4、回転速度 12 rpm、測定時間 60 秒。

【0046】

(4) 泡粘度：

28 cm × 100 cm のナイロンタオル (BHN01、アイセン工業社製) を八つ折りにした。このナイロンタオルと、洗浄剤組成物の入った容器を 20 回転倒混和して均一にした各洗浄剤組成物 6 g と約 30 の水道水 60 g をなじませた。次に、タオルを両手で 5 回揉んで、八つ折りにしたタオルの両端を手に取り 10 回円を描くようにこする操作について、5 回繰り返して泡立てた。タオルから搾り取った泡を容器にとり、B 型粘度計 (VISCOMETER TVB-10、東機産業社製、ローター No. 3、6 rpm、60 秒後、20 ~ 25 の条件) で粘度を測定した。

10

【0047】

(5) 泡立ちの速さ：

28 cm × 100 cm のナイロンタオル (BHN01、アイセン工業社製) を八つ折りにした。このナイロンタオルと、洗浄剤組成物の入った容器を 20 回転倒混和して均一にした各洗浄剤組成物 6 g と約 30 の水道水 60 g をなじませた。次に、タオルを両手で 5 回揉んで、八つ折りにしたタオルの両端を手に取り 10 回円を描くようにこする操作について、5 回繰り返して泡立てた。泡立ちの速さを評価した。評価は以下の基準で行い、専門パネラー 5 名の平均値で示した。

20

5 ; 泡立ち (性) が非常に早いと感じた。

4 ; 泡立ち (性) が早いと感じた。

3 ; 泡立ち (性) が普通と感じた。

2 ; 泡立ち (性) がやや遅いと感じた。

1 ; 泡立ち (性) が遅いと感じた。

【0048】

(6) 泡の厚み感及び泡持ちの良さ：

28 cm × 100 cm のナイロンタオル (BHN01、アイセン工業社製) を八つ折りにした。このナイロンタオルと、洗浄剤組成物の入った容器を 20 回転倒混和して均一にした各洗浄剤組成物 6 g と約 30 の水道水 60 g をなじませた。次に、タオルを両手で 5 回揉んで、八つ折りにしたタオルの両端を手に取り 10 回円を描くようにこする操作について、5 回繰り返して泡立てた。タオルから搾り取った泡約 3 g を手に取り、予め約 30 の水道水で濡らした反対側の前腕部 (肘から手首) に塗布し、手のひらを腕の軸方向に 60 秒間 50 回往復させた。50 回往復するうちの初めの 5 回往復したときに、前腕部と手のひらの感触から、泡の厚み感を評価した。また、50 回往復したときに、50 回往復したときの泡の厚み感の変化について評価した。

30

【0049】

(泡の厚み感 (5 回往復したときとの泡の厚み感))

5 ; 泡の厚みがあると感じた。

4 ; 泡の厚みがややあると感じた。

3 ; どちらともいえない。

2 ; 泡の厚みがややないと感じた。

1 ; 泡の厚みがないと感じた。

40

【0050】

(泡持ちの良さ (50 回往復したときの泡の厚み感の変化))

5 ; 泡の厚みが増したと感じた。

4 ; 泡の厚みがやや増したと感じた。

50

- 3 ; 泡の厚みに変化がないと感じた。
- 2 ; 泡の厚みがやや減ったと感じた。
- 1 ; 泡の厚みが減ったと感じた。

【 0 0 5 1 】

【 表 1 】

	成分(質量%)											
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ラウリン酸カリウム	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	7.1	10.7	18.0
ミリスチン酸カリウム	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	4.7	2.9	5.8
パルミチン酸カリウム	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	0.6	1.2
A	ホリオキシエチレン(45)ラウリルエーテルカルボン酸 カリウム *2											
	ホリオキシエチレン(20)ラウリルエーテルカルボン酸 カリウム *1											
	ホリオキシエチレン(20)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(27%水溶液)(エマール 227-PH11、花王社)											
	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.7、分子量49万;サンローズF1400MC、日本製紙ケミカル社)											
	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.83、分子量40万;サンローズF800HC、日本製紙ケミカル社)											
B	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.55、分子量6万;サンローズB1B、日本製紙ケミカル社)											
	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.72、分子量1万6千;サンローズAPP-84、日本製紙ケミカル社)											
	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.9、分子量70万;関東化学社)											
	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.92、分子量35万;サンローズ F350HC-4、日本製紙ケミカル社)											
C	ヒドロキシエチルセルロース (HECダイセル SE850K、ダイセルアインケム社)											
	48%水酸化カリウム水溶液											
	イオン交換水											
合計	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
pH	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9
A合計量	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.2	25.0
A/B	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	28.1	2.4	1.0	2.0	4.7	4.7	5.0
	120	150	180	130	110	130	180	130	120	160	140	130
透過率(%)	18	18	22	20	21	70	22	20	60	19	18	20
粘度(mPa·s)	110	3350	20	17	29000	10	50	7200	1500	60	100	300
泡粘度(mPa·s)	7500	7300	6100	6000	7500	5600	6100	6000	10000	6500	6000	8000
泡立ちの速さ	4.0	3.8	4.0	4.0	3.6	4.0	3.8	3.6	3.2	4.2	4.2	4.6
泡の厚み感	4.6	4.6	4.0	4.0	4.6	4.0	4.2	4.2	4.4	4.0	3.8	4.2
泡持ちの良さ	4.6	4.6	4.0	4.0	4.6	4.0	4.0	4.0	4.4	4.0	3.8	4.0

* 1:アキボ LIM-26(花王社)のカリウム塩
* 2:アキボ RLM-45(花王社)のカリウム塩

【 表 2 】

成分(質量%)	実施例13		実施例14		実施例15		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部
ラウリン酸カリウム							4.8		4.8		4.8							
ミリスチン酸カリウム							7.0		7.0		7.0							
パルミチン酸カリウム							2.3		2.3		2.3			12.0				
ポリオキシエチレン(2.5)ラウリルエーテルカルボン酸カリウム * 1	12.0		12.0												12.0			
ポリオキシエチレン(4.5)ラウリルエーテルカルボン酸カリウム * 2																		
ポリオキシエチレン(2.0)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(27%水溶液)(エマール 227-PH11、花王社)					44.4													
カルボキシメチルセルロースナトリウム(エーテル化度0.7、分子量45万、サンローズF1400MC、日本製紙ケミカル社)	3.0		3.0		3.0													44.4
カルボキシメチルセルロースナトリウム(エーテル化度0.83、分子量40万、サンローズF800HC、日本製紙ケミカル社)																		
カルボキシメチルセルロースナトリウム(エーテル化度0.55、分子量6万、サンローズB1B、日本製紙ケミカル社)																		
カルボキシメチルセルロースナトリウム(エーテル化度0.9、分子量70万、関東化学社)																		
カルボキシメチルセルロースナトリウム(エーテル化度0.92、分子量35万、サンローズ F350HC-4、日本製紙ケミカル社)																		
ヒドロキシエチルセルロース (HECダイセル SE850K、ダイセルフアインケム社)									3.0									
48%水酸化カリウム水溶液																		
イオン交換水																		
合計	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部	適量	残部
pH	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9
A合計量	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
A/B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリマー平均粒径(μm)	120	190	250				-	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
透過率(%)	26	24	25				100	80	80	80	80	26	100	100	100	100	100	100
粘度(mPa·s)	350	300	200				15	>30000	>30000	>30000	>30000	150	100	100	100	100	100	100
泡粘度(mPa·s)	4100	4000	4500				5000	6300	6300	6300	6600	3000	3000	3000	3000	3000	3000	2500
泡立ちの速さ	3.2	3.2	4.2				4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.2
泡の厚み感	3.2	3.2	3.0				2.4	3.4	3.4	3.4	3.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0
泡持ちの良さ	3.4	3.4	3.2				3.0	4.0	4.0	4.0	4.0	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.0

* 1:アキボ LLM-26(花王社)のカリウム塩
* 2:アキボ RLM-45(花王社)のカリウム塩

本発明の洗浄剤組成物はいずれも、洗浄行為を通じて肌に対し、手からの力が容易に加えられ、高いマッサージ感が感じられた。

【0054】

実施例16～21、比較例7

実施例1～15と同様にして、表3に示す組成の皮膚洗浄剤組成物を製造し、ポリマー平均粒径、透過率、粘度、泡粘度、泡立ちの速さ、泡の厚み感及び泡持ちの良さを評価し、更に、低温での保存安定性を評価した。結果を表3に併せて示す。

【0055】

(評価方法)

各洗浄剤組成物をサンプル瓶(マイティバイアル No.7、アズワン社製)2本に入れ、それぞれ-5℃保存庫と20℃保存庫に3日間保存した後、各温度下での外観を、以下の基準で評価した。

：-5℃で保存した洗浄剤組成物は、20℃で保存したものと、ほとんど変わらなかった。

：-5℃で保存した洗浄剤組成物は、20℃で保管したものに比べ、析出物が多かった。なお、洗浄剤として問題のない範囲である。

【0056】

【 33 】

成分(質量%)		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例7
A	ラウリン酸カリウム	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	ミリスチン酸カリウム	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	パルミチン酸カリウム	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
	ポリオキシエチレン(4.5)ラウリルエーテルカルボン酸カリウム *2	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
B	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.7、分子量45万;サンローズF1400MC、日本製紙ケミカル社)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体 (カークボールドETD2020、Lubrizon Advanced Materials, Inc.)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
D	ジエチレングリコールモノエチルエーテル(シーホジュール DG-S、日本触媒社)			1.5	1.5	1.5	1.5	
E	マルチオール(アマルテイMR-50、三菱商事フーズテック社)				0.5	1.5	10.0	
	48%水酸化カリウム水溶液	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
C	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	合計	100	100	100	100	100	100	100
	pH	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	A合計量	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	14.1
	A/B	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	
	ポリマー平均粒径(μm)	120	130	120	120	130	120	-
	透過率(%)	18	17	18	17	18	17	100
	粘度(mPa·s)	120	4400	4000	4000	4000	4100	15
	泡粘度(mPa·s)	7500	8000	8000	9000	9000	9000	5600
	低温安定性	△	△	○	○	○	○	×
	泡立ちの速さ	4.0	4.4	4.8	4.8	4.8	4.6	4.0
	泡の厚み感	4.2	4.6	4.6	4.8	5.0	5.0	2.4
	泡持ちの良さ	4.2	4.6	4.6	4.8	5.0	4.8	3.0

*2:アキポ RLM-45(花王社)のカリウム塩

【 0057 】

10

20

30

40

50

各実施例は、洗浄行為を通じて肌に対し、手からの力が容易に加えられ、高いマッサージ感が感じられた。

【0058】

実施例22～30

表4に示す組成の洗浄剤組成物を、実施例1～15と同様に製造した。

得られた洗浄剤組成物はいずれも、増泡性に優れ、ナイロンタオルを用いて肌を洗うことで、きめ細かく、泡粘度の高い泡が得られた。さらに洗浄行為を通じて肌に対し、手からの力が容易に加えられ、高いマッサージ感が感じられた。

【0059】

【表 4】

成分(質量%)		実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
A	ラウリン酸カリウム	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.7	3.2
	ミリスチン酸カリウム	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	2.2	12.8
	パルミチン酸カリウム	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	0.4	
	ポリオキシエチレン(45)ラウリルエーテルカルボン酸カリウム *2	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.8	4.0
B	カルボキシメチルセルロースナトリウム	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	5.0	3.0	3.0
	(エーテル化度0.7、分子量45万：サンローズF1400MC、日本製紙ケミカル社)									
D	アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体	1.0	0.8	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(カーボボールETD2020、Lubrizol Advanced Materials, Inc.)									
E	ジエチレングリコールモノエチルエーテル(シーホジュール DG-S、日本触媒社)	1.5	1.5	1.0	1.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
	マルチオール(アマルテイMR-50、三菱商事フードテック社)	1.5	1.5	1.0	1.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
F	48%水酸化カリウム水溶液	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	香料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
C	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH		9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9
	A合計量	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	10.0	20.0
A/B		5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	3.3	6.7
	ポリマー平均粒径(μm)	130	120	140	130	120	130	150	140	130

* 2:アキポ RLM-45(花王社)のカリウム塩

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 6 1 K	8/73 (2006.01)	A 6 1 K 8/73
A 6 1 Q	19/10 (2006.01)	A 6 1 Q 19/10
A 6 1 K	8/81 (2006.01)	A 6 1 K 8/81
A 6 1 K	8/36 (2006.01)	A 6 1 K 8/36
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	8/34 (2006.01)	A 6 1 K 8/34

- (72)発明者 山本 知幸
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 上田 敦弘
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 国 旋
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 寺田 雪子
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 武内 宏樹
東京都墨田区文花2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

審査官 吉田 邦久

- (56)参考文献 特開2008 - 238115 (JP, A)
特開2011 - 162708 (JP, A)
特開2011 - 140485 (JP, A)
特開平09 - 077650 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| C 1 1 D | 3 / 3 7 |
| A 6 1 K | 8 / 3 4 |
| A 6 1 K | 8 / 3 6 |
| A 6 1 K | 8 / 4 6 |
| A 6 1 K | 8 / 7 3 |
| A 6 1 K | 8 / 8 1 |
| A 6 1 K | 8 / 8 6 |
| A 6 1 Q | 1 9 / 1 0 |
| C 1 1 D | 1 / 0 4 |
| C 1 1 D | 1 / 0 6 |
| C 1 1 D | 1 / 2 9 |
| C 1 1 D | 3 / 2 0 |