

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4960004号
(P4960004)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F 1

A 6 1 K	8/35	(2006. 01)	A 6 1 K	8/35
A 6 1 K	8/60	(2006. 01)	A 6 1 K	8/60
A 6 1 K	8/55	(2006. 01)	A 6 1 K	8/55
A 6 1 K	8/63	(2006. 01)	A 6 1 K	8/63
A 6 1 K	8/81	(2006. 01)	A 6 1 K	8/81

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-107228 (P2006-107228)
 (22) 出願日 平成18年4月10日 (2006. 4. 10)
 (65) 公開番号 特開2007-277192 (P2007-277192A)
 (43) 公開日 平成19年10月25日 (2007. 10. 25)
 審査請求日 平成21年1月27日 (2009. 1. 27)

(73) 特許権者 000113470
 ポーラ化成工業株式会社
 静岡県静岡市駿河区弥生町 6 番 4 8 号
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100090516
 弁理士 松倉 秀実
 (74) 代理人 100089244
 弁理士 遠山 勉
 (74) 代理人 100126505
 弁理士 佐貫 伸一
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司
 (74) 代理人 100137338
 弁理士 辻田 朋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベシクル分散剤形のユビデカレノン含有化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1) ユビデカレノンを含むリン脂質小球体と、2) トレハロースとを含有する化粧料であって、

前記リン脂質小球体が、リン脂質、又はリン脂質及びステロールを加熱溶解し、60℃まで冷却した後、ユビデカレノンを添加して製造されたものであることを特徴とする化粧料。

【請求項 2】

前記リン脂質小球体が、水添レシチンとフィトステロールを含有するものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の化粧料。

【請求項 3】

更に、アルキル変性カルボキシビニルポリマー及び/又はその塩を含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の化粧料。

【請求項 4】

非イオン界面活性剤を含有しないことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の化粧料。

【請求項 5】

更に、トリメチルグリシンを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化粧品に関し、更に詳細にはリン脂質ベシクル分散剤形の化粧品に好適な化粧品に関する。

【背景技術】

【0002】

ユビデカレノンは別名補酵素Q10とも称され、生体の老化に抵抗する重要な成分として知られている。ユビデカレノンにはイソプレンが10個付加した構造が存し、この構造故に、優れた抗酸化作用を有し、この抗酸化作用が抗老化作用を担っていると考えられているが、このような共役二重結合が長く続く構造故に、酸化に対しては不安定と言わざるを得ない。この為、使用前にユビデカレノンが酸化分解を受けないようにする製剤的な工夫が多数なされており、その一つにリン脂質に包含させた製造中間体を用いる方法が考案されている（例えば、特許文献1、特許文献2を参照）。このような包含形態中では確かにユビデカレノンの安定性は向上するが、これを製剤化の段階でリポソーム乃至はエマルションの形態に加工した段階で、せっかくの安定化効果が損なわれる場合が存した。これは、リポソーム乃至はエマルションを形成させる過程で、ユビデカレノン・リン脂質安定化包含体に、ユビデカレノンを不安定化させる第三成分が侵入してしまうためと考えられる。即ち、化粧品製剤中に、ユビデカレノンを包含するリン脂質小球体自体を安定に分散せしめる技術の開発が望まれていたと言える。

【0003】

一方、トレハロースが種々の製剤安定化に寄与することは既に知られている（例えば、特許文献3、特許文献4を参照）し、又、リン脂質とともに存在させると、不安定物質を内包するリポソームの形成に好適であることも知られている（例えば、特許文献5を参照）が、リン脂質等が作る、リン脂質小球体中に内水相を有しない、ベシクルの分散安定化については全く知られていない。

【0004】

更に、化粧品に於いて、1)ユビデカレノンと、2)トレハロースとを含有すると言う構成のものも知られていない。

【0005】

【特許文献1】特開平5-163136号公報

【特許文献2】特開2004-51627号公報

【特許文献3】特開平11-12150号公報

【特許文献4】特開2002-154951号公報

【特許文献5】特開2005-179313号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況下為されたものであり、化粧品製剤中に、ユビデカレノンを包含するリン脂質小球体自体を安定に分散せしめる技術を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このような状況に鑑みて、本発明者らは、化粧品製剤中に、ユビデカレノンを包含するリン脂質小球体自体を安定に分散せしめる技術を求めて、鋭意研究努力を重ねた結果、トレハロースを含有させることにより、このようなベシクル形成の促進と、ベシクル分散安定化が為しうることを見だし、発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、以下に示すとおりである。

(1) 1)ユビデカレノンを包含するリン脂質小球体と、2)トレハロースとを含有する化粧品であって、前記リン脂質小球体が、リン脂質、又はリン脂質及びステロールを加熱溶解し、60℃まで冷却した後、ユビデカレノンを添加して製造されたものであることを特徴とする化粧品。

(2) 前記リン脂質小球体が、水添レシチンとフィトステロールを含有するものであることを特徴とする、(1)に記載の化粧料。

(3) 更に、アルキル変性カルボキシビニルポリマー及び/又はその塩を含有することを特徴とする、(1)又は(2)に記載の化粧料。

(4) 非イオン界面活性剤を含有しないことを特徴とする、(1)～(3)の何れかに記載の化粧料。

(5) 更に、トリメチルグリシンを含有することを特徴とする、(1)～(4)の何れかに記載の化粧料。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、化粧料製剤中に、ユビデカレノンを含むリン脂質小球体自体を安定に分散せしめる技術を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

(1) 本発明の化粧料の必須成分であるユビデカレノン

本発明の化粧料は、必須成分としてユビデカレノンを含むことを特徴とする。ユビデカレノンは、生体に於いて抗酸化機構を活性化し、抗老化作用を発揮する成分であり、かかる成分の好ましい含有量は、0.0001～0.03質量%であり、より好ましくは、0.0005～0.01質量%である。かかる成分は、補酵素であるため、安定性さえ確保できれば、低い配合量で有効に働く。かかる成分は、予め、レシチン、フォスファチジルグリセロール、フォスファチジルエタノールアミン、フォスファチジルイノシトール、或いは、これらのリゾ体などのリン脂質を主成分とする組成物中に包含させた中間体として使用することが好ましく、前記リン脂質としては、酸化安定性の高い水添レシチンなどが好適に例示できる。これらの基源としては、大豆或いは卵黄などが存し、その何れもが使用可能であるが、大豆を基源とするものが好ましい。このような水添レシチンを用いる場合には、相溶性を高める、或いは、形成した小球体の構造維持性を高める目的でステロール類を含有させることが好ましく、該ステロール類としては、コレステロールや、カンペステロール、シトステロール、スティグマスタノールなどのフィトステロールなどが好適に例示できる。これらの内、フィトステロールが特に好ましい。前記、ユビデカレノン、リン脂質、ステロールの質量比は、ユビデカレノンと他の成分の質量比が0.1:99.9～3:97が好ましく、0.5:99.5～2:98がより好ましい。リン脂質とステロールの質量比は、95:5～80:20が好ましく、93:7～85:15がより好ましい。このような製造中間体としての包含体は、予め、ユビデカレノン以外の成分を加熱溶解し、60℃付近まで冷却した後、ユビデカレノンを含むせしめ、しかる後に、所望により攪拌を加え、冷却して、製造すればよい。このような組成物は固体であるので、化粧料に含有させる前に予め粉碎しておき、該粉碎物を含有させることもでき、このような形で含有させることが好ましい。勿論、熔融物を噴霧、固化させて粉末化することも可能である。

【0010】

<製造例1>

下記の処方に従って、包含体を作成した。即ち、イの成分を80℃に加熱し、一様に溶解させた後、攪拌下60℃まで冷却し、これにロの成分を加えて攪拌混合し、押し出し造粒装置で押し出造粒しながら静置冷却し、固化させて、該固化物をミキサーで粉碎した後、更に、ジェットミルで粉碎し、製造中間体1を得た。

【0011】

10

20

30

40

【表 1】

成分	質量%
イ	
水添大豆レシチン	90
フィトステロール	9
ロ	
ユビデカレノン	1
計	100

【0012】

(2) 本発明の化粧料の必須成分であるトレハロース

10

本発明の化粧料は、必須成分としてトレハロースを含有することを特徴とする。かかる成分は、ユビデカレノンを含むリン脂質小球体自体を安定に分散せしめる作用を有する。又、水性担体にリン脂質を混合する際に、エマルションやリポソームなどに移行するのを防ぎ、ベシクル形態を維持する作用を有する。該ベシクルは、内部に水相を有しない、小球体で、脂溶性の有効成分などを小球体中に、安定に保持する作用を有する。トレハロースを化粧料に含有させることにより、このようなベシクルの形態を維持しやすくなるため、脂溶性の有効成分を安定に水系に含有させることができるようになる。このような効果を奏するためには、トレハロースは、リン脂質小球体の総質量に対して、0.5～2質量倍含有させることが好ましく、より好ましくは0.7～1.5質量倍である。かかる成分は、化粧料の使用性に対しても影響を及ぼすので、その観点から、化粧料全量に対して、0.01～1質量%含有させることが好ましく、より好ましくは、0.05～0.5質量%である。

20

【0013】

(3) 本発明の化粧料

本発明の化粧料は、前記必須成分を含有することを特徴とする。本発明の化粧料としては、通常化粧料で使用されているものであれば種類を問わず適用でき、例えば、ローション、乳液、エッセンス、クリーム、パック料などが例示できる。特に好ましくは、エマルション剤形やリポソームを含む剤形ではない剤形である。これは、エマルション粒子やリポソームと、必須成分であるベシクルとが会合し、ベシクルがエマルションやリポソームなどに移行する場合が存し、かかる形態に於いては、本発明の効果が損なわれる場合が存するためである。この様な状況を避けるために、本発明の化粧料では、ソルビタン脂肪酸エステル類（ソルビタンモノステアレート、セスキオレイン酸ソルビタン等）、グリセリン脂肪酸類（モノステアリン酸グリセリン等）、プロピレングリコール脂肪酸エステル類（モノステアリン酸プロピレングリコール等）、硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル、POEソルビタン脂肪酸エステル類（POEソルビタンモノオレート、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン等）、POEソルビット脂肪酸エステル類（POE-ソルビットモノラウレート等）、POEグリセリン脂肪酸エステル類（POE-グリセリンモノイソステアレート等）、POE脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノオレート、POEジステアレート等）、POEアルキルエーテル類（POE2-オクチルドデシルエーテル等）、POEアルキルフェニルエーテル類（POEノニルフェニルエーテル等）、プルロニック型類、POE・POPアルキルエーテル類（POE・POP2-デシルトetraデシルエーテル等）、テトロニック類、POEヒマシ油・硬化ヒマシ油誘導体（POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油等）、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグルコシド等の非イオン界面活性剤類等の非イオン界面活性剤を含有しない形態である。

30

40

【0014】

又、分散しているベシクルが沈降するのを防ぐために、系に1000～5000mPa・s、より好ましくは、2000～4000mPa・sの粘度を付与することが好ましく、この為に、増粘剤として、アルキル変性カルボキシビニルポリマー及び/又はその塩を含有することが好ましい。これは、通常増粘剤として使用されているカルボキシビニルポ

50

リマー及び／又はその塩では、リン脂質の分極の影響を受け、増粘効果を発揮できない場合が存するためである。この様なアルキル変性カルボキシビニルポリマーには既に化粧料用の原料としての市販品が存し、かかる市販品を購入して利用することができる。この様な市販品としては、例えば、BFグッドリッチ社製の「ペムレンTR-1」「ペムレンTR-2」「カーボポール1382」などが好ましく例示できる。又これらの塩としては、化粧料で使用されるものであれば、特段の限定無く使用でき、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノエタノールアミン塩等の有機アミン塩、リジン塩、アルギン酸塩等の塩基性アミノ酸塩等が好適に例示できる。前記の粘度域を創出するのに必要なアルキル変性カルボキシビニルポリマー及びその塩の含有量は、0.05～2質量%であり、より好ましくは、0.1～1質量%である。

【0015】

これまでに述べた成分以外に、本発明の化粧料では、通常化粧料で使用される任意成分を、本発明の効果を損ねない範囲に於いて、含有することができる。この様な任意成分としては、例えば、マカデミアナッツ油、アボガド油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマシ油、サフラワー油、綿実油、ホホバ油、ヤシ油、パーム油、液状ラノリン、硬化ヤシ油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油、ミツロウ、キャンデリラロウ、カルナウバロウ、イボタロウ、ラノリン、還元ラノリン、硬質ラノリン、ホホバロウ等のオイル、ワックス類；流動パラフィン、スクワラン、プリスタン、オゾケライト、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類；オレイン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸等の高級脂肪酸類；セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデカノール、ミリスチルアルコール、セトステアリルアルコール等の高級アルコール等；イソオクタン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、イソステアリン酸ヘキシルデシル、アジピン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタンエリトリット等の合成エステル油類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン；オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサンシロキサン等の環状ポリシロキサン；アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等の変性ポリシロキサン等のシリコン油等の油剤類；脂肪酸セッケン（ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等）、ラウリル硫酸カリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミンエーテル等のアニオン界面活性剤類；塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、ラウリルアミンオキサライド等のカチオン界面活性剤類；イミダゾリン系両性界面活性剤（2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキサイド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等）、ベタイン系界面活性剤（アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等）、アシルメチルタウリン等の両性界面活性剤類；ポリエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、イソブレングリコール、1,2-ペンタンジオール、2,4-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,2-オクタンジオール等の多価アルコール類；ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウム等の保湿成分類；表面を処理されていても良い、マイカ、タルク、カオリン、合成雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸（シリカ）、酸化アルミニウム、硫酸バリウム等の粉体類、；表面を処理されていても良い、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化コバルト、群青、紺青、酸化チタン、酸化亜鉛の無機顔料類；表面を処理されていても良い、雲母

10

20

30

40

50

チタン、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス等のパール剤類；レーキ化されていても良い赤色 202 号、赤色 228 号、赤色 226 号、黄色 4 号、青色 404 号、黄色 5 号、赤色 505 号、赤色 230 号、赤色 223 号、橙色 201 号、赤色 213 号、黄色 204 号、黄色 203 号、青色 1 号、緑色 201 号、紫色 201 号、赤色 204 号等の有機色素類；ポリエチレン末、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン粉末、オルガノポリシロキサンエラストマー等の有機粉体類；パラアミノ安息香酸系紫外線吸収剤；アントラニル酸系紫外線吸収剤；サリチル酸系紫外線吸収剤；桂皮酸系紫外線吸収剤；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤；糖系紫外線吸収剤；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、4 - メトキシ - 4' - t - プチルジベンゾイルメタン等の紫外線吸収剤類；エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類；ビタミン A 又はその誘導体、ビタミン B6 塩酸塩、ビタミン B6 トリパルミテート、ビタミン B6 ジオクタノエート、ビタミン B2 又はその誘導体、ビタミン B12、ビタミン B15 又はその誘導体等のビタミン B 類；- トコフェロール、- トコフェロール、- トコフェロール、ビタミン E アセテート等のビタミン E 類、ビタミン D 類、ビタミン H、パントテン酸、パンテチン、ピロロキノリンキノン等のビタミン類等；フェノキシエタノール等の抗菌剤、ヒドロキシプロリン、グルタミン酸、アルギニン、アスパラギン酸、トリメチルグリシンなどのアミノ酸乃至はその誘導体などが好ましく例示できる。特に、トリメチルグリシンは、保湿作用を有すると同時に、ベシクルの会合を抑制する作用も存するので、この様な成分を含有することが好ましく、その好ましい含有量は、0.05 ~ 2 質量%であり、より好ましくは、0.1 ~ 0.5 質量%である。本発明の化粧料は、この様な成分を常法に従って処理することにより、製造することができる。

10

20

【0016】

以下に、実施例をあげて、本発明について更に詳細に説明を加えるが、本発明がかかる実施例にのみ、限定されないことは言うまでもない。

【実施例 1】

【0017】

以下に示す処方に従って、本発明の化粧料である、エッセンス化粧料を作成した。即ち、イ、ロの成分を 80 に加熱し、イにハを加え、攪拌分散させた後、攪拌下口を徐々に加え中和し、エッセンス化粧料 1 を得た。このものは、粘度のあるローションに半透明状のリン脂質小球が分散した形態の化粧料であり、その粘度は 2500 mPa・s (B 型粘度計、4 号ローター、12 rpm) であった。同様に、トレハロースを水に置換した比較例 1 も製造した。エッセンス化粧料 1 と比較例 1 とについて、1000 rpm で 1 分間遠心分離を行い、黒板を下敷きにし、上部 90 度の角度から観察し、沈降の有無を確認した。エッセンス化粧料 1 には沈降物は認めなかったが、比較例 1 では明確に沈降を認めた。これより、トレハロースがベシクル分散を安定化していることがわかった。又、エッセンス化粧料 1 と比較例 1 とを 40 で 3 ヶ月保存した後、分散している小球体のサイズを顕微鏡下観察したところ、エッセンス化粧料 1 が平均 3.4 μm であったのに対し、比較例 1 は平均 15.3 μm であり、小球体の会合、融合が起きていることがわかった。

30

【0018】

【表 2】

成分	質量%
イ	
1, 3-ブタンジオール	9
グリセリン	10
メチルパラベン	0.2
トレハロース	0.1
「ペムレンTR-2」	0.1
「カーボポール1382」	0.1
トリメチルグリシン	0.5
水	50
口	
5%水酸化カリウム水溶液	1
水	28.9
ハ	
製造例1の「製造中間体1」	0.1
計	100

10

【実施例 2】

【0019】

実施例1と同様に、下記に示す処方に従って、本発明の化粧料である、エッセンス化粧料2を製造した。このものの粘度は、 $1700\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、 1000 rpm で1分間遠心分離を行い、黑板を下敷きにし、上部90度の角度から観察し、沈降の有無を確認したところ、沈降は認めなかったが、40で3ヶ月保存後の小球体の平均粒径は $78\text{ }\mu\text{m}$ であり、会合、融合が起こり始めていることが示唆された。アルキル変性カルボキシビニルポリマー及び/又はその塩を含有することが好ましいことがわかる。

20

【0020】

【表 3】

成分	質量%
イ	
1, 3-ブタンジオール	9
グリセリン	10
メチルパラベン	0.2
トレハロース	0.1
「シンタレンK」	0.2
(カルボキシビニルポリマー；和光純薬株式会社製)	
トリメチルグリシン	0.5
水	50
口	
5%水酸化カリウム水溶液	1
水	28.9
ハ	
製造例1の「製造中間体1」	0.1
計	100

30

【実施例 3】

【0021】

実施例1と同様に、下記に示す処方に従って、本発明の化粧料である、エッセンス化粧料2を製造した。このものの粘度は、 $2700\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、 1000 rpm で1分間遠心分離を行い、黑板を下敷きにし、上部90度の角度から観察し、沈降の有無を確認したところ、沈降は認めなかったが、40で3ヶ月保存後の小球体の平均粒径は $65\text{ }\mu\text{m}$ であり、会合、融合が起こり始めていることが示唆された。トリメチルグリシンを含有することが好ましいことがわかる。

40

【0022】

【表 4】

表 4 成分	質量%
イ	
1, 3-ブタンジオール	9
グリセリン	10
メチルパラベン	0.2
トレハロース	0.1
「ペムレンTR-2」	0.1
「カーボポール1382」	0.1
水	50
口	
5%水酸化カリウム水溶液	1
水	29.4
ハ	
製造例1の「製造中間体1」	0.1
計	100

10

【産業上の利用可能性】

【0023】

本発明は、化粧品に応用できる。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 A 6 1 K 8/44 (2006.01) A 6 1 K 8/44
 A 6 1 Q 19/00 (2006.01) A 6 1 Q 19/00

(72)発明者 山田 隆
 静岡県静岡市駿河区弥生町 6 番 4 8 号 ポーラ化成工業株式会社 静岡研究所内

(72)発明者 佐藤 芳樹
 静岡県静岡市駿河区弥生町 6 番 4 8 号 ポーラ化成工業株式会社 静岡研究所内

審査官 八次 大二郎

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 0 2 6 6 2 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 4 / 0 7 6 6 0 2 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 6 - 1 4 3 6 5 1 (J P , A)
 化粧品ハンドブック, 日本, 日光ケミカルズ株式会社, 1 9 9 6 年 1 1 月 1 日, 第 5 7 5 - 5
 8 9 頁

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 A 6 1 K 8 / 3 5
 A 6 1 K 8 / 4 4
 A 6 1 K 8 / 5 5
 A 6 1 K 8 / 6 0
 A 6 1 K 8 / 6 3
 A 6 1 K 8 / 8 1
 A 6 1 Q 1 9 / 0 0