[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09C 3/06 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815728.1

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1281690C

[22] 申请日 2002.8.7 [21] 申请号 02815728.1

[30] 优先权

[32] 2001. 8.10 [33] JP [31] 277257/2001

[32] 2002. 8. 7 [33] JP [31] 263365/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008060 2002.8.7

[87] 国际公布 WO2003/016409 日 2003.2.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.10

[71] 专利权人 日本光研工业株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 小林幸太 柳田东 海田崇宏 柳乐郁 无类井行男 铃木福二

审查员 曲 燕

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 6 页

[54] 发明名称

高虹彩色氧化钛组合物及其制法

[57] 摘要

本发明提供能够看到由干涉色产生的色彩的，呈现新型并且出色的光辉感，并且互补色不浑浊的高虹彩色氧化钛组合物。高虹彩色氧化钛组合物的被覆组合物是在薄片状基质的表面上形成被覆层的被覆组合物，薄片状基质的板形大小为 50～800 微米，并且，被覆层的厚度为 0.05～0.6 微米，该被覆层含有 70～95 重量%的钛组合物。使从该被覆组合物剥离钛组合物的被覆层形成的剥离组合物构成高虹彩色氧化钛组合物。该高虹彩色氧化钛组合物可特别作为化妆品组合物。

干涉色	氧化钛层膜厚（μm）
一次干涉色	
黄色	0.06～0.09
红-紫红色	0.09～0.12
青色	0.12～0.14
绿色	0.14～0.16
二次干涉色	
黄色	0.16～0.19
红-紫红色	0.19～0.22
青色	0.22～0.24
绿色	0.24～0.25

1. 一种高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于是在大小为50～800微米的由天然云母、合成云母、玻璃薄片、二氧化硅薄片、氧化铝薄片或者硫酸钡形成的薄片状基质的表面上形成厚度为0.05～0.6微米，且含有70～95重量%的二氧化钛或氢氧化钛的钛组合物的被覆层然后通过剥离被覆层形成的剥离组合物，其中钛组合物粒子的粒径为，以激光衍射散射径的平均粒径为A微米，A±4微米的范围内、以体积分布计为60%以上的频度分布的粒子的均一粒径。

2. 权利要求1记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于上述剥离组合物的光学性质是在丙烯酸系透明漆30份中混合1份，用4密耳的敷料机涂敷在黑白隐蔽率试验纸JISK5400上，在隐蔽率试验纸的黑底上，用堀场制光泽计（グロスチエツカ）lG-330型求出光泽的值在60°为55～90，通过光干涉发色。

3. 权利要求1记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征是在于上述剥离组合物是含有选自二氧化硅、氧化铝、锆的5～20重量%的加固剂。

4. 权利要求1记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于所述频度为70%以上。

5. 权利要求1到4中任一项记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征是在于上述剥离组合物是化妆品、涂料或者印刷油墨、外用组合物、粘着物组合物、树脂混入组合物、光催化剂中的任一物。

6. 权利要求1记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征是在于上述剥离是通过可溶性钛盐水溶液或者钛的醇盐的水解进行的。

7. 权利要求1记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于上述剥离是在过滤、水洗、干燥后、在300～800℃下烧结进行的。

8. 权利要求1记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于上述剥离是在碱性水溶液中进行的。

9. 权利要求8记载的高虹彩色氧化钛组合物， 其特征在于上述剥离是在可溶性碳酸盐、氢氧化物、铵盐的碱性水溶液的pH在8以上的水溶液中进行的。

高虹彩色氧化钛组合物及其制法

技术领域

本发明涉及高虹彩色氧化钛组合物，具体地涉及，在薄片状基质表面上被覆钛组合物，再剥离这种被覆钛组合物的新型钛组合物。而且，本发明特别涉及配合上述剥离组合物的化妆品组合物。更详细地是，这种化妆品组合物使用时感觉顺滑、具有自然的透明性、抑制由干涉作用引起的色斑（皮肤的缺陷的修补效果），并且防紫外线效果和光致变色效果优良。

背景技术

在天然云母上被覆氧化铁、氧化钛等金属氧化物，呈现珍珠感的珍珠光泽颜料是目前公知的。这种现有的珍珠光泽颜料的光辉感不足，存在颜色不鲜艳，互补色不清的缺陷。而且，合成云母能够制备透明度极高的制品，从这方面讲，可以称之为珍珠光泽颜料优良的基质。但是，合成云母的结晶硬，不易裂开，因此，采用通常的方法时，虽然表面的平滑性比天然云母差，但是，由于透明性和白色度高，因此，可以作为被覆氧化钛等薄膜的珍珠光泽颜料的基质使用。而且，作为用于提高干涉色光辉性以板状氧化铝和板状氧化硅为基质被覆氧化钛等薄膜的珍珠光泽颜料使用。

氧化钛以其所谓白色性和遮蔽紫外线功能的特征，广泛应用于涂料、化妆品甚至树脂或纸的添加剂，由于它们是利用现有方法制造的等粒状微粒，因此存在涂敷性、结合紧密性、分散性等方面的问题。作为板状氧化钛的制法，公开在日本专利第2979132号等中，但是它是没有光泽和干涉色的氧化钛。

但是，从来，色彩对人来说就是会在生理和心理上产生影响的非常重要的要素。现在，应用在各个领域里的色彩学调整技术充分利用色彩对人产生的生理和心理上的功效，成为创造安全高效的作业环境和健康舒适的生活环境的手段。

通常，使用各种着色颜料赋予物质色彩。这些着色颜料利用光的吸收和散射等现象产生好看的颜色，但是，仅采用着色颜料，无法满足近年来对色彩的多样感性和装饰的要求。因此，在这些着色颜料之外，还提供了利用光的干涉现象的颜料，即二氧化钛被覆云母等珍珠光泽颜料。这种珍珠颜料最大的特征是能够赋予随角度改变色调发生微妙变化的“触发效果（フリップ.フロップ效果）”。

这种珍珠光泽颜料应用于化妆品、涂料、粘着剂、印刷油墨、树脂混料等各个领域，但被指有以下缺陷。例如，珍珠光泽颜料以天然云母或合成云母、氧化铝、二氧化硅、硅酸玻璃、硼酸玻璃等薄片状乃至板状的粒子作为核，在其上被覆二氧化钛，

通过控制该二氧化钛的涂敷量来呈现具有各种干涉色的珍珠光泽。因此，如果使用这种珍珠光泽颜料作为化妆品、涂料、印刷油墨、粘着剂、树脂混料等外用组合物的颜料，由于粒子的厚度厚，无法进行作为超薄膜的膜厚控制，或者由于粒子边缘的光散射增强，因此，存在由“触发效果”引起的装饰效果欠缺等缺陷。

另一方面，对于氧化钛板状粒子的合成，例如，第 2979132 号专利中记载的薄片状氧化钛是通过使具有大的表面积的多孔质体即钛酸铯与酸性水溶液接触，将层状结晶剥离加热得到的薄片状氧化钛，将由钛酸构成的层状结晶剥离至一层的结果是，获得其厚度为纳米级的非常薄的氧化钛。但是，由于太薄，该氧化钛是没有干涉色的薄片状氧化钛。

另外，在特开昭 62－237936、特开昭 62－247834、特开昭 62－213833 中记载的板状氧化钛是将钛的醇盐的溶胶凝胶附着在转鼓上加热，制成氧化物，将其用刮刀从转鼓上剥离，加热烧结，得到若干珍珠状的板状氧化钛，但是，这种氧化钛由于是用刮刀剥离的，因此，粒子是卷曲状，并且粒子的厚度为微米级的，因此，根本无法呈现干涉色。

发明内容

本发明为了解决这些现有技术问题，发现通过使用能够看到由干涉色产生的色彩的、呈现新型的出色光辉感和颜色的鲜明度的、并且互补色没有不清的高虹彩色氧化钛组合物，使用感觉好、透明性强、能抑制由干涉作用引起的色斑、并且防紫外线效果、光致变色效果优良，完成了本发明。

概括地说，本发明提供了如下 9 个方面：

1、一种高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于是在大小为 50～800 微米的由天然云母、合成云母、玻璃薄片、二氧化硅薄片、氧化铝薄片或者硫酸钡形成的薄片状基质的表面上形成厚度为 0.05～0.6 微米，且含有 70～95 重量%的二氧化钛或氢氧化钛的钛组合物的被覆层然后通过剥离被覆层形成的剥离组合物，其中钛组合物粒子的粒径为，以激光衍射散射径的平均粒径为 A 微米，A±4 微米的范围内、以体积分布计为 60%以上的频度分布的粒子的均一粒径。

2、方面 1 记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于上述剥离组合物的光学性质是在丙烯酸系透明漆 30 份中混合 1 份，用 4 密耳的敷料机涂敷在黑白隐蔽率试验纸 JISK5400 上，在隐蔽率试验纸的黑底上，用堀场制光泽计（グロスチェッカ）IG-330 型求出光泽的值在 60° 为 55～90，通过光干涉发色。

3、方面 1 记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征是在于上述剥离组合物是含有选自二氧化硅、氧化铝、锆的 5～20 重量%的加固剂。

4、方面 1 记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于所述频度为 70%以上。

5、方面 1 到 4 中任一项记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征是在于上述剥离

组合物是化妆品、涂料或者印刷油墨、外用组合物、粘着物组合物、树脂混入组合物、光催化剂中的任一物。

6、方面 1 记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征是在于上述剥离是通过可溶性钛盐水溶液或者钛的醇盐的水解进行的。

7、方面 1 记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于上述剥离是在过滤、水洗、干燥后、在 300～800℃下烧结进行的。

8、方面 1 记载的高虹彩色氧化钛组合物，其特征在于上述剥离是在碱性水溶液中进行的。

9、方面 8 记载的高虹彩色氧化钛组合物的制备方法，其特征在于上述剥离是在可溶性碳酸盐、氢氧化物、铵盐的碱性水溶液的 pH 在 8 以上的水溶液中进行的。

即，本发明为了解决上述问题进行了锐意研究，结果是通过在制造高虹彩色氧化钛组合物时，在薄片状基质表面上形成钛组合物的被覆层，剥离该被覆层，提供解决了上述问题的新型高虹彩色氧化钛组合物。

更具体地说，通过在薄片状基质表面上被覆以锐钛矿型或金红石型氧化钛为主的金属氧化物和/或金属氢氧化物，形成被覆层，在该被覆层中加入碱性化合物，获得从薄片状基质表面上剥离的剥离组合物。这种剥离组合物可作为同时具有所需光泽和呈现干涉色的组合物提供。

本发明的组合物由选自天然云母、合成云母、玻璃薄片、二氧化硅薄片、氧化铝薄片、硫酸钡中的一种或者两种以上的薄片状基质和在其表面上被覆的氧化钛组合物和/或氢氧化钛组合物构成。并且，作为高虹彩色氧化钛组合物的剥离组合物是从该被覆组合物剥离钛组合物而形成的。

上述剥离组合物为在光泽方面，在丙烯酸系透明漆 30 份中混合 1 份，用 4 密耳(ミル)的敷料机涂敷在黑白隐蔽率试验纸 JISK5400 上，在隐蔽率试验纸的黑底上，用掘场制光泽计（グロスチェッカ）IG－330 型求出光泽的值在 60°为 55～90，发色因光的

干涉作用发色的高虹彩色氧化钛组合物。

附图说明

下面对本发明的实施方案进行说明。图 1 是本发明高虹彩色氧化钛组合物的被覆组合物的示意图，图 2 是表示本发明高虹彩色氧化钛组合物的制法的示意图，图 3 是本发明被覆组合物的 X 射线衍射的分析结果图，图 4 是表示本发明被覆组合物的氧化钛的表面状态的显微镜照片，图 5 是表示本发明剥离组合物即氧化钛组合物的干涉色和钛层膜厚的关系的表，图 6 是剥离组合物即氧化钛组合物的显微镜照片，图 7 是剥离组合物即氧化钛组合物的显微镜照片，图 8 是表示由三维光泽计得出的本发明的剥离组合物即氧化钛组合物的分析结果的图。

具体实施方式

本发明的高虹彩色氧化钛组合物的被覆组合物和高虹彩色氧化钛组合物及其制备方法公开了在薄片状基质表面上形成由氧化钛或者氢氧化钛的钛组合物构成的被覆层的被覆组合物，和通过只剥离该被覆组合物的被覆层得到的剥离组合物，及其制备方法，与目前的区别点是，通过在给定的条件下制备剥离组合物，在将其用于化妆品等广泛用途时，在含有在皮肤上形成的这种剥离组合物的层中，能够获得由光干涉作用产生的、目前没有的高虹彩色的发色。

本发明的高虹彩色氧化钛组合物的被覆组合物如图 1 所示，是在薄片状基质 1 的表面上涂敷含有以锐钛矿型或者金红石型氧化钛为主的金属氧化物以及或者金属氢氧化物的被覆层 2，直至获得光泽的 0.05～0.6 微米的特定厚度的组合物。

最合适的为 100～700 微米的范围。如果使用 100 微米以下的基质，后述的剥离组合物的粒子过细，高虹彩色的干涉色的发色变弱。而如果基质的粒径大于 700 微米，由剥离组合物的粒子产生的高虹彩色的干涉色的发色增强，但是，粒子会出现不光滑感，不理想。如果为 100～300 微米，光泽强，容易剥离。

具体地，作为容易在该粒径范围的薄片状基质 1，可举出天然云母、合成云母、玻璃薄片、二氧化硅薄片、氧化铝薄片、硫酸钡等。二氧化硅薄片的形状和表面平滑度的程度比较容易控制，进而，在其表面上被覆均匀的被覆层 2 直至能获得光泽的特定厚度也比较容易等，在这些方面，选择作为薄片状基质 1 是优选的原材料。

薄片状基质 1 的粒子厚度没有特别的规定，优选 0.1～10 微米。粒子的厚度在 0.1 微米以下的情况下，基质的周边卷成圆的，无法充分发挥被覆的氧化钛或者氢氧化钛的干涉光泽。如果粒子的厚度在 10 微米以上，由于在粒子的平面和厚度方向上被覆的氧化钛或者氢氧化钛与在平面和厚度上剥离的氧化钛或者氢氧化钛的干涉色不同，因此，作为整体的干涉光泽不充分。

被覆层 2 是含有氧化钛和/或氢氧化钛组合物的层，被覆至能够获得光泽的特定厚度。其优选由硫酸氧钛或四氯化钛的可溶性水溶液或者钛的醇盐的水解制备。被覆层 2 由于含有二氧化硅及或者氧化铝・Zr・Ce・Zn 等加固剂，因此能够提高耐光性・剥离组合物的粉碎强度。

各粒子是大小为 0.01～0.05 微米，优选 0.02～0.04 微米的集合体，基质 1 的粒子大小为 300 微米时，0.02 微米的氧化钛或者氢氧化钛组合物最容易剥离。基质 1 的粒子大小为 800 微米时，被覆层 2 的粒径即使是细至 0.01 微米的粒径，也能够剥离，但是，基质 1 的粒径为 100 微米以下的大小时，被覆层 2 的粒径如果不是 0.05 微米的大小，就无法剥离。也就是说，基质 1 的粒径和被覆层 2 的粒径成反比的关系。

本发明首先形成上述图 1 所示的被覆组合物，接着，如图 2 所示，从该被覆组合物剥离被覆层 2，由此最终获得剥离组合物 2a。即本发明的高虹彩色氧化钛组合物是将该被覆组合物的被覆层 2 即金属氧化物或者金属氢氧化物从薄片状基质 1 的表面剥离形成的剥离组合物 2a。

薄片状基质 1 使用天然云母、合成云母、硫酸钡、二氧化硅薄片、氧化铝薄片等，还可以使用市售的薄片状粉末。例如，在大气中 800℃的温度下烧结两个小时印度的屑状天然云母，将该烧结的屑状天然云母浸渍在净水中 5 天。将该屑状天然云母用粉碎机（マスコロイダー）粉碎、分级来获得。

而且，在剥离之前预先使用水玻璃和有机硅、可溶性铝盐等，用二氧化硅和氧化铝化合物进一步被覆表面后，剥离被覆组合物，由此，能够获得耐候性优良，并且不卷边的剥离组合物。

被覆组合物如上所述首先在薄片状基质 1 的表面上涂敷氧化钛或者氢氧化钛组合物，直至能够获得光泽的特定厚度，形成被覆层 2。其优选由硫酸氧钛或四氯化钛的可溶性水溶液或者钛的醇盐水解制成。

在制备剥离组合物时，通过预先将被覆组合物在 300～800℃下烧结，在碱中（pH8 以上）从薄片状基质上剥离被覆层，能够获得没有卷边的平滑性优良的剥离组合物。

由此，提高了剥离组合物的光泽和干涉色。在烧结温度低于 300℃的情况下，所有剥离组合物的粒子都卷边，在高于 800℃时，剥离组合物的氧化钛或者氢氧化钛凝聚，剥离后的光泽和干涉色变差。

剥离组合物在过滤、水洗、干燥之后，在 500～900℃下烧结，进行光泽的保持和防止卷边。另外，作为剥离后的后处理，可通过用氧化铁・钴・镍・锂・钠・钾、着色无机化合物涂敷，或者涂敷有机颜料，形成有机颜料着色物，根据各种用途、实施方案、通过公知的方法实现。

如上所述得到的剥离组合物即本发明的高虹彩色钛组合物可选择粒子厚度为 0.05～0.6 微米的厚度。如果用呈现虹彩色的几何学膜厚和光学膜厚（膜厚×衍射率）的关系进行说明，这大致表明优选在几何学厚度为 0.05～0.5 微米，光学厚度为 0.1～

0.9 微米的范围内选择厚度。

如果组合物过薄，生成所需的干涉色变得困难，不理想。反之，如果组合物过厚，干涉色的强度由于厚度的散射干涉强度降低，也不理想。

表 1 表示在带上涂敷本发明的高虹彩色钛组合物，将该涂敷带放置于黑底上时的干涉色和钛组合物的几何学厚度的关系。

本发明的高虹彩色钛组合物的粒径越一致，虹彩色的彩度越高。即，在薄板状高虹彩色钛组合物的各种粒子中，通过散射光可以获得所需的干涉色。

在本发明中，具体地说，所谓高虹彩色钛组合物的粒径和薄板形状一致是指以激光衍射散射径的平均粒径为 A 微米，A±B 微米的范围内以体积分布计为 60%以上，优选 70%以上的频度分布，而且，薄板的形状采用扫描型电子显微镜观察粒子，在倍率为 2000 倍数粒子的数量时，薄板形状为在粒子上引出接线，分离 1.5 倍厚度以上的粒子的数量希望在 10%以下。

为了保持该粒径（形状）的均一性，在调整薄片状基质的平滑性时，希望仔细进行粉碎和分级。在选择天然云母时，希望通过对 2～8 目的原矿石进行湿式搅拌粉碎，和进行淘洗分级，来选择均一性优良的。

而且优选，在平滑的粒径一致的薄片状基质表面上，均匀涂敷钛组合物，并剥离该钛组合物，获得更加均质的干涉色。

如上所述得到的剥离组合物即本发明的高虹彩色氧化钛组合物由于具有在被覆组合物中获得光泽程度的特定厚度，因此，在将其用于涂料等用途中时，直接的表面反射光和入射并透过时反射的反射光相互发生干涉，能够获得由相互的位相偏移产生的高虹彩色干涉色。

在涂敷面上均匀涂敷本发明的高虹彩色氧化钛组合物，在形成层的情况下，如果对其照射光，从涂敷面的粒子表面出来的反射光和被衍射率不同的介质反射的钛组合物粒子的透过光相互发生干涉，可获得特定的干涉色发色。这种干涉色通过控制被覆组合物中的被覆层厚度来确定。

（比较例 1）

图 8 是表示由三维光泽计得出的本发明的剥离组合物即氧化钛组合物的分析结果的图。

将本发明的剥离组合物 1 份混合在丙烯酸系透明漆 30 份中，用 4 密耳的敷料机涂敷在黑白隐蔽率试验纸 JISK5400 上，在隐蔽率试验纸的黑底上，用三维光泽计 GCMS－4 型以 45°的入射角，以 5°的间隔在反射角（测色角）0～75°之间进行侧色，求出 Lab。

作为比较颜料，使用默克（メルク）公司制珠光颜料(イリオジン)（下面简写为 IR）225、219、235。从分析的结果可以知道，本发明的氧化钛组合物在宽范围显示干涉色。

下面记载具体的制造例。但本发明的技术范围并不限于这些制造例。

（制造例 1）

将印度产的屑状天然云母1.0千克在大气中800℃的温度下烧结2个小时，放置冷却后，将这些屑状烧结天然云母浸渍在10升净水中，在室温下放置5天。将该屑状烧结天然云母用间隔为500微米的增幸产业公司制粉碎机（マスコロイダー）进行两次通过、粉碎，将粉碎的烧结天然云母转移到50升装的储罐中，在其中加入0.02%的六偏磷酸水溶液，使总量为45升。

采用螺旋桨搅拌机搅拌，静置后过5分钟，将上澄清液转移到别的容器，将该操作反复3次，对0.1mm以上的大粒子进行分级，采用标准筛10目（800微米）和65目（203微米）对上澄清液进行过筛分级，得到粒径为10～65目的150克。

接着，在分级的云母150g中加入硫酸氧钛400g和净水7.5升，在螺旋桨搅拌的同时溶解硫酸氧钛。在溶解硫酸氧钛之后，搅拌，同时加热，在90℃以上的温度下进行4个小时的水解处理。放置冷却后，进行水洗和过滤，在150℃下干燥。再在300℃下烧结2个小时。为了观察表面状态，取出1份，采用日立S－2100B电子显微镜（SEM）20000倍观察。其结果如图4所示是被覆组合物的粒径为0.02微米的集合体。

在水洗粉末中加入10%的苛性钠水溶液，调整到pH11，进行浸渍静置。采用倾析法对悬浮在上澄清液中的粉末进行分级，过滤分级粉末并进行水洗。在水洗分级粉末中加入将硫酸铝8.325克溶解在5升水中获得的水溶液，再加入氯氧化锆4克和尿素18克。用螺旋桨搅拌，同时进行加热，在80℃以上进行5个小时的水解处理。放置冷却后，进行水洗、过滤，在150℃下干燥。将这种干燥的粉末在大气中在700℃下进行2个小时的烧结。得到的粉末为140克。

采用理学电机公司制X射线衍射装置ミニフレックス测定该粉末。X射线衍射图谱如图3的（C）所示是宽阔的，即是氧化钛的锐钛矿型。扫描型电子显微镜（SEM）2000倍和20000倍的结果如图6所示呈薄片状，平均板径为10微米，板的厚度为0.24微米。在丙烯酸系透明漆30份中混合本品1克，用4密耳的敷料机涂敷在黑白的隐蔽率试验纸JISK5400上，在黑底上，用掘场制光泽计（グロスチェッカ）IG－330型求出光泽的值在60°为85。

为了研究黑底的色调角度依存性，采用村上色彩研究所制的三维光泽计GCMS－4型以45°的入射角，在测色取出角0°～75°间，以5°的间隔侧色，改变L·a·b，绘出色相即ab的图。结果如图8所示，在从绿色到蓝绿色、到蓝色的宽范围内变化。

为了研究本品的组成，正确称量0.2克，加入硫酸和硫酸铵，加热溶解。冷却之后，加入水和盐酸，加入金属铝，还原钛，冷却之后，以硫氰酸钾溶液作为指示剂，用硫酸铵铁（III）溶液滴定，求出氧化钛的量（百分量）。结果是氧化钛为95.0%。而且，为了定量铝和锆，用理学电机公司制的波长分散型荧光X射线分析装置ZSX100e型，采用铝为394.40nm和锆为343.82nm的峰高，通过检量线法定量。结果，铝以氧化铝的形式计为1.15%，锆以氧化锆的形式计为1.08%。也就是说，本品是组成为氧化钛95.0%，氧化铝1.15%，氧化锆1.08%的组合物。

（制造例 2）

将激光径 150～650 微米、平均粒径为 300 微米的合成云母（トピー工业制）10 千克加入到 600 升带夹套的玻璃衬里储罐中，加入净水 400 升和氯化锡 175 克和 1 摩尔/升硫酸水溶液，将 pH 调节到 1.9。搅拌同时加热，温度达到 80℃之后，采用三分之一摩尔/升的四氯化钛盐酸水溶液和 15%的苛性钠水溶液，保持 pH，以每分钟 0.12 千克的流速滴加四氯化钛盐酸水溶液，反应 10 个小时。

放置冷却后，停止搅拌，倾析上澄清液。在剩余的粉末中加入净水 400 升进行搅拌，在其中加入 15%的苛性钠水溶液，pH 调节到 6.5～7.5 中之后过滤，水洗，在 150℃下干燥。将干燥粉末在大气中在 800℃下烧结两个小时。与制造例 1 同样，是用 SEM 观察表面状态被覆粒子的大小为 0.016 微米的集合体。

将烧结粉末在碳酸钠水溶液 pH12 的溶液 400 升中浸渍。浸渍 5 天后，用螺旋桨搅拌，充分分散，加入六偏磷酸钠的 2%的水溶液 2 升进行搅拌。充分分散之后，用倾析法分离上澄清液中的微粉末。反复该操作，回收上澄清液中的粉末。

对上澄清液中的粉末水洗过滤。将过滤的粉末浸渍在苛性钠水溶液 pH9.2 的溶液 400 升中，用螺旋桨搅拌分散。保持 pH 为 9.2，同时加热到 80℃，加入 3 摩尔/升的水玻璃的水溶液、6N 的盐酸水溶液，水玻璃水溶液的流速为每分钟 0.085 升，用 2 个小时加入水玻璃水溶液。进而，老化 2 个小时之后，放置冷却。过滤、水洗之后，在 150℃下干燥，得到粉末 18 千克。

采用与制造例 1 同样的装置测定 X 射线衍射。X 射线衍射的结果是金红石型氧化钛。SEM 观察如图 7 所示，呈薄片状，平均板径为 15 微米，板厚为 0.45 微米。

进行与制造例 1 同样的黑白隐蔽率试验纸 JISK5400 和三维光泽度计的测色以及组成分析。这些结果交替检查值（グロスチェック值）在 60°为 80，测色的色调角度依存性也在从黄绿色到绿色、蓝绿色的宽范围内变化。组成分析的结果是氧化钛为 88.5%，二氧化硅为 10.3%。

（制造例 3）

将激光径为 50～200 微米、平均为 140 微米的玻璃薄片（日本板硝子公司制 RCF140）1 千克加入到 40 升带珐琅的容器中，往其中加入 10%的硫酸氧钛水溶液 17 升、0.06 摩尔/升的硫酸水溶液 5 升、尿素 100 克以及净水 10 升，用螺旋桨搅拌，加热，在 90℃以上的温度下进行 6 个小时的水解处理。

放置冷却后，反复倾析并进行水洗。加入 10%的苛性钠和净水 30 升，使溶液的 pH 为 8.8，加热，使温度为 80℃。保持 pH 和温度，同时加入 1 摩尔/升的水玻璃水溶液 0.85 升和 1N 的盐酸水溶液，水玻璃水溶液的流速为每分钟 0.014 升，用 1 个小时加入。再老化 3 个小时。

放置冷却后，与制造例 1 同样用 SEM 观察表面状态，被覆粒子是大小为 0.04 微米的相当大的粒子。

在老化的分散液中加入1摩尔/升碳酸钠水溶液，使pH为12，放置4天。放置后，进行螺旋桨搅拌，静置后，用倾析法分离上澄清液中的粉末。反复该操作，回收上澄清液中的粉末。对回收的粉末进行水洗，过滤，并在150℃下进行干燥。干燥后，再在大气中在300℃下烧结1个小时，得到粉末650克。

得到的粉末X射线衍射的结果是相当宽的锐钛矿型。SEM观察的结果是具有薄板状的形状，板径平均为8微米，厚度为0.35微米。

与制造例1同样，进行物性试验。结果是交替检查值在60°为60，测色的色调角度依存性也在从紫红色开始在红色·黄色的宽范围内变化。而且，组成分析的结果是氧化钛为70%，二氧化硅为2.8%，其他为水分。

（制造例4）

将印度产的屑状天然云母在与制造例1相同的条件下粉碎分级。将该云母1kg加入到40升带珐琅的容器中，加入10%的硫酸氧钛水溶液17升，0.06摩尔/升的硫酸水溶液5升，再加入尿素100g，净水10升，用螺旋桨搅拌，加热，在90℃以上的温度下进行6个小时的水解处理。

放置冷却后，进行水洗过滤。往其中加入10%的苛性钠水溶液和净水30升，使溶液的pH为10，用氮气搅拌，同时加热，使温度为80℃。保持pH和温度，同时加入0.5摩尔/升的硫酸亚铁水溶液0.2升和10%的苛性钠水溶液，硫酸亚铁水溶液的流速为每分钟0.014升，用15分钟加入。再将氮气换成空气搅拌5个小时。

放置冷却后，与制造例1同样用SEM观察表面状态，被覆粒子的大小为0.04微米，其表面上分散着0.3微米的粒子。

在老化的分散液中加入1摩尔/升碳酸钠水溶液，使pH为12，放置4天。放置后，进行螺旋桨搅拌，静置后，用倾析法分离上澄清液中的粉末。反复该操作，回收上澄清液中的粉末。对回收的粉末进行水洗，过滤，并在150℃下进行干燥。干燥后，再在大气中在500℃下烧结1个小时，得到烧结粉末650克。

得到的粉末X射线衍射的结果是宽的衍射线，即是锐钛矿型和氧化铁（Fe2O3）。SEM观察的结果是呈薄板状，板径平均为8微米，厚度为0.36微米。

与制造例1同样，进行物性试验。结果是外观颜色为红色，交替检查值在60°为60，测色的色调角度依存性也从紫红色开始在红色·黄色的宽范围内变化。而且，组成分析的结果是氧化钛为99%，氧化铁为1%。

本发明将上述制造的剥离组合物用作化妆品的用途。剥离组合物在化妆品中的配合量优选为0.5～50重量%。配合量不到0.5重量%时，缺乏抑制皮肤色斑的效果。而如果超过了50重量%，虹彩色过强，不理想。

作为本发明的化妆品，可举出作为例如护肤霜、底妆、防晒霜、粉底霜、粉底、丰乳霜、眼线笔、腮红、口红、指甲油等皮肤用化妆品使用。对剂型没有特别限定。而且，这些化妆品除了配合上述本发明的剥离组合物之外，可以采用与常规化妆品同样

的方法来制造。

本发明的化妆品中，除了上述剥离组合物之外，还可以根据用途、剂型、目的等适当配合常规化妆品中配合的粉体（颜料、色素、树脂）、油、表面活性剂、氟化合物、树脂、醇类、高分子化合物、抗紫外线剂、抗氧化剂、粘合剂、防腐剂、香料、保湿剂、生理活性成分、盐类、溶剂、螯合剂、中和剂、pH 调整剂、水和其他充分。

作为粉体，可以举出例如红色 104 号、红色 201 号、黄色 4 号、蓝色 1 号、黑色 401 号等色素、黄色 4 号 Al 沉淀染料、黄色 203 号 Ba 沉淀染料等沉淀染料色素、尼龙粉、丝粉、尿烷粉、特氟隆粉、硅酮粉、纤维素粉、硅酮弹性体、壳多糖、脱乙酰壳多糖、藻酸钙等高分子、氧化铁黄、氧化铁红、氧化铁黑、氧化铬、碳黑、群青、藏青等着色颜料、氧化钛、氧化锌、氧化铈等白色颜料、滑石、云母、绢云母、高岭土、硫酸钡、氧化铝、氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、硅酸铝、硅酸镁等体质颜料、微粒氧化钛、微粒氧化锌、微粒氧化铈等抗紫外线粉体、云母钛等珍珠颜料、膨润土、蒙脱石等。这些粉体的形状、大小没有特别的限制。

而且，对上述粉体可以进行也可以不进行现有公知的各种表面处理，例如硅酮处理、硅烷处理、氟化合物处理、金属皂处理、石蜡处理、脂肪酸处理、N 酰化树脂处理、水溶性高分子化合物处理、树脂处理、等离子体处理、机械化学处理等。

作为油，可以举出流动石蜡、角鲨烯、2－乙基己酸十六烷基酯、肉豆蔻酸异丙酯、橄榄油、蓖麻油等液体油，凡士林、固型石蜡、牛脂、羊毛脂、蜜蜡、鲸蜡、胆甾醇等半固型～固型脂、鲸蜡醇、二十二烷醇等高级醇、棕榈酸、硬脂酸等高级脂肪酸、全氟聚醚等氟类油剂、硅酮类油剂、硅酮衍生物等。

作为表面活性剂，可以举出山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯（下面简称为 POE）山梨糖醇脂肪酸酯、POE 甘油脂肪酸酯、POE 烷基醚、POE 聚氧丙烯烷基醚、POE 聚氧丙烯共聚物、POE 烷基苯基醚、POE 硬化蓖麻油、聚乙二醇脂肪酸酯、十甘油脂肪酸酯、烷基二醇酰胺等非离子性表面活性剂、烷基硫酸盐、POE 烷基醚硫酸盐、POE 烷基醚醋酸盐、烷基磷酸盐、POE 烷基醚磷酸盐、高级脂肪酸盐、高级脂肪酸水解胶原盐、氨基酸类阴离子表面活性剂、磺基琥珀酸类表面活性剂、烯烃磺酸盐等阴离子性表面活性剂、卵磷脂和醋酸甜菜碱类、咪唑啉甜菜碱类等两性表面活性剂、烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、烷基二甲基苄基氯化铵等阳离子性表面活性剂。

作为醇类，可以举出乙醇、丙醇、苄基醇等一元醇、1，3－丁二醇、丙二醇、二丙二醇、甘油、聚乙二醇、山梨糖醇等多元醇。作为高分子化合物，可以举出聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮－醋酸乙烯基共聚物、丙烯酸树脂烷醇胺、醋酸乙烯基－巴豆酸共聚物、甲基乙烯基醚－马来酸单烷基酯共聚物、N－甲基丙烯酰基基乙基－N，N－二甲基铵－α－N－甲基羧基甜菜碱/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、二乙基硫酸乙烯基吡咯烷酮－N，N－二甲基氨基乙基甲基丙烯酸共聚物、羟基乙基纤维素二甲基二烯丙

基氯化铵、羟基乙基纤维素羟基丙基三甲基氯化铵醚、羧基乙烯基聚合物、羧基甲基纤维素盐、羟基乙基纤维素、黄原胶等。

作为上述其他成分，可以举出氨基酸、透明质酸等保湿剂等、羟苯、对氨基安息香酸酯等紫外线吸收剂、生育酚、二丁基羟基甲苯等抗氧化剂、维生素 B12、苯氧乙醇等防腐剂、异丙基甲基苯酚、三氯均二苯脲（Triclocarban）等杀菌剂、胶原蛋白、角蛋白、绢等蛋白质的水解物、柠檬酸、柠檬酸钠等 pH 调整剂、植物提取物、甘草酸二钾等抗炎症剂、氯化钠等无机盐、螯合剂、色素、香料等。

下面记载代表性的实施例。本发明的技术范围并不限于这些配方。而且，在化妆品中的配合量如果没有特别指定，为质量%。在说明实施例之前，对本发明中所使用的效果试验的方法进行说明，

试验方法：对于光滑感、自然的透明感、肌肤缺陷（纹理、色斑等）修补效果的评价各项目，进行 20 名专门试验员的使用试验，按照下面的评分标准合计各人的评分。

（评分标准）

5 分：非常优良。

4 分：优良。

3 分：普通。

2 分：差。

1 分：非常差。

（评价标准）

◎：总分在 80 分以上。

○：总分在 60 分到 80 分（不含 80 分）。

△：总分在 40 分到 60 分（不含 60 分）。

×：总分在 40 分以下。

在实施例 1～2、比较例 1～2 搅拌混合表 1 表示的配方的粉底、表 1 表示的 1～12 之后，加入均匀加热混合的 13～20，进行混合。粉碎得到的混合物，在容器中成形，进行调制。

表 1

		实施例		比较例	
	成 分	1	2	1	2
1	滑石	9	9	9	9
2	云母	10	10	10	10
3	绢云母	18	18	18	18
4	合成云母	15	15	15	15

5	本发明制造例 3 的剥离组合物	15			
6	本发明制造例 4 的剥离组合物		15		
7	硫酸钡	5	5	5	5
8	氧化钛	12	12	12	12
9	氧化铁	4	4	4	4
10	氧化钛被覆云母（红干涉）			15	
11	氧化钛被覆云母（黄干涉）				15
12	氮化硼	2	2	2	2
13	凡士林	2	2	2	2
14	二甲基聚硅氧烷	3	3	3	3
15	流动石蜡	2	2	2	2
16	三异辛酸甘油酯	2	2	2	2
17	倍半异硬脂酸甘油酯	1	1	1	1
18	防腐剂	适量	适量	适量	适量
19	抗氧化剂	适量	适量	适量	适量
20	香料	适量	适量	适量	适量

上述实施例 1～2、比较例 1～2 的感官试验评价结果在表 2 表示。

表 2

	实施例		比较例	
	1	2	1	2
使用时的顺滑感	◎	◎	○	○
自然的透明感	◎	◎	×	×
抑制由干涉作用产生的色斑（肌肤的缺陷修补效果）	○	○	○	○
光致变色效果	×	◎	×	×

表中的光致变色效果◎标记是非常有，×标记是没有。

由表 2 可见，配合本发明制造例 3 的实施例 1 和配合制造例 4 的实施例 2 能够获得由剥离组合物产生的使用顺滑感、自然的透明感、抑制由干涉作用产生的色斑（肌肤缺陷的修补效果），实施例 2 能够获得连光致变色也优良的效果。

另一方面，不用本发明的剥离组合物，而代之以配合氧化钛被覆云母的比较例 1 和比较例 2 的使用顺滑感、自然的透明感和光致变色效果则要差，在所有情况下都无法发挥本发明的效果。

下面以各种配方作为本发明化妆品的实施例加以展示。对这些化妆品进行上述感官

试验时，所有实施例的本发明化妆品都优良。

实施例 3 固型粉底

配合成分	配合量（质量%）
（1）硅酮处理绢云母	15
（2）硅酮处理合成云母	15
（3）硅酮处理滑石	余量
（4）本发明制造例 2 的硅酮处理剥离组合物	15
（5）硅酮处理球状二氧化硅	5
（6）氮化硼	2
（7）硅酮处理氧化钛	10
（8）硅酮处理微粒氧化钛	7
（9）硅酮处理氧化铁	4
（10）硅酮处理氧化锌	5
（11）角鲨烯	3
（12）二甲基聚硅氧烷	4
（13）甲基苯基聚硅氧烷	3
（14）辛基甲氧基肉桂酸酯	2
（15）倍半异硬脂酸山梨糖醇酯	1
（16）维生素 B12	适量
（17）抗氧化剂	适量
（18）香料	适量

在混合粉碎 1～10 的各成分时，加入 11～18 成分的混合产物，搅拌混合，再粉碎，在容器中充填成型，得到固形粉底。

实施例 4 水中油型乳化化妆品

配合成分	配合量（质量%）
（1）精制水	余量
（2）丙二醇	4
（3）甘油	2
（4）偏磷酸钠	适量

（5）膨润土	1.5
（6）氢氧化钾	0.5
（7）棕榈酸	1.1
（8）异硬脂酸	1
（9）氧化钛	10
（10）氧化铁	适量
（11）本发明制造例 4 的剥离组合物	10
（12）氧化钛被覆板状硫酸钡	3
（13）滑石	5
（14）云母	2
（15）球状二氧化硅	3
（16）一硬脂酸甘油酯	1
（17）一异硬脂酸聚氧乙烯山梨糖醇酯	0.5
（18）鲸蜡醇	0.4
（19）蜂蜡醇	0.5
（20）流动石蜡	5
（21）二甲基聚硅氧烷	5
（22）半甲氧基桂皮酸 2－乙基己酯	3
（23）防腐剂	适量
（24）香料	适量

将 1～5 均匀搅拌混合时，加入 6～8 进行混合，在其中加入混合粉碎的 9～15，进行分散。在其中加入加热溶解的 16～25，均匀乳化，由此得到水中油型乳化化妆品。

实施例 5　油中水型乳化化妆品

配合成分	配合量（质量%）
（1）硅酮处理的尼龙粉末	5
（2）本发明制造例 1 的硅酮处理剥离组合物	12
（3）硅酮处理的氧化钛被覆硫酸钡	4
（4）硅酮处理的氧化钛	10
（5）硅酮处理的氧化铁	4
（6）硅酮处理的滑石	3

(7) 硅酮处理的合成云母	4
(8) 精制水	余量
(9) 二丙二醇	8
(10) 十甲基环戊硅氧烷	25
(11) 十二甲基环己硅氧烷	15
(12) 二甲基聚硅氧烷	4
(13) 硅酮树脂	2
(14) 聚醚改性硅酮	1.5
(15) 烷基聚醚双改性硅酮	0.5
(16) 异硬脂酸	1
(17) 抗氧化剂	适量
(18) 防腐剂	适量

将 10～18 的各成分均匀混合，往其中加入混合粉碎 1～7 各成分的产物，进行分散，再加入均匀混合溶解的 8～9，进行乳化，充填在容器中，制成油中水型乳化化妆品。

实施例 6 眼影

配合成分	配合量（质量%）
(1) 滑石	余量
(2) 绢云母	6
(3) 合成云母	12
(4) 球状 PMMA 粉末	3
(5) 板状硫酸钡	2
(6) 本发明制造例 3 的剥离组合物	8
(7) 氧化铁	2
(8) 氮化硼	3
(9) 角鲨烯	2
(10) 二甲基聚硅氧烷	2
(11) 一油酸山梨糖醇酯	1
(12) 防腐剂	适量
(13) 香料	适量

混合粉碎 1～8 的各成分，往其中加入混合 9～13 各成分的产物，搅拌混合，在中

皿中成型，得到眼影。

实施例7 油性棒

配合成分	配合量（质量%）
（1）巴西棕榈蜡	1
（2）小烛树蜡	2
（3）白地蜡	10
（4）角鲨烯	余量
（5）三异辛酸甘油酯	9
（6）二异硬脂酸甘油酯	11
（7）高粘度二甲基聚硅氧烷	6
（8）低粘度二甲基聚硅氧烷	5
（9）硅酮树脂	7
（10）羟基丙基－β－环糊精	1
（11）马卡达姆属坚果油脂肪酸胆甾醇酯	3
（12）硅酸钠镁	0.5
（13）疏水性氧化硅	0.5
（14）精制水	2
（15）板状硫酸钡	2.5
（16）本发明制造例4的剥离组合物	8
（17）氧化铁	2
（18）抗氧化剂	适量
（19）防腐剂	适量
（20）香料	适量

在加热到70℃的11中分散12～13，在其中加入均匀溶解的10和14，充分搅拌。在另外加热溶解的1～9中加入上述成分，充分搅拌，再加入15～20，分散搅拌，然后填充到容器中，制成油性棒。

实施例8 口红

配合成分	配合量（质量%）
（1）聚乙烯蜡	10

（2）白地蜡	3
（3）羊毛脂	17
（4）聚丁烯	18
（5）辛基甲氧基肉桂酸酯	5
（6）二甲基聚硅氧烷	12
（7）酯油	余量
（8）氧化钛	5
（9）红色 201 号	4.5
（10）红色 202 号	1.1
（11）红色 223 号	0.5
（12）球状聚乙烯粉末	3.5
（13）本发明制造例 3 的剥离组合物	8
（14）抗氧化剂	适量
（15）香料	适量

将 1～7 在 80℃下加热溶解，充分混合。在该溶液中加入 8～11，用三根辊混炼，将混炼的浆液加热至 80℃，加入 12～15，搅拌混合，注入口红成型容器进行填充，得到口红。

实施例 9 防晒剂

配合成分	配合量（质量%）
（1）硅酮处理的微粒氧化锌	11
（2）本发明制造例 1 的硅酮处理的剥离组合物	12
（3）十甲基环戊硅氧烷	18
（4）氟化硅酮树脂	6
（5）硅酮弹性体球形粉体	10
（6）膨润土	0.8
（7）甲基苯基聚硅氧烷	35
（8）二甲基聚硅氧烷	7.2
（9）防腐剂	适量

用分散机混合分散 1～9 的各成分，与不锈钢球一起填充到容器中，获得制品。本制品在使用前要充分振荡再使用。

实施例 10 下底用固形乳化

配合成分	配合量（质量%）
（1）辛基甲氧基肉桂酸酯	5
（2）山梨糖醇倍半异硬脂酸酯	1.5
（3）聚氧乙烯二甲基聚硅氧烷甲酯	1.5
（4）二硬脂酸二甲酯氯化铵	0.2
（5）二甲基硅酮（低沸点）	26.4
（6）二甲基硅酮（低粘度）	4.0
（7）本发明制造例 2 的硅酮处理剥离组合物	2.0
（8）硅酮处理的氧化钛	1.0
（9）硅酮处理的微粒氧化钛	6.0
（10）硅酮处理的绢云母	2.0
（11）硅酮处理的云母	6.0
（12）球状树脂粉末	15.0
（13）氧化防止剂	适量
（14）石蜡	4.4
（15）精制水	15.0
（16）1，3一丁二醇	5.0
（17）防腐剂	适量
（18）黄香草木犀提取物	5.0

混合 1～6，加热至 80℃，往其中加入 7～11，均匀搅拌分散。再加入 12，进行分散，在另外制作的 16 中加入 17，将其加入到 15 中，制成均匀的溶液，在其中加入 18，将生成的液体加热至 70℃，将其加入，用高速混合器在 70℃下乳化。加入 13 和 14，脱气，填充到容器中，进行冷却，制成产品。

实施例 11 指甲油

配合成分	配合量（质量%）
（1）硝基纤维素	12
（2）醇酸树脂	10
（3）柠檬酸乙烯基三丁酯	6

（4）乙酸乙酯	30
（5）乙酸丁酯	20
（6）乙醇	5
（7）红色 202 号	2
（8）氧化钛	4
（9）本发明制造例 3 的剥离组合物	8
（10）膨润土	3

用热辊将 1～3 和 7～8 充分混炼，将其加入到将 10 加入到 4～6 中生成的液体中，充分混炼。在均匀后的溶液中加入 9，进行分散，填充在容器中，制成指甲油。

本发明的高虹彩色氧化钛组合物除了化妆品之外，适合用于涂料、油墨、塑料、催化剂等光功能性材料。

发明效果

本发明如上所述，可以提供能够看到由干涉色产生的色彩的、呈现新型并且出色的光辉感和颜色的鲜明度、并且互补色不浑浊的高虹彩色氧化钛组合物。

高虹彩色氧化钛组合物是在薄片状基质的表面上形成被覆层的被覆组合物，薄片状基质的板形大小为 50～800 微米，并且，被覆层的厚度为 0.05～0.6 微米，该被覆层含有 70～95 质量%的钛组合物。使从该被覆组合物剥离钛组合物的被覆层形成的剥离组合物构成高虹彩色氧化钛组合物。进而，通过将剥离的高虹彩色氧化钛组合物（在本文中称为剥离组合物）配合到化妆品中，可以提供使用时的顺滑感、自然透明感、抑制由干涉作用产生的肌肤色斑（肌肤缺陷修补效果）、紫外线防御效果、光致变色效果等方面非常优良的化妆品。

符号说明

1 薄片状基质

2 被覆层

2a 剥离组合物

图 1

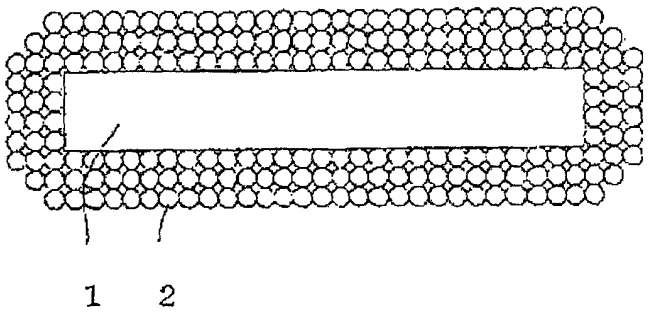


图 2

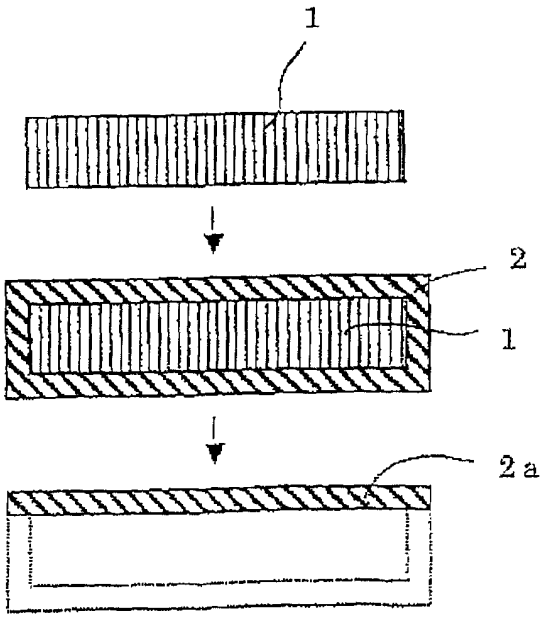


图 3

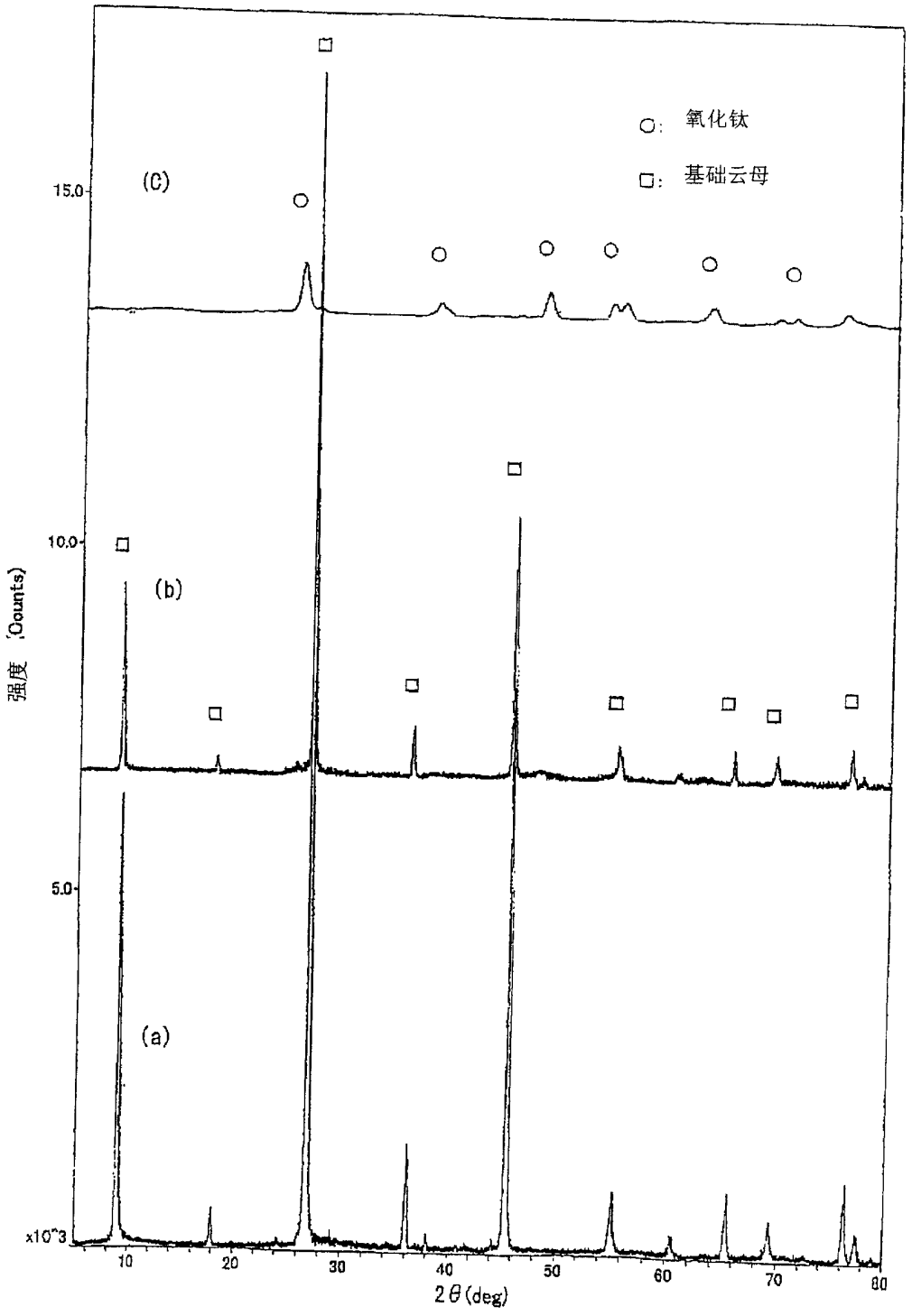

○: 氧化钛
□: 基础云母
(C)
(b)
(a)
15.0
10.0
5.0
x10^3
强度 (Counts)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ(deg)

图 4

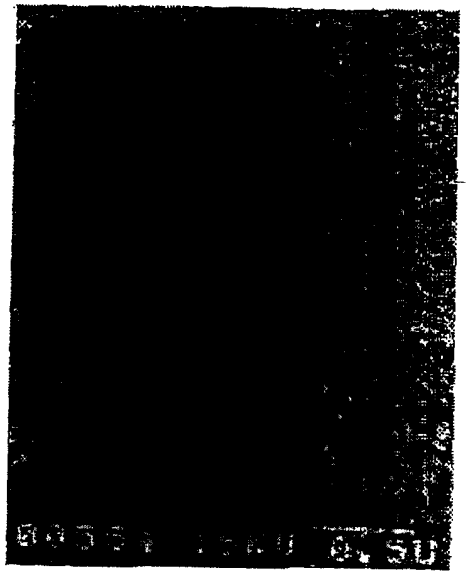
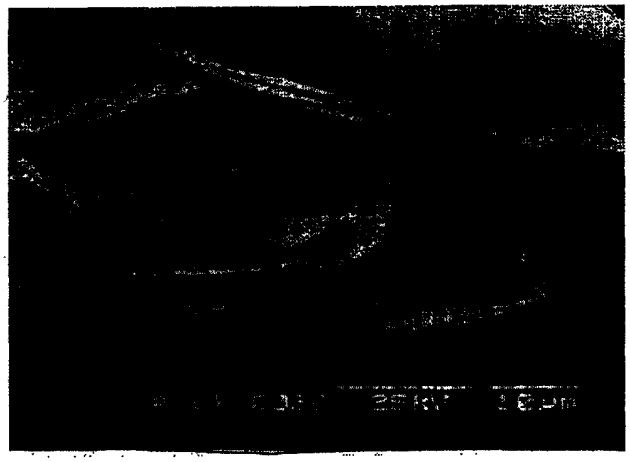


图 5

干涉色	氧化钛层膜厚（μm）
一次干涉色	
黄色	0.06～0.09
红~紫红色	0.09～0.12
青色	0.12～0.14
绿色	0.14～0.16
二次干涉色	
黄色	0.16～0.19
红~紫红色	0.19～0.22
青色	0.22～0.24
绿色	0.24～0.25

图 6





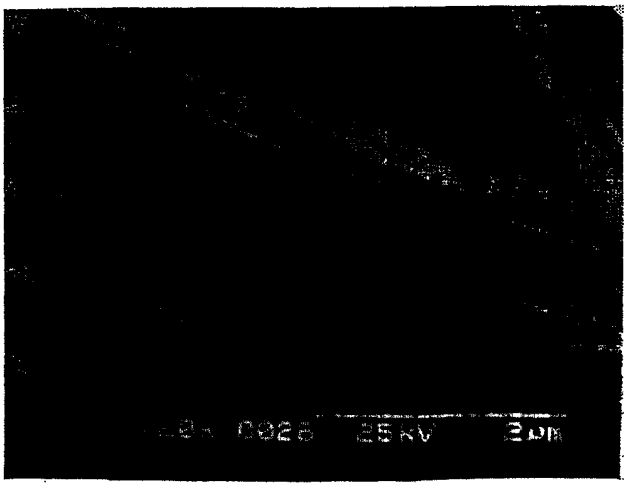


图 7

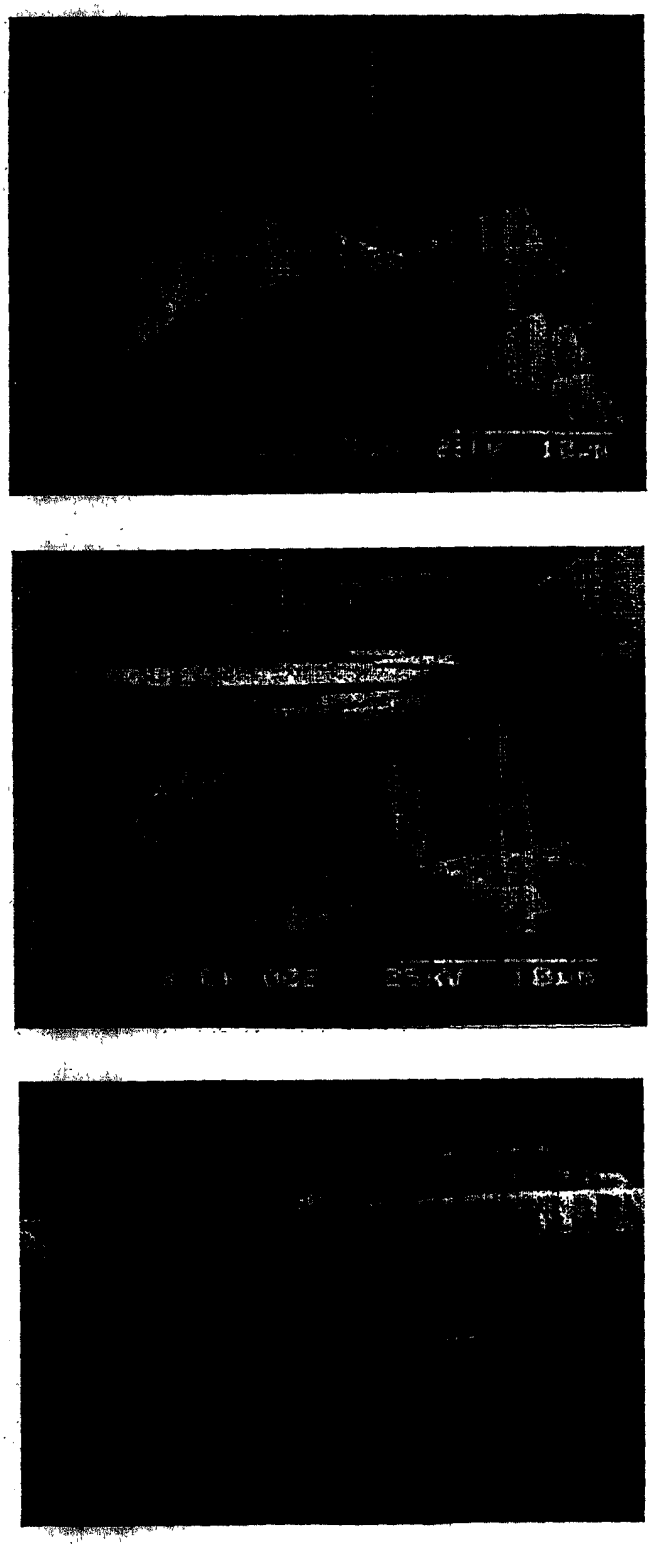
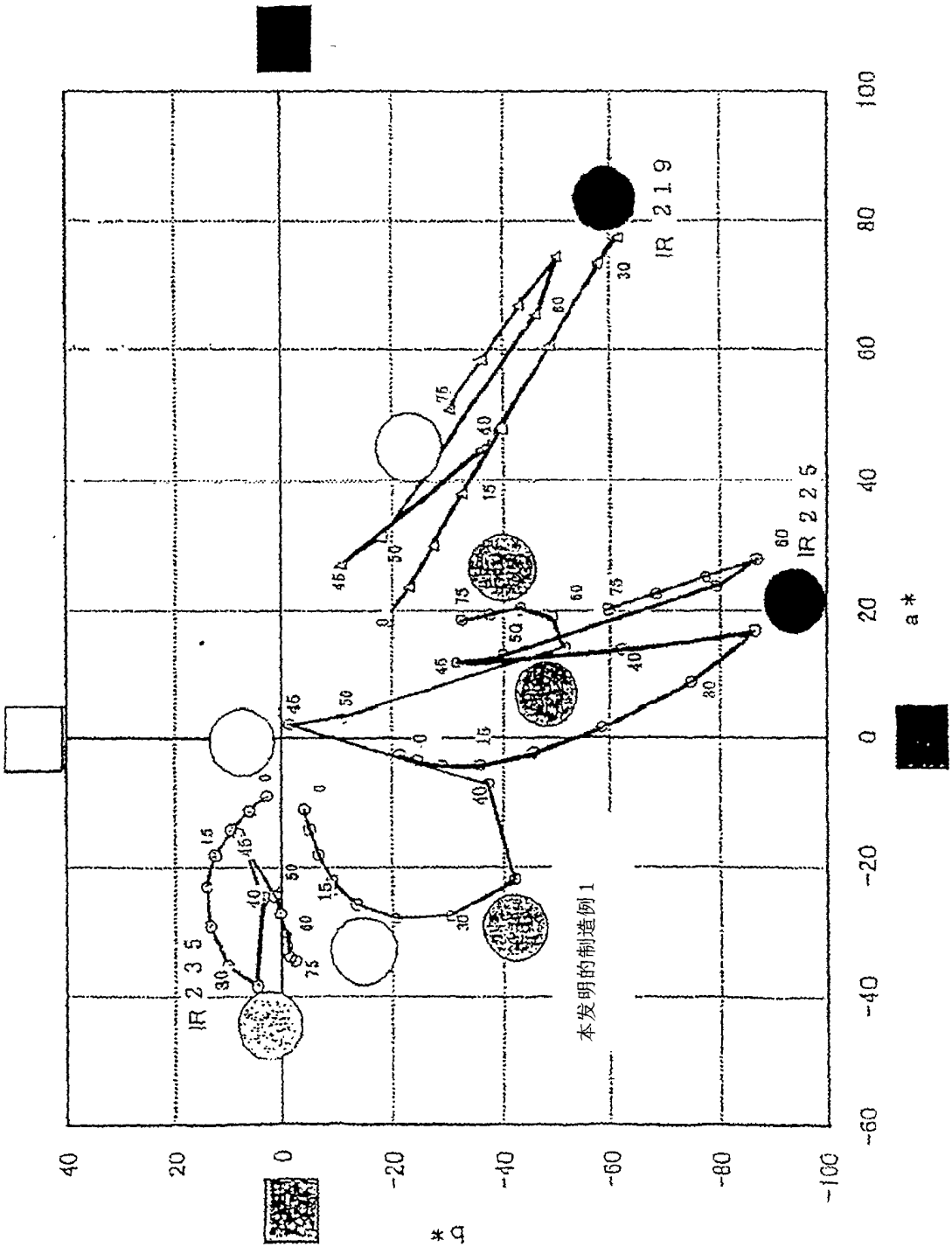


图 8


IR 219
IR 225
IR 235
本发明的制造例 1
a*
b*
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100