

# 평탄면을 갖는 SiO<sub>2</sub>미립자의 제조와 이를 이용한 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>복합입자의 제조

신달식, 김광수\*, 이옥섭, 이성호  
(주)태평양 기술연구원, \*(주)보광화학

## Preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite particles with planarized SiO<sub>2</sub> particles

Dal-Sik Shin, Kwang-Soo Kim\*, Ok-Sob Lee, Sung-Ho Lee  
Pacific R&D Center, \*Bo-Kwang Chemical Co., LTD

### 요약

분체 특성으로 매끄러운 사용감과 피부 부착력이 우수하며 판상의 체질안료보다 유동성이 큰 실리카 미립자를 제조하기 위해 실리카 조대입자의 제조와 이의 다단계 분쇄 공정을 이용하여 여러 층의 terrace를 가지고 있는 판상 체질안료의 표면과 다른 평결한 표면 상태의 평탄면을 가지는 실리카 미립자를 제조하였다. 여기에서 제조된 실리카 단일 입자를 모입자로 사용함으로써 이산화티탄의 균일침전반응법에 의해 제조된 복합입자는 평탄면을 가지게 되어 유동성의 조절과 부착력의 조절에 의해 도포 층이 균일하게 형성되는 분체 특성을 가지고 있다. 본 실험에서 가장 적합한 침전 반응의 조건은 요소농도가 0.2~0.3mol/l 이고 황산농도가 0.3~0.4mol/l 이고 황산티타닐의 농도가 0.007~0.015mol/l 이며, 반응온도는 60~80℃였다. 이와 같은 균일 침전 반응의 조건에 따라 초미립자상 이산화티탄의 피복량과 피복된 초미립자의 입경을 제어함

으로써 분체의 광학적 특성을 조절하였고, 그 결과 피부 도포 시 피부색에서 600nm이상의 장파장 영역에서 반사율을 증가시켜 강한 피부색 tone을 표현할 수 있도록 하였다.

## Abstract

Planarized SiO<sub>2</sub> particles were prepared by two-step reduction method of making much smaller particles, micron-sized ones, to improve spreadability, adherence, and smoothness. Various pigments known as flaky extender usually have terrace layers on their surfaces, but SiO<sub>2</sub> particles in this study exhibit a smooth surface structure. These single SiO<sub>2</sub> particles were used for core particles to prepare the composite particles coated with ultra fine TiO<sub>2</sub> particles by a homogeneous precipitation method. The thickness and the morphology of the deposited TiO<sub>2</sub> layer could be altered by adjusting the reactant concentrations, reaction time and temperature. The characteristics of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite in the field of color cosmetics is to give a UV-cut effect and to enhance the chroma of human skin color, one of optical properties.

## 1. 서론

화장품용 분체로서 사용되고 있는 합성 실리카 미립자는 평균 입경이 3~15  $\mu\text{m}$ 이고 입자의 형태가 구상이며 porous한 구조의 형태학적 특성을 갖는다. 이것은 분체의 혼합과 수송에서 혼합물의 유동성을 크게 하여 취급을 용이하게 하고, 피부 도포시 작은 마찰력으로 잘 퍼질 수 있도록 하며, 피지 흡수 등의 기능을 부여할 목적으로 색조 화장품의 원료로 많이 사용되어 지고 있다. 그러나, 구상 실리카는 큰 유동성에 의해 힘이 가해지는 방향으로 도포 층이 편중되

어 도포가 균일하지 않고, 입자의 형태가 구상인 것에 의해 피부와의 접촉면이 최소화되어 피부 부착력이 떨어지며 피부에서의 매끄러운 사용감이 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 입자의 형태를 박편상으로 하는 실리카 미립자의 제조 방법이 이미 알려져 있으나<sup>1, 2</sup>, 이 방법은 실리카 미립자를 체질안료화 하는 데는 좋은 방법이라고 할 수 있으나, 공업적으로 제조가 용이하지 않고 기존의 체질안료에서 나타나는 것과 유사한 특성을 가지고 있기 때문에 본 연구에서는 분체의 특성으로 매끄러운 사용감과 피부 부착력이 우수하며 박편상의 체질안료보다 유동성이 큰 실리카 미립자를 제조하기 위해 실리카 조대 입자의 제조와 이의 다단계 분쇄 공정에 대한 연구를 수행하였다.

한편, 분체 특성으로서 매끄러운 사용감, 피부 부착력, 피부색의 색채 표현력은 색조 화장품에서 요구되는 가장 중요한 분체원료의 기능으로 여러 가지 종류의 분체를 배합하여 사용하는 것이 일반적이다. 그러나, 현재에는 분체원료의 단순한 혼합에서 벗어나 분체 원료에 다기능을 부여함으로써 배합되는 분체 원료의 수를 줄이고 보다 균일한 품질을 유지하기 위해 다양한 분체 원료가 개발되고 있다. 예를 들면, 색조 화장품에서 가장 많이 사용되고 있는 체질안료로 탈크, 마이카, 세리사이트 등은 매끄러운 사용감은 좋으나 피부 부착력이 낮은 반면, 이산화티탄, 산화아연 등은 부착력은 크지만 매우 거친 사용감을 갖고 있기 때문에 매끄러운 사용감의 체질안료에 부착력이 큰 초미립자상 안료를 복합화하여 각각의 장점만을 갖는 분체 원료로 개발하는 것이 일반적인 기술이다.

본 연구에서는 비중이 2.5~2.8인 기존의 점토 광물 유래 체질안료에 이산화티탄을 피복처리 했을 때 복합입자의 비중이 커지게 되어 피부 도포 시 무거운 느낌의 사용감을 갖게 하는 기존의 복합분체와는 달리, 비중이 2.0~2.2인 실리카를 소재로 하는, porous한 구조로 실제 bulk density가 아주 작은, 평탄면을 갖는 실리카 미립자를 이용하여 초미립자 이산화티탄을 균일침전반응에 의해 피복 처리하였고, 초미립자상 이산화티탄의 피복량과 피복된 초미립자의 입경에 따라 광학적 특성의 조절이 가능하여<sup>4, 5</sup> 피부색의 중심 파장이 되는 600nm이상의 장파장 영역<sup>6</sup>에서 빛이 더 많이 반사되도록 하여 강한 피부색 톤을 표현할 수 있도록 TiO<sub>2</sub>의 피복량과 입경을 조절하였다.

이상으로, 본 연구에서는 이미 화장품 원료로 사용되고 있는 소재를 범용화가 용이한 제조 방법으로 새로운 형태학적, 광학적 특성을 갖는 분체를 개발하는 것을 목적으로 하고, 분쇄에 의한 평탄면을 갖는 실리카 단일입자의 제조와 균일침전반응에 의한 초미립자 이산화티탄 피복 실리카 복합입자의 제조 결과를 살펴보고, 그 결과에 따라 화장품용 분체로서 응용 가능한 분체 특성에 대하여 살펴보았다.

## 2. 실험

규산소다용액을 사구 반응기에 넣고 교반하면서 상온에서 황산 수용액을 정량 투입하여 반응액의 pH를 7.0~8.0으로 하고, 반응이 끝나면 반응물을 충분히 정지시키고, 수세 및 여액-분리하여 실리카겔 슬러리를 만든다. 다음으로, 제조된 실리카겔 슬러리를 물에 분사시켜 이를 여과한 후 건조시켜 조대입자 실리카 비드를 제조한다. 이때 제조된 비드상 조대입자의 입경이 0.5~1.0mm의 범위에 들도록 하였다. 이것을 평균입경이 50~100 $\mu\text{m}$ 가 될 때까지 임팩트밀(Impact Mill, Retsch GmbH, German)로 1차 분쇄하고 이를 평균 입경이 5.0~10.0 $\mu\text{m}$  가 될 때까지 제트밀(Super Sonic Jet Mill, Nippon Pneumatic MFG Co.)로 2차 분쇄하여 복합입자를 제조하는데 필요한 평탄면을 갖는 실리카 미립자를 제조하였다.

제조된 실리카 미립자를 반응기의 정제수에 분산시키고 교반하면서 요소 농도를 0.2~0.3mol/l, 황산 농도를 0.3~0.4mol/l, 황산티타닐 농도를 0.007~0.015mol/l로 하여 각각 투입하고 온도를 60~90 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 반응 침전시켜 판상 실리카 입자 표면에 수산화티탄을 초미립자 상으로 피복 처리한다. 이렇게 만들어진 수산화티탄이 피복된 복합입자를 수세 및 건조한 후 공기 중에서 승온 속도 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  로, 700~900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2~4시간 소성시킨다.

제조된 실리카 단일입자와 복합입자의 형상과 복합입자의 피복  $\text{TiO}_2$  초미립자의 형상은 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-840A)으로 관찰하였으며, 실리카 조대입자로부터 평탄면을 갖는 미립자를 제조하기 위한 2단계

의 분쇄 조작에서 입도 분포의 변화를 관찰하고 실리카 미립자의 복합화에 의한 입도의 변화를 살펴보기 위해 Laser Particle Size Analyzer(Mastersizer X, Malvern)를 이용하였다. 그리고, 복합입자에 피복된  $\text{TiO}_2$  초미립자에 의한 자외선 차폐 효과를 비교하기 위해 UV spectrometer(UV-160A, Shimadzu)를 이용하여 메탄올에 복합분체를 1wt%로 분산한 분산액의 UV 흡광도를 측정하였다.

다음으로, 화장품용 분체로서 응용 가능한 분체 특성과 분체의 제조 조건을 살펴보기 위해서 피부 도포 상태, 피부 도포 분체층의 광학적 특성에 대해서 다음과 같은 방법으로 관찰하였다. 피부 도포의 균일성은 시료를 0.02g 취하여 30 $\text{cm}^2$ 의 면적을 갖는 피부면의 중심에 놓고 도포면의 중심에서 동심원을 그리며 바깥쪽으로 퍼 바른 후 중심과 그로부터 좌우로 각각 0.5cm, 1.0cm, 1.5cm, 2.0cm로 퍼진 거리에서 SpectroGuard II Color System(Pacific Scientific)을 이용하여 측색한 CIE  $L^*a^*b^*$  중  $L^*$  값의 분포로 비교하였다. 그리고, 피부에 도포된 분체층이 갖는 광학적 특성을 비교하기 위해 폴리비닐피롤리돈을 이소프로필알콜에 10wt%로 용해시키고 여기에 각 시료를 분산시켜 펠름어플리케이션을 이용하여 피부색의 유리판에 100 $\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하고 분광광도계 Cary5E(Varian)를 이용하여 가시광선 영역의 반사율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분쇄에 의한 입도분포 및 입자형태의 변화

평탄면을 갖는 실리카 미립자를 제조하기 위해서 실리카겔 슬러리를 2.0mm의 노즐을 이용하여 4.0kg/ $\text{cm}^2$ 의 압력으로 40 $^\circ\text{C}$ 로 유지된 물탱크에 분사하였을 때, 최초 0.5~1.0mm의 입도분포를 갖는 조대입자가 제조되었으며, 2단계의 분쇄 조작에 의해 Fig. 1과 같이 색조 화장품용 체질안료에 적합한 입도분포의 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 1은 화장품용 탈크의 입도분포와 분쇄조작에 의한 입도분포의 변화를 측정한 결과이다. 여기에서, 1차 분쇄는 임팩트밀을 사용하여 equidimensional한 분쇄를 유도하는 것이 중요하였고 sieve size가 0.5mm,

회전수 2000~4000rpm으로 하였을 때, 입자의 평균입경이 50~100 $\mu\text{m}$ 로 얻을 수 있었다. 그리고, Fig. 1의 (a)와 같은 분포를 얻었을 때, 2차 분쇄로 air jet mill을 압력 7kg/cm<sup>2</sup>에서 120분간 처리하여 Fig. 1의 (b)와 같은 입도분포로 평균입경이 5 $\mu\text{m}$ 인 평탄면을 갖는 실리카 미립자를 얻을 수 있었다.

이와 같이, 본 실험에서의 분쇄 형태는 체적분쇄로서 1차로 외부 충격에 의해 조대입자가 다면체의 형태로 분쇄되고, 2차로 고속기류에 의한 입자간 충격에 의해 Fig. 2와 같이 평탄면을 갖는 미립자로 만들어졌다. 일반적으로, 판상 체질안료의 경우 여러 층의 terrace를 가지는 표면구조이나, 본 실험에 의해서 제조된 실리카는 판상 체질안료의 표면과 다른 평결한 표면 상태를 가지고 있기 때문에 피부 도포 시 부착력이 크고 매끄러운 사용감이 뛰어날 것으로 생각된다.

### 3.2 복합입자의 제조

균일침전반응에 의한 초미립자상 TiO<sub>2</sub>의 피복처리에서 황산은 황산티타닐의 용해를 위해서 필요하지만 고농도인 경우에는 황산티타닐의 가수분해가 억제되어 입자의 석출이 어렵게 되었으며, 요소를 첨가 하지 않는 경우 입자의 석출속도가 커지고, 요소의 농도가 너무 높으면 입자가 석출되지 않는 경향을 보였다. 또한, 침전 반응 온도가 높아짐에 따라 단시간에 실리카입자 표면에 침전 반응물로 피복되어 입자의 크기가 크게 성장되었으며, 반응 온도를 낮게 하였을 때에는 피복이 느리게 진행되어 피복된 입자의 크기가 작아졌다. 이와 같이 피복된 입자는 소성에 의해 이산화티탄으로 결정화되는데, 소성온도를 700 $^{\circ}\text{C}$ , 800 $^{\circ}\text{C}$ , 900 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화시켜 처리한 후 X선 회절 패턴으로부터 이산화티탄 결정상을 확인하였으며, 소성온도가 높을수록 anatase형에서 rutile형으로 전환되는 양이 증가함을 볼 수 있었다. 또한, 이러한 소성 처리에 의해 실리카 입자 표면과 이산화티탄 초미립자의 결합력이 강해지며 표면 상태가 치밀한 박막이 형성됨을 볼 수 있었다.

그래서, 각 반응물의 농도, 반응 온도 및 시간, 그리고 소성 온도 및 소성 시간에 따라 평탄면을 갖는 실리카 미립자 표면에 침전된 TiO<sub>2</sub> 초미립자의 수밀

도와 입자크기 및 피복 상태를 조절할 수 있었는데, 이를 Fig. 3의 SEM 측정 결과로부터 확인할 수 있었다. Fig. 3은 황산티타닐농도 $0.01\text{mol/l}$ , 요소 농도  $0.2\text{mol/l}$ , 황산 농도  $0.35\text{mol/l}$ 로 하고 반응 온도와 반응 시간을 조절하여 얻어진 결과이다. Fig. 3에서 피복된 초미립자상  $\text{TiO}_2$ 의 입자 크기는  $0.01\sim 0.03\ \mu\text{m}$ 로 조절되어지는 것을 알 수 있고, 이와 함께 피복된 초미립자의 수밀도의 변화와 소성 온도의 조절에 의해 피복 상태를 Fig. 3 (a)와 같은 섬상에서부터 Fig. 3 (b), (c)와 같은 초미립자 단층상, 그리고 Fig. 3 (d)와 같은  $\text{TiO}_2$  코팅 박막으로 조절할 수 있는 것을 알 수 있다. 여기에서, Fig. 3 (b), (c)와 같은 초미립자상  $\text{TiO}_2$  박막을 얻기 위해서는 반응 초기에 단위 시간당 침전 입자의 수밀도를 크게 높이고 그 이후에 서서히 침전 시켜 막이 성장하도록 하는 것이 필요하였다.

### 3.3 복합입자의 형태에 따른 피부 도포 상태

화장품용 분체로서 사용되는  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  복합입자는 거친 사용감을 갖는  $\text{TiO}_2$  응집체 안료를 구상의 실리카 미립자에 내재 또는 피복시켜 복합화 함으로써 모입자인 실리카가 갖는 큰 유동성을 이용하여 피부에 고르게 도포 시키려는 목적에서 사용되고 있다. 이들 복합입자의 복합화 형태는 유동성, 피부 부착력, 매끄러운 사용감, 은폐력, 제형 안정성 등의 색조 화장품에서 요구되는 품질 요소에 큰 영향을 주기 때문에 적용되는 제품의 종류에 따라 복합입자의 형태가 달라져야 하며 제품에서의 혼합 비율도 제한된다. 그러나, 본 연구의 평탄면을 갖는 복합분체는 구상의 복합분체보다 피부 도포가 균일하고 피부 부착력이 큰 입자의 형태학적 특성을 가지게 되어 일반적인 체질안료와 같이 제품의 종류나 사용량에 대한 제한이 줄어든다. 이러한 특성을 확인하기 위한 방법으로,  $\text{TiO}_2$ 를 함유한 복합분체의 은폐력에 의해 피부에 두껍게 도포되는 경우에 도포된 부위의 밝기가 커지고, 얇게 도포되는 경우에 밝기가 낮아지는 경향을 보이는 것을 이용하여, 도포된 피부의 각 부위를 측색하고 도포 전후의 각 부위에 대한 Lightness( $L^*$ ) 분포를 비교함으로써 도포막의 균일성을 비교 할 수 있었다. Fig. 4에 여러 가지 시료에 대한 측정 결과를 나타내었다. 복합입자의 형태가

구상일 때에는 유동성이 과다하여 피부 도포 시 중심에서부터 바깥쪽으로 힘이 가해짐에 따라 중심부의 입자가 밖으로 편중되어 전체적인 도포 상태가 불균일해지고 Fig. 4의 결과와 같이  $L^*$ 값이 바깥쪽으로 갈수록 높게 나타났다. 반면에, 평탄면을 갖는 복합입자는 피부면에서 미끄러지면서 도포되기 때문에 유동성의 조절과 동시에 부착력의 조절이 가능하였고 그에 따라 Fig. 4의 결과와 같이 도포면의  $L^*$ 분포가 피부의  $L^*$ 분포와 유사한 경향으로 도포층이 균일하게 형성되었다.

### 3.4 피부 도포 분체층의 광학적 특성

광택안료로 사용되는  $TiO_2$ 가 피복된 마이카 분체는  $TiO_2$  박막에 의한 빛의 간섭으로 진주광택의 광학적 특성을 나타내지만, 초미립자상  $TiO_2$ 가 단층막을 형성한 복합분체는 soft-focus효과의 광학적 특성을 나타낸다<sup>7</sup>. 이와 같이 체질 안료에 피복된  $TiO_2$ 의 상태에 따라 광학적 특성이 달라짐을 알 수 있는데, 본 연구에서 제조된 복합분체의 모입자가 되는 실리카 미립자는 판상에 가까운 입자의 형태로 구상의 실리카에 비해 확산 반사가 줄어들기 때문에 광 투과성이 우수하여 복합분체의 광학적 특성은 피복된  $TiO_2$  초미립자의 상태에 크게 의존하게 된다. 그래서, 기존의 구상 실리카 미립자를 모체로한  $TiO_2$  피복 복합분체와 다른 새로운 광학적 특성을 발견할 수 있었다.

본 연구에서는 피부에 도포된 분체층의 광학적 특성을 살펴보기 위해서 본 실험으로부터 제조된 실리카 단일분체와  $TiO_2$ 로 피복된 복합분체, 그리고 기존에 사용되고 있는 구상의 복합분체를 피부색의 유리판에 도포한 후 가시광선 영역에서의 반사율을 측정하였다. 이때의 도포량은 약  $500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 으로 트윈케이 크를 실제로 피부에 도포한 정도의 양으로 하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 분광분포를 살펴보면, 피부색의 유리판에 대한 측정 결과[Fig. 5 (a)], 그 위에 구상 복합분체를 도포한 후 측정한 결과[Fig. 5 (b)], 본 연구에서 제조된 복합분체를 도포한 후 측정한 결과[Fig. 5 (c)], 그리고 복합분체의 모입자가 되는 평탄면을 갖는 실리카 미립자를 도포한 후 측정한 결과[Fig. 5 (d)]가 모두가 비슷한 경향을 보여 주고 있으나 Fig. 5의 (c)와 (d)가 (a)에 더



유사한 경향을 보여 주고 있다. 이것으로부터 구상 복합분체는 단과장의 반사율이 상대적으로 크게 되어 피부색의 채도를 떨어트리게 되지만 본 실험의 초미립자상  $TiO_2$ 로 피복된 복합분체는 피부에 도포되었을 때 피부색의 중심 파장이 되는 600nm 이상의 파장에서 반사율이 상대적으로 커지게 되어 피부색의 채도가 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 본 연구에서 제조된 복합 분체의 자외선 차폐 효과를 살펴보면 Fig. 6과 같이 구상 복합분체에 비하여 뛰어난 것을 알 수 있는데, 이것은 구상 복합입자를 도포하면 도포층이 조밀하지 않고 이산화탄의 도포면에 대한 점유 면적이 작으나, 평탄면을 갖는 복합입자의 형태를 취하면 도포층이 조밀해지고 이산화탄의 도포면에 대한 점유면적이 매우 커지기 때문이다.

따라서, 본 연구에서 제조된 복합분체는 자외선 차폐 기능을 가지면서 맑고 건강한 피부색을 표현하는데 적합한 색조 화장품용 체질안료로 사용될 수 있다.

#### 4. 결론

화장품용 분체로서 합성 실리카 미립자는 구상의 형태를 갖는 것이 주로 사용되고 있으나 본 연구에서는 실리카의 형태가 구상인 것에 기인하는 단점을 보완하기 위하여 조대입자 실리카를 1차로 impact mill을 이용하여 분쇄하고 air jet mill을 이용하여 2차로 분쇄함으로써 평균입경이  $5\mu m$ 인 입도의 단분산성이 큰 평탄면을 갖는 실리카 미립자를 제조 하였다. 그리고, 제조된 실리카 미립자를 초미립자상  $TiO_2$ 의 침전반응에 의한 복합입자 제조의 모입자로 사용하여 복합분체가 유동성, 매끄러운 사용감, 피부 부착력이 우수한 평탄면을 갖는 실리카 단일분체의 특성을 가지도록 하였고,  $TiO_2$ 를 초미립자상으로 실리카 표면에 피복하여 나타나게 되는 광학적 특성으로서 자외선 차폐 효과와 함께 가시광선 영역에 대한 반사 특성의 변화는 본 연구에서 제조된 복합분체를 색조 화장품용 원료로 사용할 때 피부색의 색채 표현이 보다 효과적이도록 하였다.

이상과 같이, 본 연구에서는 색조 화장품의 분체 원료로 사용되고 있는 합성

실리카의 morphology를 변화시켜 새로운 분체 특성을 부여 할 수 있었고, 실리카 이외에도 현재 사용되고 있는 합성 무기산화물의 morphology를 색조 화장품에 사용하려는 목적에 따라 적절히 변화 시켜 줌으로써 새로운 분체 특성을 갖는 신소재를 개발할 수 있는 가능성을 발견할 수 있었다. 또한, 본 연구에서 초미립자상 TiO<sub>2</sub>를 피복하여 특수한 구조를 갖는 입자의 공간을 의도적으로 제조함으로써 새로운 광학적 특성을 갖는 분체원료를 제조한 것과 같이 기존의 단일분체를 복합화한 새로운 복합분체의 개발을 통하여 입자의 형태학적 특성, 광학적 특성, 표면특성 등에서 새로운 화장품용 분체 원료를 개발할 수 있을 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. *U.S patent*, 4,882,133
2. *U.S patent*, 4,842,848
3. Yamazaki, N., *SHIKIZAI*, 1995, 68(12),752-757
4. Nobuoka, S., *SHIKIZAI*, 1982, 55(10), 758-765
5. Akitsu, M., Okuda, H., Futamata, H., and Hattori, M., *SHIKIZAI*, 1996, 69(4), 227-232
6. Tsuneo, S., *Fragrance Journal*, 1996, No.10, 48-54
7. Emmert, R., *Cosmetics & Toiletries magazine*, 1996, 111(6), 57-61

## 그림의 설명

Fig. 1 Size distributions of silica particles prepared by two-step reduction method.

- (a) primary(impact mill, sieve size 0.5mm, 3000rpm),
- (b) secondary(air jet mill, pressure 7kg/cm<sup>2</sup>, 120min),
- (c) Talc

Fig. 2 SEM photograph of planarized SiO<sub>2</sub> particles.

Fig. 3 SEM photographs of the surface of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite particles prepared by a homogeneous precipitation method.

coating condition : TiOSO<sub>4</sub> 0.01mol/ℓ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.35mol/ℓ, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO 0.2mol/ℓ

- (a) reaction temperature 90℃, 3hours,
- (b) reaction temperature 70℃, 6hours,
- (c) reaction temperature 80℃, 6hours,
- (d) calcination at 800℃, 2hours from (c)

Fig. 4. Lightness(L\*) variations on the skin surface with different SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composites.

naked skin surface("●"); planarized composite particles containing 20wt% TiO<sub>2</sub>("▲"), 28wt% TiO<sub>2</sub>("◆"); spherical composite particles containing 50wt% TiO<sub>2</sub>("■")

Fig. 5 Reflectance of skin-colored glass plate with SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite particles and single SiO<sub>2</sub> particles.

- (a) skin-colored glass plate,
- (b) with spherical composite particles containing 50wt% TiO<sub>2</sub>,
- (c) with planarized single SiO<sub>2</sub> particles,

(d) with planarized composite particles containing 20wt% TiO<sub>2</sub>

Fig. 6 UV absorption spectra of different types of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composites

- (a) spherical composite particles containing 50wt% TiO<sub>2</sub>,
- (b) planarized composite particles containing 20wt% TiO<sub>2</sub>,
- (c) planarized composite particles containing 28wt% TiO<sub>2</sub>

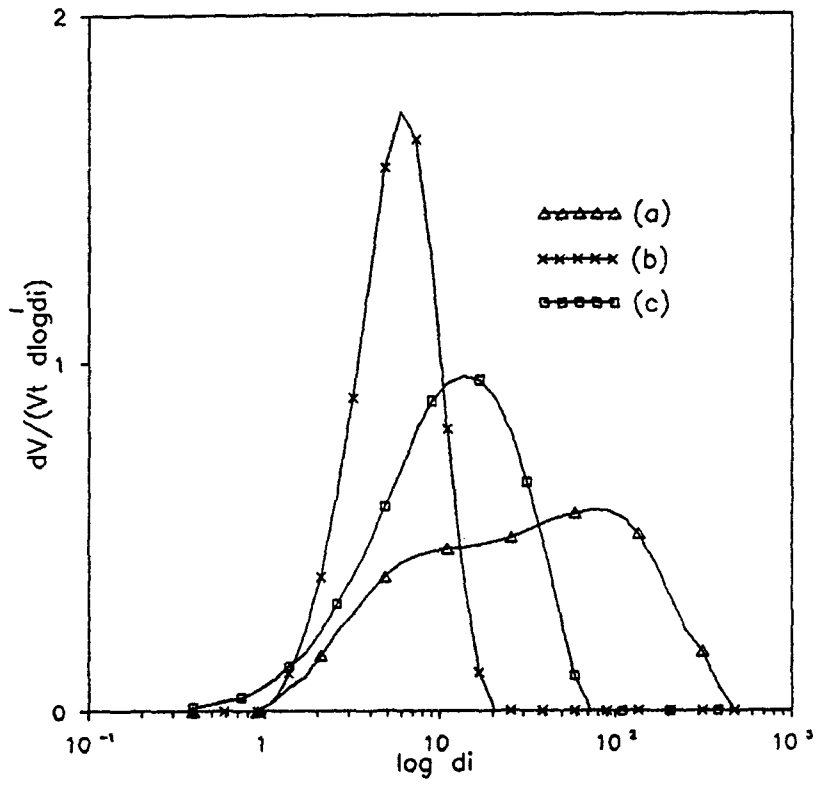


Fig.1

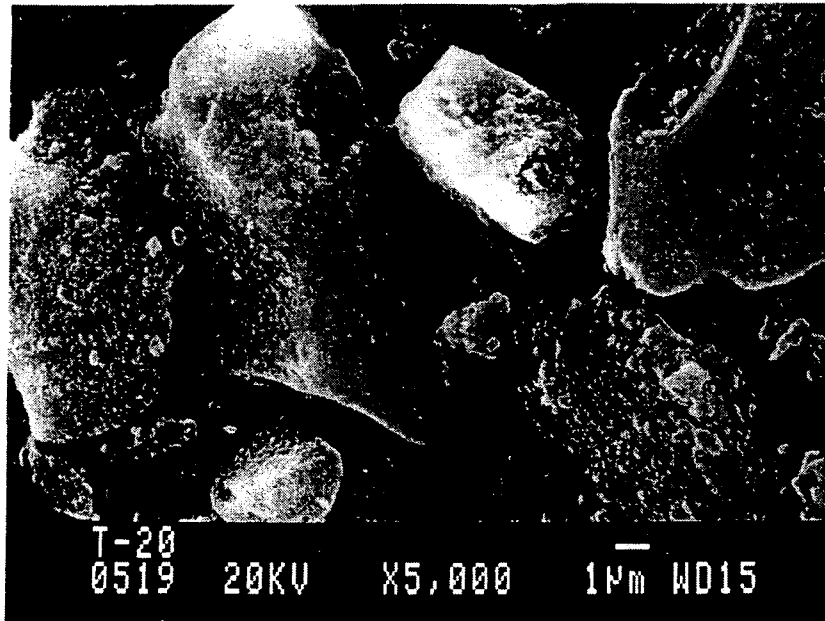


Fig. 2

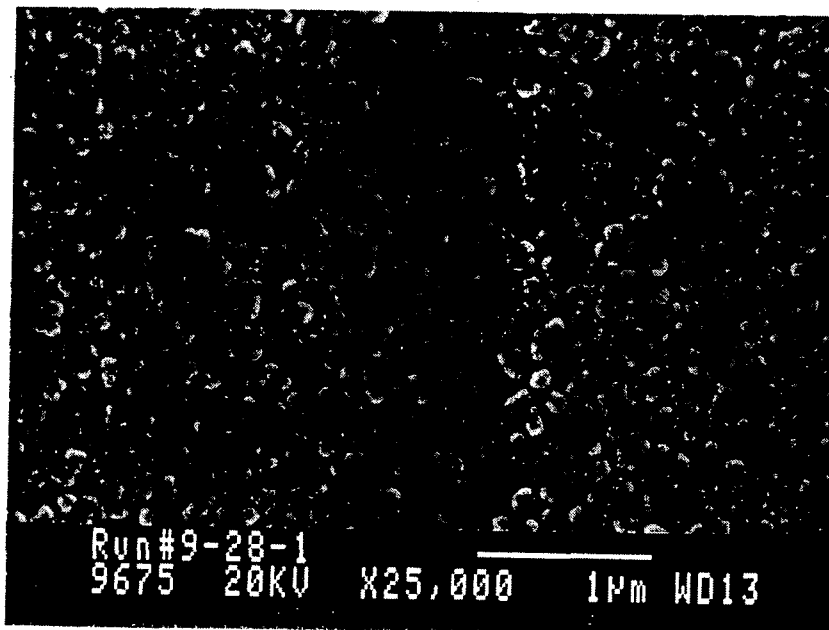


Fig. 3 (a)

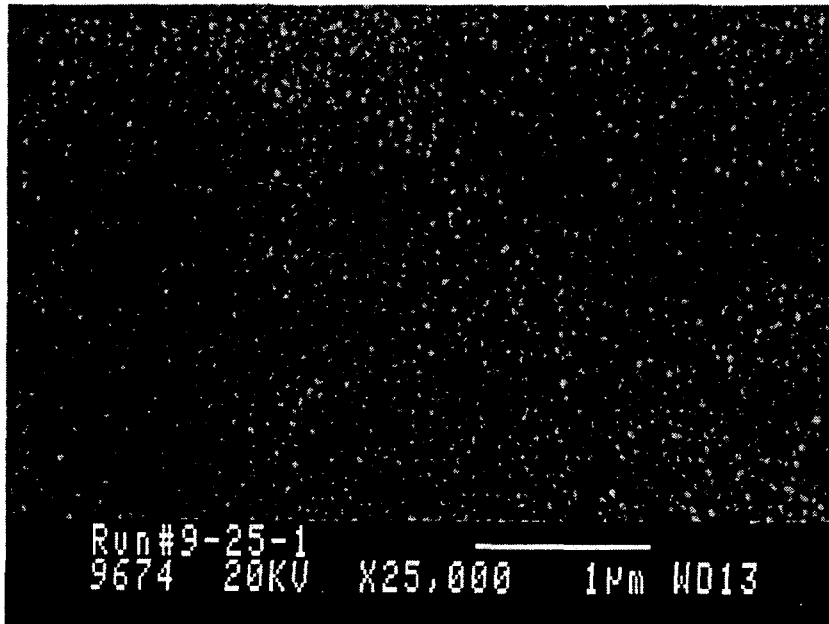


Fig. 3 (b)

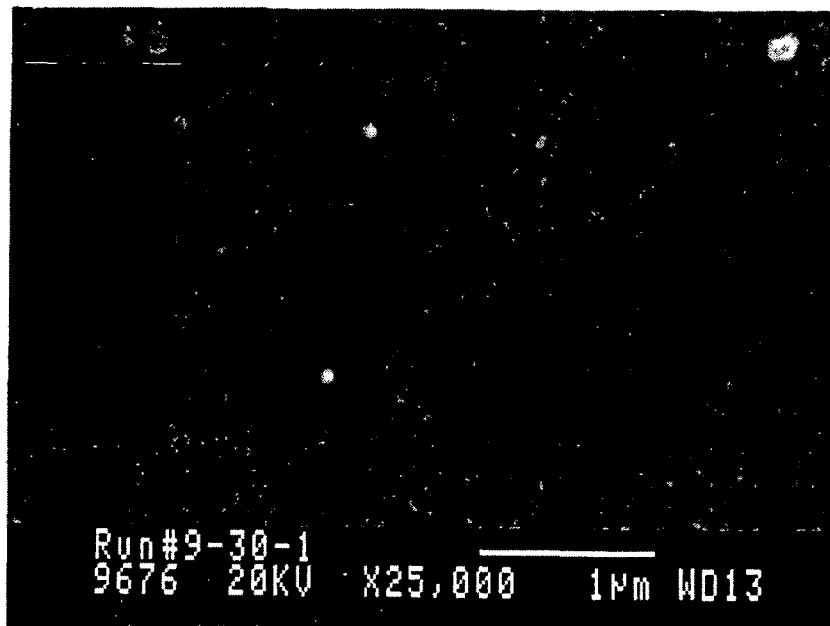


Fig. 3 (c)

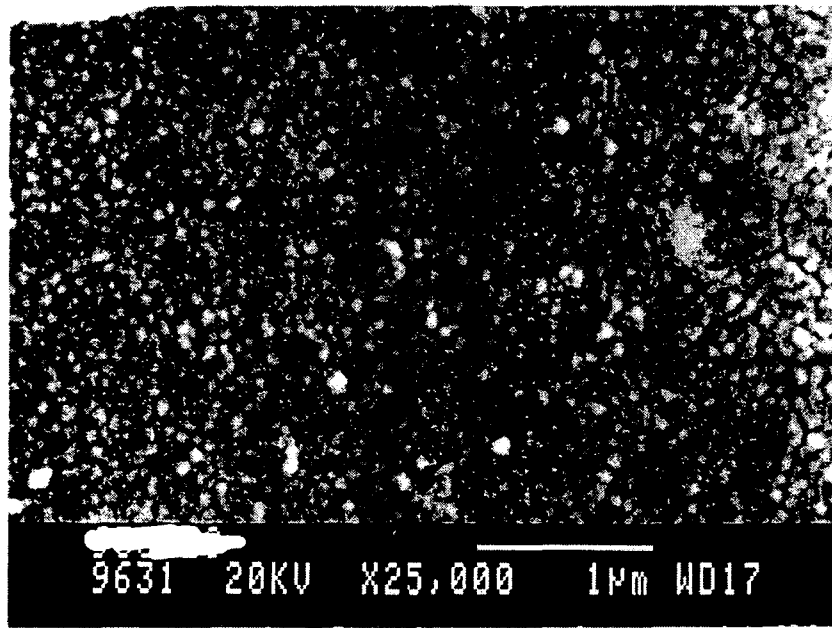


Fig. 3 (d)



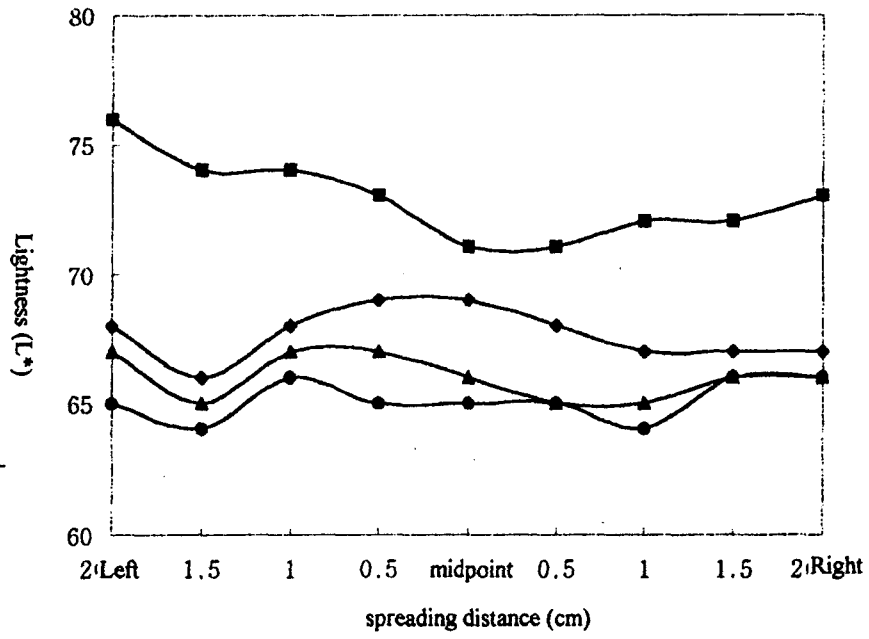


Fig. 4

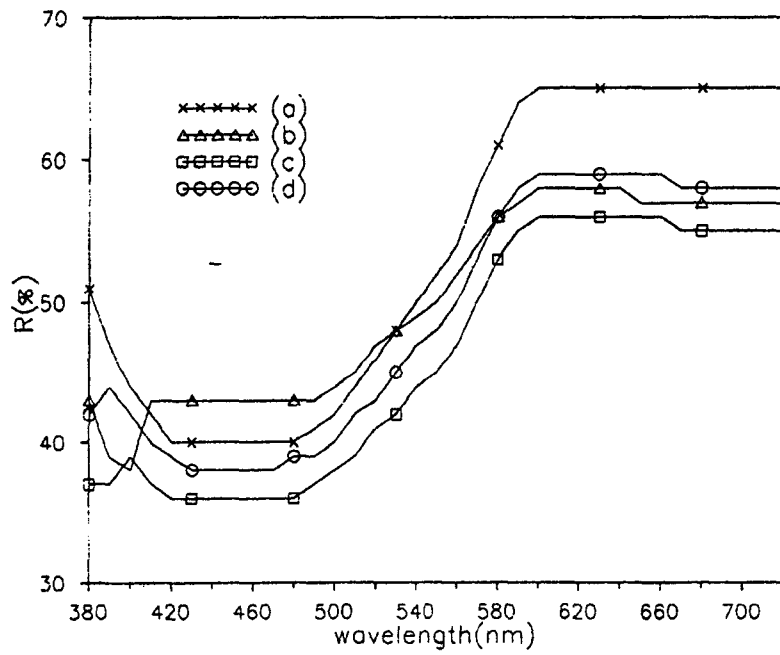


Fig. 5

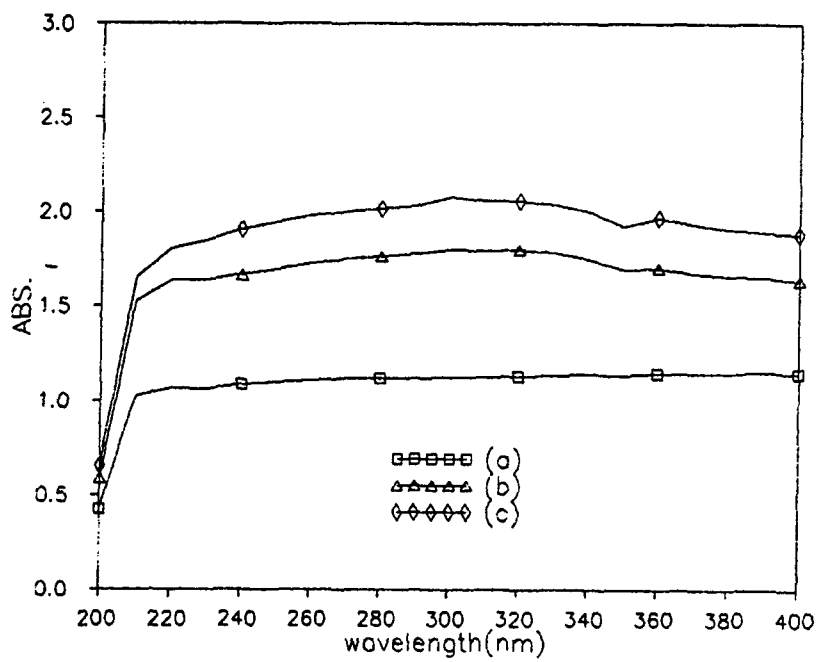


Fig. 6