

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 632 962**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **89 08056**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 09 C 1/00; A 61 K 7/035.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 16 juin 1989.

(30) Priorité : JP, 17 juin 1988, n° 148345/1988 et 7 novembre 1988, n° 279334/1988.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 22 décembre 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : POLA CHEMICAL INDUSTRIES INC. — JP.

(72) Inventeur(s) : Masaakira Horino ; Nami Ito.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Rinuy et Santarelli.

(54) Poudres à revêtement hydrofuge et oléofuge leur procédé de production et produits cosmétiques les contenant.

(57) L'invention a trait au domaine de la cosmétologie.

Elle concerne une poudre à revêtement hydrofuge et oléofuge portant une couche de revêtement, formée par déposition en phase vapeur, d'un agent hydrofuge et oléofuge à la surface d'une poudre inorganique de base, ladite couche de revêtement étant liée par réaction à un site actif à la surface de ladite couche inorganique de base. Une seconde couche de revêtement traitée thermiquement peut être formée sur la première couche de revêtement traitée thermiquement, pour former une structure multicouche.

L'invention concerne également le procédé de production de la poudre revêtue et l'application du produit, notamment pour l'obtention de cosmétiques pour le maquillage.

FR 2 632 962 - A1

D

La présente invention concerne des poudres à revêtement hydrofuge et oléofuge, notamment des poudres destinées à des cosmétiques pour le maquillage, et leur procédé de production. La présente invention concerne également le procédé de production de poudres à revêtement hydrofuge et oléofuge qui peuvent être utilisées pour la préparation de cosmétiques de maquillage dont le fini ne présente pas d'irrégularité ou de dessèchement sous l'effet de l'eau, de la transpiration ou du sébum, et qui s'étale aisément en formant une mince couche de cosmétique appliquée uniformément, en raison de la suppression de la floculation des particules de poudre.

Les poudres, telles que des pigments, qui sont utilisées dans les cosmétiques pour le maquillage que l'on trouve ordinairement sur le marché, notamment dans des cosmétiques du type fluide ou du type solide, sont habituellement des oxydes complexes et leur surface est dotée de groupes hydroxy, la quantité de groupes hydroxy différant selon les types de poudres. Dans les poudres à l'oxyde de titane, à titre d'exemple représentatif de ces poudres, il existe une quantité secondaire de groupes hydroxy faiblement réactifs ou d'eau adsorbée, comme mis en évidence par l'analyse de l'humidité produite lors du chauffage, la teneur en humidité de l'oxyde de titane contenant de l'eau se situant entre 15 et 30 % en poids. Les poudres, telles que des poudres pigmentaires, diffèrent dans le degré de leur caractère hydrophile ou lipophile de surface conformément aux types de poudres, tandis qu'il existe en même temps diverses poudres qui ont des degrés différents d'activité de surface. En outre, la raison pour laquelle le fini du maquillage tend à être transparent ou inégal ou à produire une impression d'adhérence insuffisante peut être considérée comme résidant (a) dans une variation du diamètre des particules ou une déformation des particules dues à un impact mécanique sur les petites

surfaces, une différence de mouillage par des sécrétions telles que l'eau, la sueur ou le sébum, elle-même due à la différence d'activité de surface causée par des surfaces fraîchement produites ; et (b) dans la différence de  
5 quantité de l'agent huileux physiquement fixé ou adsorbé avec une force faible non uniforme à la surface de la poudre ou une différence dans l'équilibre hydrophile-lipophile de l'agent huileux, ou dans la ségrégation des teneurs en huile due à un impact mécanique au cours de la  
10 préparation. En fait, des cosmétiques classiques sont susceptibles de floculation ou de variations de l'indice de réfraction des poudres qu'ils contiennent en raison de variations du mouillage des poudres par l'eau, la sueur ou le sébum, et ils présentent donc un risque d'inégalité ou  
15 de dessèchement du fini du maquillage, ce qui est considéré en pratique comme des inconvénients.

Les procédés et les cosmétiques suivants sont connus dans la pratique comme moyen permettant de remédier à ces inconvénients :

- 20 i) procédé de traitement de surface des poudres avec des surfactants ;
  - ii) procédé de traitement de surface de lécithine ou de N-glutamate de N-stéaroyl-aluminium ;
  - iii) procédé de traitement à chaud de la  
25 surface de la poudre avec du méthylhydropolysiloxane ;
  - iv) procédé de traitement de la surface de la poudre avec des composés alcooliques ; et
  - v) "cosmétiques principalement constitués de poudres cosmétiques et d'un agent colorant, caractérisés en  
30 ce qu'ils sont mélangés avec des poudres cosmétiques et/ou avec un agent colorant traité par un agent hydrofuge et oléofuge consistant en un polymère contenant du fluor" conformément au brevet japonais publié (JP-Kokoku) sous le N° 61-55481/1986, et "cosmétiques principalement constitués  
35 de poudres cosmétiques et/ou d'un agent colorant, carac-

térisés en ce qu'ils sont mélangés avec des poudres cosmétiques et/ou avec un agent colorant traité en surface avec une résine contenant du fluor, conformément au brevet japonais Kokoku N° 61-48803/1986.

5 Les technologies classiques mentionnées ci-dessus présentent toutefois les inconvénients suivants :

(i) procédé de traitement de surface de la poudre avec un savon métallique surfactif.

Les cosmétiques traités avec un savon métallique tel que le stéarate d'aluminium, le stéarate de zinc ou le myristate de zinc sont hydrofuges, mais non oléofuges. Ainsi, les cosmétiques ne résistent pas au sébum et perdent leur uniformité sous l'effet du sébum exsudé. Les cosmétiques perdent également leur caractère hydrofuge selon le choix des surfactants. Les cosmétiques sont semblables au savon métallique en ce qui concerne la résistance au sébum ou à la graisse.

Ces agents sont simplement fixés ou adsorbés physiquement à la surface de la poudre et, par conséquent, ils peuvent être fixés ou adsorbés avec des inégalités ou ils peuvent perdre de leur caractère hydrofuge selon le procédé de production qui est utilisé.

(ii) Procédé de traitement de surface de la poudre avec une lécithine ou le L-glutamate de stéaroyl-aluminium.

Les cosmétiques ont une affinité pour la peau et un certain caractère hydrofuge et oléofuge, mais à un moindre degré seulement. En outre, étant donné que les agents de traitement de surface tels que la lécithine adhèrent physiquement aux poudres, les agents de traitement de surface tendent à être désorbés des poudres sous l'effort intense de cisaillement développé par la force mécanique au cours du procédé de production des cosmétiques, tandis que le fini du maquillage tend à devenir transparent sous l'effet de l'eau ou de la transpiration ou

à devenir luisant sous l'effet du sébum.

(iii) Procédé de traitement à la chaleur de la surface de la poudre avec un hydropolysiloxane méthylé.

Les huiles de silicones illustrées par  
5 l'hydropolysiloxane méthylé sont satisfaisantes quant à leur caractère hydrofuge, mais plutôt insuffisantes quant à leur caractère oléofuge. Les cosmétiques du commerce, produits par réaction de l'huile de silicone portant des groupes hydroxy à la surface de la poudre, sont légèrement  
10 inférieurs en ce qui concerne leurs propriétés hydrofuges et pratiquement nuls en ce qui concerne leurs propriétés oléofuges. Cela est dû au fait qu'un certain nombre de groupes hydroxy et de groupes hydroxy de l'hydropolysiloxane méthylé restent intacts et qu'un petit nombre  
15 seulement de ces groupes hydroxy participent à la liaison chimique.

(iv) Procédé de traitement de la surface de la poudre avec des composés alcooliques.

Le procédé est efficace pour protéger des  
20 groupes hydroxy à la surface de la poudre. Bien que les cosmétiques produits soient améliorés quant à leur tendance à devenir transparents par mouillage, ils n'adhèrent que faiblement à la peau et le fini du maquillage tend à devenir inégal.

25 (v) Les poudres cosmétiques traitées en surface, dans les cosmétiques produits dans les documents JP Kokoku N° 61-55481/1986 et 61-48803/1986 sont inférieures quant à leurs propriétés hydrofuges et oléofuges, une petite quantité seulement de groupes des poudres et de  
30 l'agent de traitement de surface participant à la réaction. Les cosmétiques contenant des pigments dépourvus de groupes hydroxy, tels que l'oxyde de titane, ne donnent nullement satisfaction en ce qui concerne le caractère hydrofuge et oléofuge parce que les groupes qui participent à la liaison  
35 chimique sont pratiquement inexistants.

Le principal but de la présente invention est de remédier aux inconvénients décrits ci-dessus concernant la technologie de l'art antérieur, et de trouver des poudres revêtues hydrofuges et oléofuges qui puissent être  
5 utilisées pour produire des cosmétiques dépourvus d'inégalités ou de dessèchement du fini du maquillage sous l'effet de l'eau, de la transpiration ou du sébum, et qui puissent s'étaler aisément en formant une mince couche de cosmétique appliquée uniformément, ainsi que le procédé de production  
10 de poudres revêtues.

Conformément à un aspect de la présente invention, l'objectif indiqué ci-dessus peut être atteint par :

(1-1) une poudre à revêtement hydrofuge et  
15 oléofuge portant une couche de revêtement formée par déposition à la vapeur d'agent hydrofuge et oléofuge à la surface d'une poudre de base inorganique, ladite couche de revêtement étant liée chimiquement à un site actif à la surface de la poudre inorganique de base ; et

(1-2) un procédé de production de poudres à  
20 revêtement hydrofuge et oléofuge, consistant à faire réagir par contact une poudre de base inorganique avec un agent gazeux hydrofuge et oléofuge par chauffage pour former la couche de revêtement par déposition à l'état de vapeur de  
25 l'agent hydrofuge et oléofuge à la surface de ladite poudre de base, ladite couche de revêtement étant liée au site actif à la surface de ladite poudre de base.

La couche de revêtement des poudres revêtues selon la présente invention (premier aspect) est non  
30 seulement hydrofuge et oléofuge, mais elle est tenace et fortement liée à la surface de la poudre inorganique de base, en sorte que le caractère hydrofuge et oléofuge des poudres n'est pas altéré. Par conséquent, les cosmétiques contenant les poudres revêtues de la présente invention  
35 restent dépourvus de tendance à devenir transparents sous

l'effet de l'eau, de la transpiration ou du sébum ou dépourvus d'inégalités ou de dessèchement du fini du maquillage au cours d'une période prolongée.

De même, le procédé de la présente invention  
5 (premier aspect) est un procédé de production simplifié et avantageux du point de vue industriel, dans lequel une maturation n'est pas nécessaire et les poudres revêtues peuvent être produites en un temps plus court. Lorsque les argiles minérales sont utilisées comme base inorganique de  
10 la poudre, les poudres revêtues peuvent être produites sans que la structure cristalline disparaisse ou devienne amorphe et les cosmétiques contenant ces poudres revêtues produisent une sensation satisfaisante en raison de la présence des argiles minérales.

15 Conformément au second aspect de la présente invention, l'objectif indiqué ci-dessus peut être atteint par les procédés suivants pour la production des poudres revêtues :

(2-1) Le procédé de production d'une poudre  
20 revêtue consiste :

à revêtir une poudre inorganique de base activée avec individuellement ou ensemble, un agent hydrofuge et oléofuge, un agent huileux, un agent auxiliaire réactif et un agent d'amorçage ; et

25 à former une couche de revêtement cuite à la surface de ladite poudre de base par un traitement à la chaleur, la poudre cuite de revêtement étant formée, individuellement ou ensemble, de l'agent hydrofuge et oléofuge, de l'agent huileux et dudit agent auxiliaire  
30 réactif.

(2-2) Le procédé de production d'une poudre revêtue consiste :

à prendre une poudre de base inorganique activée portant à sa surface une première couche de  
35 revêtement traitée par cuisson comprenant, individuellement

ou ensemble, un agent hydrofuge et oléofuge et un agent huileux et un agent auxiliaire réactif, et

à former une seconde couche de revêtement traitée par cuisson à la surface d'une première couche de revêtement traitée par cuisson par un traitement à la chaleur, ladite seconde couche de revêtement traitée par cuisson étant formée, individuellement ou ensemble, de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent huileux et dudit agent auxiliaire réactif, pour constituer une structure multicouche, la première couche étant formée, individuellement ou ensemble, de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent huileux et de l'agent auxiliaire réactif, pourvu que cette seconde couche contienne l'agent hydrofuge et oléofuge lorsque la première est dépourvue dudit agent.

(2-3) Le procédé de production d'une poudre revêtue consiste :

à prendre une poudre de base inorganique activée portant à sa surface une première couche de revêtement traitée par cuisson comprenant individuellement ou ensemble, un agent hydrofuge ou oléofuge et un agent huileux, un agent auxiliaire réactif et un agent d'amorçage, et

à former une seconde couche de revêtement traitée par cuisson à la surface d'une première couche de revêtement traitée par cuisson par un traitement à la chaleur, ladite seconde couche de revêtement traitée par cuisson étant formée, individuellement ou ensemble, de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent huileux pour constituer une structure multicouche:

Conformément à la présente invention (second aspect), l'agent hydrofuge et oléofuge, l'agent auxiliaire réactif et l'agent huileux peuvent être liés par réaction à la surface de la poudre inorganique de base sous une forme achevée ou quasi achevée. Par ailleurs, l'agent hydrofuge



et oléofuge, l'agent auxiliaire réactif et l'agent huileux peuvent être liés à la surface de la poudre inorganique de base présentant habituellement des difficultés de réaction, tandis qu'il devient possible d'activer la réaction entre  
5 un ou plusieurs agents hydrofuges et oléofuges, un ou plusieurs agents auxiliaires réactifs et un ou plusieurs agents huileux identiques ou différents.

En conséquence, les poudres revêtues produites par la présente invention (second aspect) sont excellentes  
10 quant à leur caractère hydrofuge et oléofuge et elles ne sont pas détruites aisément parce que la couche de revêtement dense et compacte est fortement liée par traitement thermique à la poudre inorganique de base. Les cosmétiques contenant les poudres revêtues restent  
15 dépourvus de tendance à devenir transparents ou inégaux ou à subir un dessèchement du fini du maquillage sous l'effet de l'eau, de la transpiration ou du sébum au cours d'une période prolongée.

Lorsque la poudre de base inorganique activée  
20 est produite par broyage (broyage avec un abrasif), le procédé de production peut être raccourci sans accroître les capitaux investis pour l'appareillage, tandis que la vitesse de production peut aussi être améliorée.

Sur le dessin annexé :

25 la figure unique est une représentation schématique en coupe transversale qui illustre un exemple de dispositif utilisé dans le procédé de production de poudres revêtues de la présente invention, cette coupe étant faite dans la direction du canal d'écoulement de  
30 l'agent gazeux hydrofuge et oléofuge.

#### Premier aspect de l'invention

Le rapport en poids de l'agent hydrofuge et oléofuge à la poudre inorganique de base a de préférence une valeur de 1:0,005 à 1:0,50, le chauffage est effectué à  
35 une température assez haute pour activer au moins la poudre

inorganique de base, et l'agent hydrofuge et oléofuge est de préférence un fluorosilane, un fluorosilazane ou un hydrocarbure fluoré.

Entre-temps, comme moyen de pourvoir la poudre  
5 organique de base de sites actifs, il a été envisagé de combiner cette poudre avec un agent de couplage du type d'un silane ou contenant du titane pour l'hydrolyser, et de lier l'agent hydrofuge et oléofuge par réaction, c'est-à-dire de le lier dans un état ayant réagi, avec le groupe OH  
10 terminal de l'agent de couplage.

Toutefois, avec l'utilisation, par exemple, de l'agent de couplage du type silane, cet agent peut réagir avec des poudre inorganiques du type de la silice, mais ne peut pas réagir aisément avec des poudres inorganiques du  
15 type au titane. Inversement, avec l'utilisation d'un agent de couplage au titane, cet agent ne réagit pas aisément avec les poudres inorganiques du type de la silice. Dans le cas des oxydes rouges de fer, tels que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , on ne peut pas trouver d'agents de couplage convenables. Par  
20 conséquent, il est nécessaire d'utiliser des agents de couplage différents pour des poudres inorganiques de base différentes, ou bien il n'existe aucun agent de couplage convenable, ce qui est peu pratique ou irrationnel sur le plan industriel.

25 Par ailleurs, l'oxyde de titane hydraté tend à coexister de façon stable avec des alcalis, mais il est instable et tend à se transformer en oxydes dans les conditions ordinaires. Ainsi, pour la préparation d'hydrate de titane stable, on peut envisager un procédé dans lequel  
30 de l'oxyde de titane est dissous dans du bisulfate de potassium, la solution résultante est chauffée à partir d'un point assez distant pour la débarrasser du gaz sulfureux, et la masse résultante dépourvue de gaz sulfureux est chauffée à  $900^\circ\text{C}$ , refroidie, additionnée  
35 d'acide sulfurique à 5 %, chauffée et ajoutée à de l'eau

ammoniacale. Toutefois, ce procédé n'est pas avantageux du point de vue industriel à cause de la pollution causée par les gaz résiduels et à cause des problèmes d'appareillage. Lorsqu'on utilise du tétrachlorure de titane, des  
5 monomères, des dimères ou des trimères d'oxyde de titane hydraté peuvent être produits, en sorte que l'oxyde de titane hydraté de qualité stable ne peut pas être produit et que des états instables sont donc créés.

La Demanderesse a en outre mis en évidence la  
10 technologie décrite ci-dessus, à la base de la réalisation de la présente invention.

On peut utiliser comme poudres inorganiques de base des pigments inorganiques, d'autres poudres inorganiques ou leurs mélanges.

15 L'agent hydrofuge et oléofuge est défini comme étant un agent qui présente, à la fois, le caractère hydrofuge et le caractère oléofuge. Ainsi, l'agent ne présente généralement d'affinités ni pour des substances oléophiles ni pour des substances hydrophiles, tout en ne  
20 présentant pas d'affinité pour un mélange des matières hydrophiles et oléophiles. Plus particulièrement, il peut être illustré par un fluorosilane, un fluorosilazane ou des hydrocarbures fluorés. Le fluorosilane comprend un perfluoralkylsilane, un fluorosilane à liaison uréthane,  
25 un fluorosilane dont la partie silicone est partiellement modifiée par du fluor ou par un fluorure, etc. Le fluorosilazane comprend les composés représentés par la formule générale (2) donnée plus loin, par exemple un perfluoralkylsilazane. Ces agents hydrofuges et oléofuges sont  
30 doués d'affinité pour des poudres activées.

Les poudres revêtues d'un agent hydrofuge et oléofuge de la présente invention portent une couche de revêtement ou une couche de déposition à la vapeur à la surface des poudres inorganiques de base, la couche étant  
35 liée par réaction au niveau des sites réactifs présents à

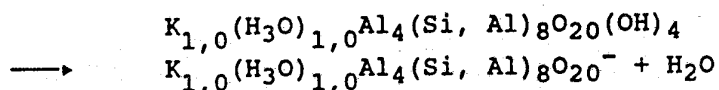
la surface des poudres de base. L'agent hydrofuge et oléofuge lié par réaction aux sites actifs à la surface des poudres inorganiques de base n'adhère pas simplement ou n'est pas simplement adsorbé à la surface de la poudre, 5 mais est fortement lié à cette surface et n'en est pas aisément retiré. Par conséquent, la couche de revêtement ou la couche de déposition en phase vapeur n'est pas retirée des poudres inorganiques de base sous l'effet d'une force mécanique, d'un choc, de la force centrifuge ou d'une force 10 de cisaillement. La couche de revêtement ou la couche de déposition en phase vapeur est formée par l'agent hydrofuge et oléofuge de manière à empêcher l'eau, la transpiration ou le sébum de s'introduire dans les poudres inorganiques de base. L'agent hydrofuge et oléofuge de la couche de 15 revêtement est lié à l'ensemble de la surface des poudres inorganiques de base en une quantité suffisante pour empêcher cette intrusion. La proportion en poids de la couche de revêtement va de 1:0,005 à 1:0,50 partie de couche de revêtement pour une partie des poudres inorganiques de base. Un rapport pondéral ne dépassant pas 0,004 20 est, le cas échéant, insuffisant pour empêcher l'intrusion. En fonction, essentiellement, du nombre de sites actifs que possèdent les poudres inorganiques de base, la limite supérieure du rapport pondéral d'environ 0,50 est suffisante, attendu que le caractère hydrofuge et oléofuge 25 n'est pas notablement amélioré au-dessus du rapport pondéral de 0,50. Ce rapport va de préférence de 1:0,08 à 1:0,45 et notamment de 1:0,11 à 1:0,40.

La couche de revêtement et la couche de 30 déposition à la vapeur sont thermiquement décomposées à une température nettement supérieure au propre point d'ébullition de l'agent hydrofuge et oléofuge avant la formation de la couche de revêtement, sans qu'il y ait un pic d'absorption de chaleur (ce pic serait observé dans le cas d'une 35 simple fixation ou d'une simple adhérence aux poudres

inorganiques de base). En outre, ces poudres revêtues ne sont pas détériorées lorsqu'elles sont agitées ou laissées au repos dans un système aqueux ou dans divers solvants huileux.

5 Le chauffage des poudres inorganiques de base dans le procédé de production des poudres revêtues de la présente invention est efficace pour mieux définir les points acides et basiques en tant que sites actifs pour la réaction de surface des poudres de base et pour accroître  
10 leur nombre ainsi que pour radicaliser la surface de la poudre de base.

L'expression "site actif" signifie l'état dans lequel des molécules sont excitées à un plus haut niveau d'énergie à cause d'un surplus ou d'un déficit en électrons, d'une ségrégation électronique, d'une ionisation ou  
15 d'une radicalisation, pour faciliter l'apparition et la progression de la réaction chimique, y compris l'état de tripo-plasma qui engendre des radiations électroniques ou une perturbation de la structure. Par exemple, lorsque les  
20 poudres inorganiques de base sont des poudres à l'oxyde de titane, le site actif désigne l'état dans lequel le  $\text{TiO}_2$  a été changé en  $\text{TiO}^{2-}$  par chauffage à 300-600°C. Lorsque les poudres sont des poudres de séricite, le site actif désigne l'état dans lequel il a été changé, par chauffage à 500-  
25 550°C, en :



L'expression "point acide" désigne le point auquel les poudres de base, tout en restant à l'état  
30 solide, présentent les propriétés d'un acide de Brønsted, appelé acide de Bronsted ci-après, ou d'un acide de Lewis. Les poudres de base exercent, pour ce point, une action fondamentalement acide et cèdent des protons ou reçoivent des paires d'électrons.

35 L'expression "point de base" indique le point

pour lequel les poudres de base montrent une basicité solide, c'est-à-dire qu'elles ont des propriétés en tant que base de Bronsted ou base de Lewis, tandis que les poudres de base restent à l'état solide. A ce stade, les  
5 poudres de base ont une fonction fondamentalement basique et reçoivent des protons ou cèdent des paires d'électrons.

Les points d'acide et de base sont déterminés par la grandeur relative de la force d'affinité chimique.

L'agent gazeux hydrofuge et oléofuge subit  
10 aisément une réaction de contact avec les poudres inorganiques de base lorsqu'il est chauffé, et il se lie aux sites actifs à la surface de la poudre de base en formant la couche de déposition à l'état de vapeur qui revêt la surface de la poudre de base. La température de chauffage  
15 des poudres de base peut être déterminée convenablement en fonction du type des poudres de base, de manière que ces dernières ne soient pas détériorées. Lorsque les poudres de base sont en oxyde de titane, par exemple, elles sont chauffées dans un intervalle de 300 à 600°C, de préférence  
20 à 500°C. L'oxyde de titane a des points d'acide d'environ 0,2 mmole/g autour de 500°C et, lorsqu'il est chauffé continuellement, le nombre de points d'acide de Lewis est supérieur au nombre de points d'acide de Bronsted de l'oxyde de titane. Les points d'acide de Lewis de l'oxyde  
25 de titane sont classés en points produits par désorption de l'eau moléculaire et en points produits par désorption de groupes OH isolés. La radicalisation, c'est-à-dire la transformation en  $TiO_2^-$ , de l'oxyde de titane  $TiO_2$ , peut aussi être effectuée dans la plage de températures indiquée  
30 ci-dessus et de préférence à 500°C. L'oxyde de titane de couleur blanche prend une couleur jaune ressemblant à la couleur du soufre dans la plage de températures ci-dessus. Ce passage à la couleur jaune est distinct du phénomène selon lequel l'oxyde de titane mélangé à une petite  
35 quantité de zinc vire au jaune clair et selon lequel

l'oxyde de titane ayant pris une couleur jaune reprend, à une température inférieure à 300°C, sa couleur blanche initiale qui est la couleur avant le chauffage, tandis que l'oxyde de titane mélangé à du zinc reste jaune clair à la température ambiante. Par conséquent, on considère que l'oxyde de titane n'a pas changé de structure avant et après le chauffage dans la plage de températures ci-dessus. Les poudres de base ayant la composition du silicate d'aluminium, comme la séricite, sont chauffées dans l'intervalle de 250 à 650°C afin de maintenir leur structure cristalline et un toucher correct. C'est la raison pour laquelle les résultats des analyses thermiques ont révélé que l'eau adsorbée commençait à être éliminée à 100-200°C, que les groupes OH commençaient à être libérés (désorbés) au-dessus de 500°C et qu'ils étaient totalement libérés à 700°C.

En revanche, les poudres de base qui ont la composition du silicate de magnésium, comme le talc, ont des valeurs supérieures de plusieurs dizaines de degrés en ce qui concerne la température d'élimination de l'eau absorbée, la température de début de désorption des groupes OH et la température de fin de désorption des groupes OH, comparativement aux poudres ayant la composition du silicate d'aluminium, si bien qu'on les chauffe dans un intervalle de température de 300 à 500°C pour maintenir leur toucher satisfaisant.

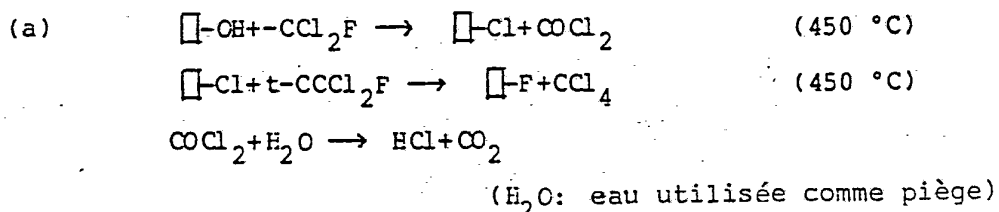
Comme étape préliminaire d'activation des poudres inorganiques de base, ces poudres peuvent être traitées avec un acide ou un alcali, selon l'acidité et la basicité solides de même que l'acide et la basicité de l'agent hydrofuge et oléofuge. Toutefois, dans ce cas, des acides ou des alcalis de plus forte concentration peuvent devenir nécessaires, selon les types de poudres inorganiques de base que l'on utilise. Dans ce cas, attendu que des problèmes se présentent en matière d'évacuation du liquide

résiduaire alcalin et d'acides de concentration élevée, et avec la pollution de l'environnement, cependant que le coût de production est également élevé à cause de la prolongation des temps de production, ce procédé ne peut pas être un procédé avantageux sur le plan industriel.

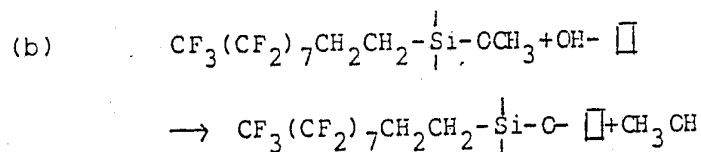
L'agent hydrofuge et oléofuge gazeux peut être produit par vaporisation de cet agent, par exemple par chauffage. La température de chauffage peut être choisie, par exemple, dans un intervalle allant de la température ambiante à 300°C, selon le type d'agent hydrofuge et oléofuge. Lors de la réaction par contact de l'agent hydrofuge et oléofuge gazeux avec des poudres inorganiques de base activées, l'agent hydrofuge et oléofuge gazeux peut réagir par contact avec les poudres de base soit telles  
quelles, soit conjointement avec des gaz inertes envers les poudres inorganiques de base activées.

On considère que l'agent hydrofuge et oléofuge se combine en totalité ou en partie avec les sites actifs des poudres inorganiques de base par la réaction de contact entre ces sites et l'agent hydrofuge et oléofuge gazeux. Par exemple, lorsque les poudres inorganiques de base sont la séricite  $K_{1,0}(H_3O)_{1,0}Al_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$  (abréviation  $\square-(OH)_4$ ), ou l'oxyde de titane  $TiO_2$ , et lorsque l'agent hydrofuge et oléofuge est un hydrocarbure fluoré (abréviation  $\square-CCl_2F$ ), ou un fluorosilane  $CF_3(CF_2)_7CH_2-Si-OCH_3$ ,

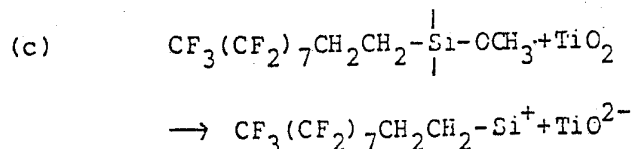
la réaction doit pouvoir être schématisée comme suit :



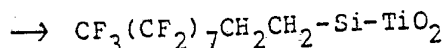




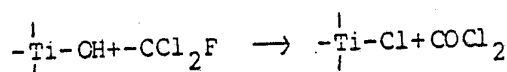
(400 °C)



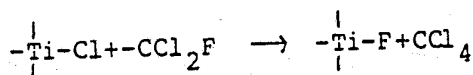
(550 °C)



(d) S'il y a une petite quantité de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  portant des groupes OH, la formule de réaction peut être semblable à celle qui a été donnée pour la sérécite, bien que la réaction ne constitue pas la réaction principale mais soit de nature secondaire.



(500 °C)

(H<sub>2</sub>O : eau utilisée comme piège)

10 La réaction de contact entre les poudres de base inorganiques activées et l'agent hydrofuge et oléofuge gazeux est de préférence conduite jusqu'à son achèvement. La durée de la réaction de contact va de 2 minutes à 3 heures, selon la nature et la charge (vitesse ou

15 quantité) d'agent hydrofuge et oléofuge appliqué aux poudres de base. Lorsque l'agent hydrofuge et oléofuge gazeux est un hydrocarbure fluoré, le temps écoulé jusqu'à

l'accomplissement de la réaction de contact est d'autant plus long que le nombre d'atomes de fluor est plus grand.

La quantité de poudres revêtues dans les cosmétiques de maquillage peut aller de 1,0 à 40,0 % en poids pour le type en émulsion, de 0,5 à 30 % en poids pour le type de gel à l'huile, 5 à 90 % en poids pour le type pressé et 5 à 90 % en poids pour le type non pressé. Les poudres revêtues peuvent être utilisées directement ou en une quantité de 100 % en poids comme cosmétiques de maquillage pour des poudres de maquillage, des ombres pour paupières en poudre, ou des poudres de toilette.

Dans la préparation des poudres revêtues de la présente invention, lorsque des impuretés adhèrent ou risquent d'adhérer aux poudres inorganiques de base, ces dernières sont lavées de préférence successivement avec de l'alcool isopropylique, de l'acétone ou de l'eau déminéralisée et séchées afin d'éliminer les impuretés avant leur utilisation comme poudres inorganiques de base.

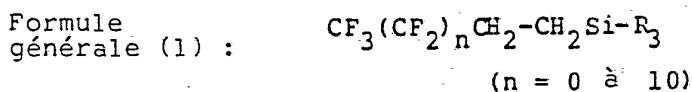
Un procédé apprécié pour la production des poudres revêtues de la présente invention est illustré ci-après en regard du dessin. La figure unique est une représentation schématique en coupe transversale d'un exemple de dispositif de production des poudres revêtues de la présente invention, la coupe étant effectuée dans la direction du canal d'écoulement de l'agent gazeux hydrofuge et oléofuge. Un tube 2 en verre au quartz, de section transversale circulaire orthogonale à la direction du canal d'écoulement de l'agent gazeux hydrofuge et oléofuge, est pourvu d'une arrivée de gaz 2a, d'une sortie de gaz 2b et d'une soupape 4. Un ou plusieurs types de poudres inorganiques de base 1, de préférence prétraitées par lavage successivement avec de l'alcool isopropylique, de l'acétone et de l'eau et séchées, sont chargés dans le tube enserré par un four électrique tubulaire 3 pouvant être ouvert, produit par la firme Ishizuka Denki Seisakusho K.K., et le

four 3 est réglé à 250-650°C. L'agent gazeux hydrofuge et oléofuge est ensuite amené à une température allant de la température ambiante à 300°C, à l'entrée 2a du tube en verre au quartz, à un débit de 0,1 à 10 l/min, conjointement avec un gaz d'entraînement à un débit compris dans un intervalle de 0,2 à 10 l/min, pendant une durée allant de 2 minutes à 3 heures pour effectuer la réaction par contact entre les poudres inorganiques de base et l'agent hydrofuge et oléofuge gazeux. Le produit de réaction est ensuite refroidi à une température proche de la température ambiante afin de produire les poudres revêtues désirées.

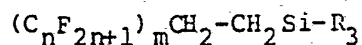
Les pigments inorganiques qui peuvent être utilisés dans les poudres revêtues de la présente invention ont de préférence un diamètre moyen de particules de 0,01 à 10  $\mu\text{m}$  et peuvent comprendre des pigments colorés inorganiques présentant diverses couleurs, des pigments nacrés, des poudres métalliques, etc. Les pigments inorganiques peuvent être illustrés par des pigments blancs inorganiques tels que l'oxyde de titane ou l'oxyde de zinc, des pigments rouges inorganiques tels que des oxydes de fer (oxyde rouge de fer) ou le titanate de fer, des pigments inorganiques jaunes tels que l'oxyde de fer jaune ou le jaune d'ocre, des pigments inorganiques pourpres tels que le violet Mango ou le violet de cobalt, des pigments inorganiques verts tels que l'oxyde de chrome, l'hydroxyde de chrome ou le titanate de cobalt, des pigments inorganiques bleus tels que le bleu d'outre-mer ou le bleu du Pérou, des pigments nacrés tels que le mica revêtu d'oxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth revêtu d'oxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth, le sulfate de baryum revêtu d'oxyde de titane, le talc revêtu d'oxyde de titane, le mica revêtu de guanine ou d'oxyde de titane coloré, et des pigments formés de poudres métalliques telles que des poudres d'aluminium ou de cuivre.

Comme autres poudres inorganiques, on apprécie celles dont le diamètre moyen des particules va de 0,1 à 20  $\mu\text{m}$ . Aucune limitation n'existe concernant ces poudres, du moment qu'elles peuvent être utilisées dans des poudres cosmétiques. Des exemples de ces poudres comprennent des poudres inorganiques telles que le talc, le kaolin, la séricite, la muscovite, le mica synthétique, la phlogopite, la lépidolite, la biotite, la vermiculite, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, la terre de diatomées, le silicate de magnésium, le silicate de calcium, le silicate d'aluminium, le silicate de baryum, le silicate de strontium, des sels métalliques d'acide tungsténique, l'oxyde de fer  $\alpha$ , l'oxyde de fer hydraté, la silice ou l'hydroxyapatite. Pour obtenir des résultats remarquables concernant l'uniformité d'étalement, la facilité d'étalement et pour empêcher l'agglomération, on choisit de préférence des poudres sphériques ou on les utilise de préférence en une quantité de 1 à 30 % en poids par rapport à la quantité totale en poids des poudres de base. Lorsque l'on utilise deux ou plus de deux des matières ci-dessus, elles sont de préférence pulvérisées, mélangées et dispersées au préalable à l'aide d'un appareil pulvérisateur.

Le fluorosilane tel qu'un perfluoralkylsilane ou un perfluoralkylsilane, appliqué à l'agent hydrofuge et oléofuge de la couche de revêtement, est représenté par les formules générales respectives (1) et (2) suivantes :

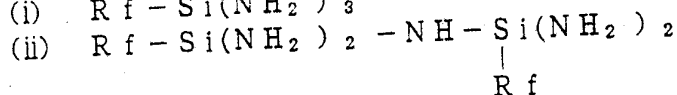
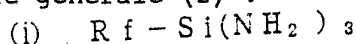


ou

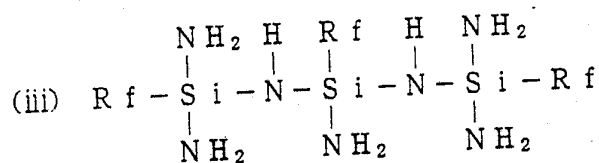


(n = 1 à 5, m = 1 à 10,  $\text{R}_3$  = H, OH, le groupe alkoxy ( $\text{OCH}_3$ , etc.) ou groupe phénoxy ( $\text{OC}_6\text{H}_5$ ))

Formule générale (2) :

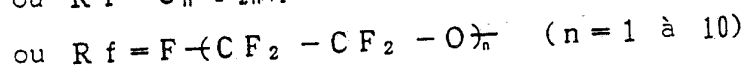
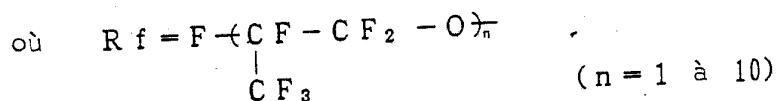


(dimère de (i))



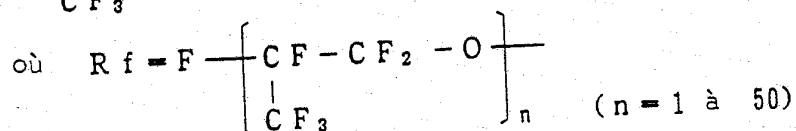
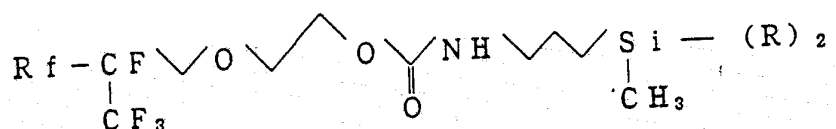
(trimère de (i))

(iv) (oligomère de (i))



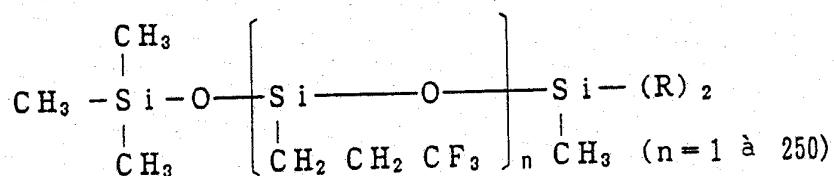
Le fluorosilane comportant la liaison uréthane peut être représenté par la formule (3) :

5 Formule générale (3) :

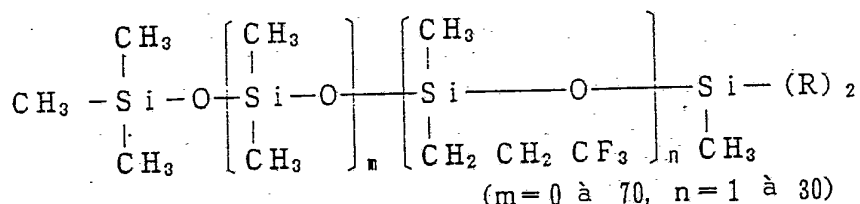


R = atome d'hydrogène, groupe phényle, groupe hydroxy ou groupe alkoxy ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_9$ ).

10 Par ailleurs, le fluorosilane dont la partie silicone est partiellement modifiée par du fluor ou par un fluorure, est représenté par la formule (4) suivante :



ou.



Où R a la même définition que dans la formule (3) ci-dessus.

5 Les composés représentés par les formules générales ci-dessus comprennent non seulement ceux qui ont des chaînes droites, mais aussi ceux qui ont des chaînes ramifiées et les isomères optiques.

Les composés hydrocarbonés fluorés comprennent  
10 des composés du type méthane ou des composés du type éthane. Les composés du type méthane sont des composés tels que le monochlorotrifluorométhane ("Freon-11"), le dichlorodifluorométhane ("Freon-12"), le monochlorodifluorométhane ("Freon-22") ou le trifluorométhane ("Freon-  
15 23") et les composés du type éthane sont des composés tels que le trichlorotrifluoréthane ("Freon-113"), le dichlorotétrafluoréthane ("Freon-114"), le monochloropentafluoréthane ("Freon-115"), le dichlorotrifluoréthane ("Freon-123") ou le tétrafluoréthane ("Freon-134A").

## 20 Second aspect

De préférence, les poudres revêtues pourvues de la première couche de revêtement traitée par cuisson (première couche revêtue et traitée à la chaleur) indiquées en (2-2) et (2-3) sont produites par le procédé de (2-1)  
25 ci-dessus, l'agent d'amorçage est l'acide de Lewis ou la base de Lewis et les poudres inorganiques de base activées sont produites par écrasement (ou broyage). La "couche de revêtement cuite" désigne la couche de revêtement qui résulte de la décomposition thermique de la couche

appliquée sur la poudre inorganique de base sous l'effet du traitement thermique.

Bien que les poudres inorganiques de base activées puissent aussi être produites par chauffage, traitement au plasma, réaction hydrothermique, attaque corrosive avec un acide ou un alcali ou introduction de groupes fonctionnels, on peut les produire avantageusement par broyage en vue d'une production industrielle.

Comme moyen permettant de pourvoir les poudres inorganiques de base de sites actifs destinés au couplage des poudres inorganiques de base avec l'agent hydrofuge et oléofuge, on connaît un procédé qui consiste à coupler un agent de couplage du type silane ou un agent de couplage au titane avec des poudres de base, à hydrolyser le produit résultant et à effectuer la réaction de couplage de l'agent hydrofuge et oléofuge avec le groupe hydroxy terminal de l'agent de couplage. Comme on l'a déjà décrit dans le premier aspect, ce procédé est peu commode et peu rationnel du point de vue industriel, parce qu'il est nécessaire de changer l'agent de traitement de surface pour chacun des différents types de poudres inorganiques de base, ou parce qu'on manque d'agent convenable de couplage pour certaines poudres inorganiques.

On connaît aussi un procédé qui consiste à effectuer l'attaque corrosive de la surface des poudres inorganiques de base en tant que prétraitement d'activation de la surface de ces poudres, un certain nombre de jours étant nécessaire pour que la réaction ait lieu jusqu'à ce que la plage de pH de réaction atteigne la neutralité après la réaction. Ce sont principalement la précipitation et, par conséquent, la décantation qui deviennent extrêmement difficiles à exécuter près du point iso-électrique des poudres inorganiques de base. Ainsi, les problèmes qui surgissent résident dans le fait que la filtration est difficile à exécuter d'un point de vue industriel et que le

rendement est abaissé par suite de la répétition de la décantation.

En outre, l'oxyde de titane hydraté présente des inconvénients en rapport avec la production, l'appareillage et l'instabilité du produit.

Les mêmes considérations que celles qui ont été mentionnées pour le premier aspect ci-dessus s'appliquent au second aspect.

L'agent auxiliaire réactif, lorsqu'il est appliqué et traité thermiquement (c'est-à-dire cuit) sur les couches inorganiques de base en même temps que l'agent hydrofuge et oléofuge, est amené à réagir et se combine avec les poudres de base en activant et en renforçant la liaison de l'agent hydrofuge et oléofuge aux poudres de base, tout en réagissant et en se combinant avec ledit agent pour favoriser sa liaison avec les poudres de base (avec et sans l'intermédiaire de l'agent auxiliaire) et pour combler l'espace entre les particules d'agent hydrofuge et oléofuge liées aux poudres de base afin de rendre la couche de revêtement plus dense et plus compacte par réticulation.

Ces agents auxiliaires peuvent être illustrés par un titanate organique, un alcoolate d'aluminium, un chélate d'aluminium et des oligomères cycliques contenant de l'aluminium.

L'agent d'amorçage est un catalyseur qui agit comme initiateur et promoteur de réaction et qui n'est pas présent ou n'est pas laissé dans la couche de revêtement après cuisson. En particulier, l'agent d'amorçage désigne la substance qui agit sur les groupes fonctionnels terminaux de l'agent hydrofuge et oléofuge et qui les charge avec une polarité positive pour favoriser la réaction avec la surface de la poudre inorganique de base activée, et qui attaque des paires d'électrons isolées d'atomes d'oxygène de l'oxyde de titane, attendu que les



poudres inorganiques de base n'ont pratiquement pas de groupes fonctionnels pour localiser l'emplacement des électrons, afin de rendre plus réactives les poudres inorganiques de base habituellement non réactives. L'agent d'amorçage peut être illustré par des acides de Lewis ou des bases de Lewis.

Le traitement thermique (cuisson) désigne la liaison des constituants de la couche de revêtement, à savoir l'agent hydrofuge et oléofuge, l'agent auxiliaire réactif et les agents huileux, avec les poudres inorganiques de base pour réticuler fortement les constituants de la couche de revêtement liés aux poudres inorganiques de base de manière à produire une structure réticulée complexe. En ce qui concerne la seconde couche de revêtement, le traitement thermique (cuisson) désigne la liaison de chaque constituant de la couche de revêtement avec chaque constituant de la première couche de revêtement ainsi que la réticulation des constituants proprement dits de la seconde couche de revêtement en liaison avec la première couche de revêtement pour former la structure réticulée complexe.

La couche de revêtement traitée thermiquement appliquée aux poudres inorganiques de base a à la fois le caractère hydrofuge et le caractère oléofuge du fait de la présence de l'agent hydrofuge et oléofuge.

Les poudres inorganiques de base activées peuvent être obtenues avantageusement par broyage et, du fait que la surface des poudres de base est activée, les points d'acides et de bases solides sont rendus explicites. En conséquence, le revêtement des poudres inorganiques de base activées avec, individuellement ou conjointement, l'agent hydrofuge et oléofuge et l'agent huileux et avec l'agent auxiliaire réactif sans traitement thermique, est efficace pour accentuer l'interaction entre l'agent hydrofuge et oléofuge et les agents auxiliaires réactifs et

le point actif et les groupes fonctionnels des poudres de base. Ainsi, la couche de revêtement ne subissant pas de traitement thermique adhère correctement aux poudres inorganiques de base. L'agent d'amorçage favorise la  
5 réaction ci-dessus.

Les poudres revêtues produites conformément à la présente invention sont pourvues d'une couche de revêtement cuite (ou mûrie) extrêmement tenace en raison de l'action synergique (a) de la liaison intense entre les  
10 constituants de la couche de revêtement composée de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent auxiliaire réactif avec ou sans agent huileux ; (b) l'interaction entre les constituants de la couche de revêtement et les sites actifs et les groupes fonctionnels des poudres inorganiques de  
15 base ; et (c) la force d'adhésion ou l'adsorption des constituants de la couche de revêtement aux poudres inorganiques de base. L'activation de surface des poudres inorganiques est rendue possible par un broyage effectué par exemple avec un broyeur à billes, notamment un broyeur  
20 à billes fonctionnant à une vitesse de rotation réduite, un broyeur à colonne ou un broyeur agissant par frottement.

Les poudres revêtues de la présente invention présentant le caractère hydrofuge et oléofuge sont pourvues, à leur surface, d'une couche de revêtement  
25 traitée thermiquement qui a été rendue plus dense et plus compacte sous l'effet de la réaction de réticulation de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent huileux et/ou de l'agent auxiliaire réactif lié par réaction aux groupes fonctionnels de surface et aux sites actifs de la surface  
30 des poudres inorganiques de base. L'agent hydrofuge et oléofuge lié par réaction aux sites réactifs de la surface des poudres inorganiques de base n'adhère pas simplement ou n'est pas simplement adsorbé à la surface de la poudre, mais est lié fortement à la surface et en est difficilement  
35 retiré. Ainsi, la couche de revêtement ou la couche déposée

en phase vapeur n'est pas retirée des poudres inorganiques de base sous l'effet d'une force mécanique, d'un choc, d'une force centrifuge ou d'une force de cisaillement. La couche de revêtement ou la couche déposée en phase vapeur  
5 est formée par l'agent hydrofuge et oléofuge afin d'empêcher l'eau, la transpiration ou le sébum de s'introduire dans les poudres inorganiques de base.

La quantité de revêtement d'agent hydrofuge et oléofuge, d'agent huileux, d'agent auxiliaire réactif et  
10 d'agent d'amorçage sur les poudres inorganiques de base activées avant le traitement à la chaleur peut être réglée commodément de manière que l'intrusion indiquée ci-dessus puisse être empêchée après le traitement thermique. Par exemple, dans le cas de l'association formée des poudres  
15 inorganiques de base, de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent d'amorçage, la proportion en poids poudres de base : agent hydrofuge et oléofuge : agent d'amorçage est de 1:(0,004 à 0,50):(0,001 à 0,25), de préférence de 1:(0,1 à 0,47):(0,01 à 0,14) et notamment de 1:(0,15 à 0,30):(0,05  
20 à 0,10). Lorsque l'agent auxiliaire réactif est utilisé en complément, la proportion en poids poudres de base inorganiques:agent hydrofuge et oléofuge:agent d'amorçage:agent auxiliaire réactif est de 1:(0,004 à 0,50):(0,001 à 0,25):(0,01 à 0,3), de préférence de 1:(0,1 à 0,47):(0,01 à 0,14):(0,003 à 0,14) et notamment de  
25 1:(0,15 à 0,30):(0,05 à 0,10):(0,01 à 0,09).

Des proportions en poids inférieures aux valeurs indiquées ci-dessus sont insuffisantes dans de nombreux cas pour empêcher l'intrusion indiquée ci-dessus  
30 de se produire. Bien que la limite supérieure des proportions en poids dépende fondamentalement des groupes fonctionnels de surface des poudres inorganiques de base, des sites actifs de surface et de leur force, le caractère hydrofuge et oléofuge n'est pas amélioré de façon signi-  
35 ficative même lorsque les proportions en poids ci-dessus

sont dépassées, en sorte que les proportions en poids définies ci-dessus sont suffisantes.

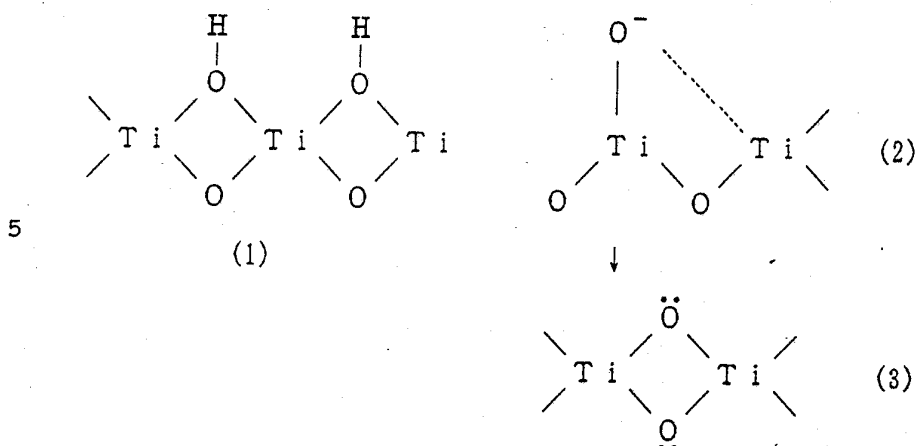
En ce qui concerne l'effet produit par la présence ou l'absence de l'agent auxiliaire réactif, les  
5 poudres de base ne contenant pas l'agent auxiliaire réactif peuvent être maintenues pendant environ six mois dans un état d'immersion dans divers agents huileux ou divers solvants pour cosmétiques, sans subir de détérioration, si bien qu'un caractère hydrofuge et oléofuge  
10 suffisant peut être maintenu. Toutefois, pour que les effets hydrofuge et oléofuge conférés aux poudres puissent durer plus longtemps que la période ci-dessus, les agents auxiliaires réactifs peuvent être utilisés avantageusement. En d'autres termes, on peut former des films plus résis-  
15 tants et plus compacts en utilisant l'agent auxiliaire réactif, et les poudres revêtues résultantes restent stables et ne subissent pas de détérioration lorsqu'on les laisse séjourner pendant une période prolongée dans un système aqueux ou dans divers agents huileux ou divers  
20 solvants.

Les moyens décrits ci-dessus pour l'obtention de poudres de base inorganiques activées dans le procédé de production de la présente invention, y compris le broyage, rendent plus évidents les points d'acides et de bases en  
25 tant que sites actifs de la réaction à la surface des poudres de base, tout en augmentant leur nombre et en rendant plus radicale la surface des poudres de base.

Comme mentionné pour le premier aspect, les sites actifs désignent l'état du surplus ou du déficit en  
30 électrons, comme une ségrégation des électrons, une ionisation ou une radicalisation, les molécules étant excitées à de plus hauts niveaux d'énergie et étant plus aptes à subir des réactions chimiques, y compris la génération de surfaces fraîches de poudres inorganiques de  
35 base, des états de tripo-plasma créant un désordre dans la

structure, ou des radiations électroniques.

Par exemple, on considère que les trois structures (1), (2) et (3) suivantes sont partiellement contenues dans la structure de l'oxyde de titane :



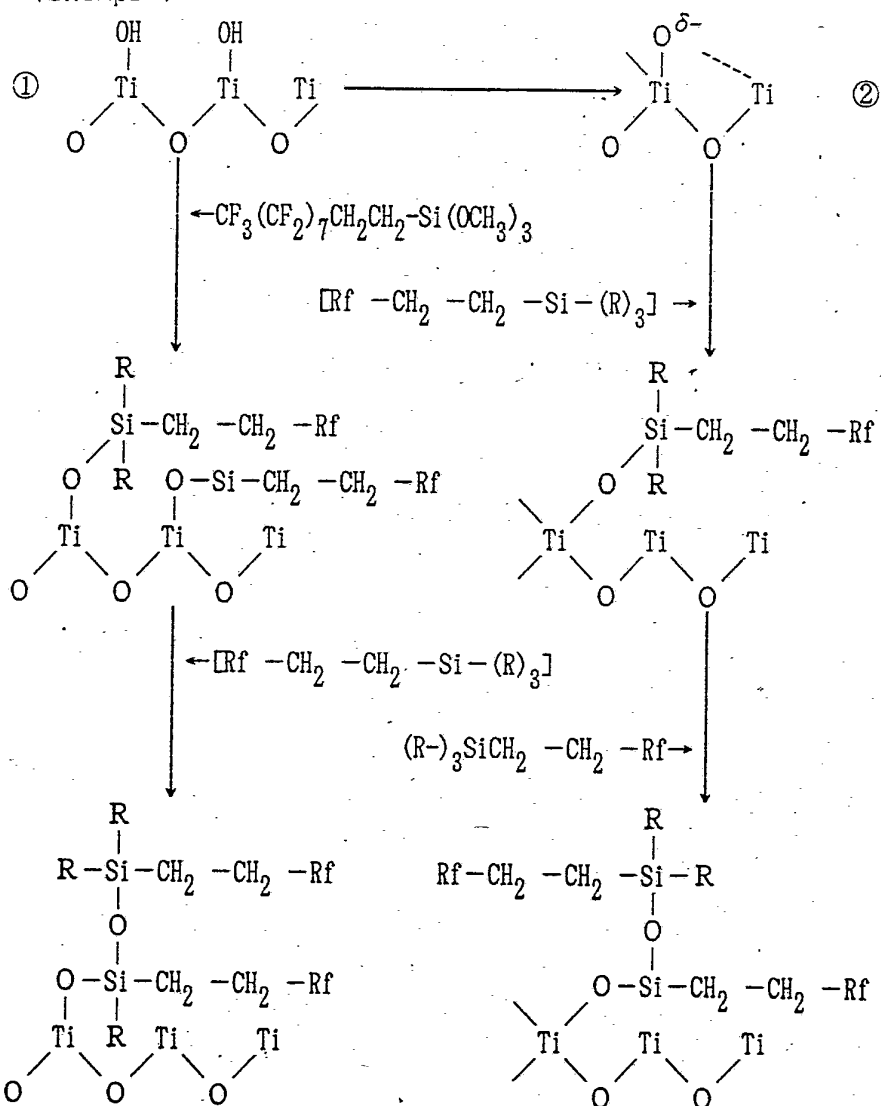
En ce qui concerne le schéma réactionnel et, à titre d'exemple, dans la réaction avec  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  en tant qu'agent hydrofuge et oléofuge de type fluoré, on considère que  $\text{OCH}_3$  dans l'agent hydrofuge et oléofuge de type fluoré réagit avec  $\text{OH}$  en donnant  $\text{CH}_3\text{OH}$  dans (1), la portion  $\text{O}^-$  réagit avec  $\text{OCH}_3$  dans (2), et  $\text{BF}_3$  de l'acide de Lewis attaque en localisant l'emplacement des électrons pour accroître la réactivité à ce niveau avec l'agent hydrofuge et oléofuge de type fluoré, la liaison de covalence étant la principale forme de liaison.

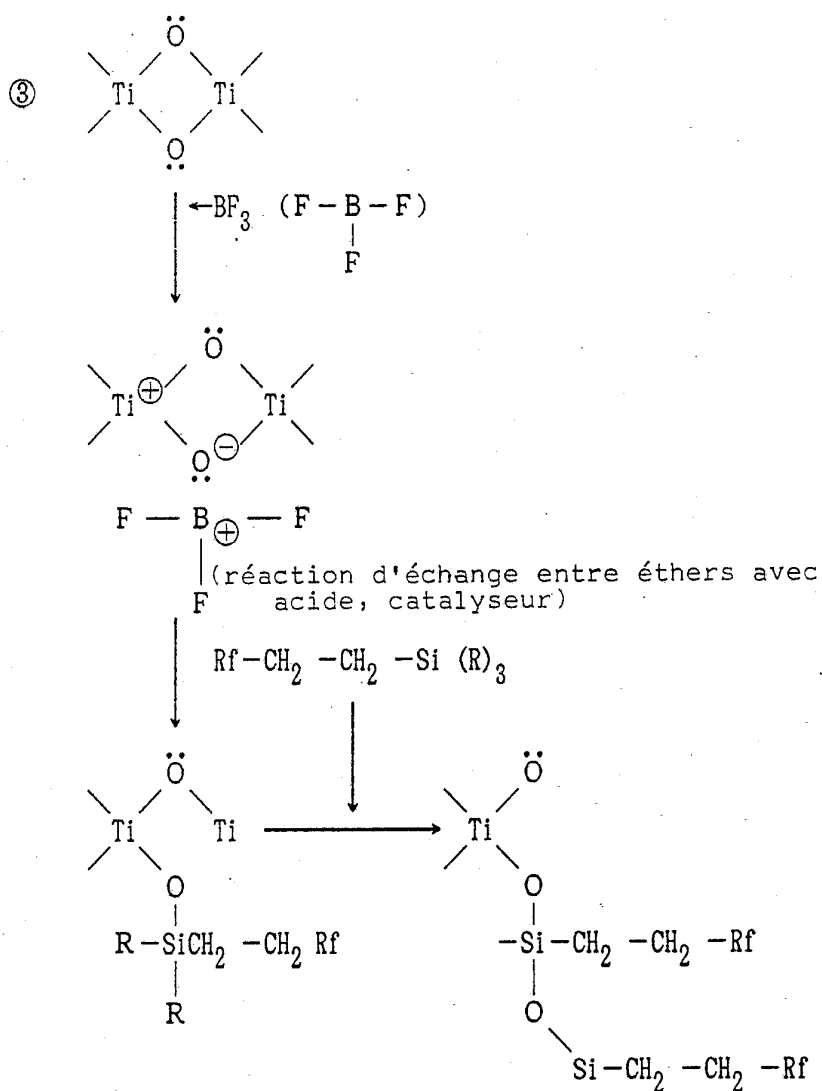
10 15

Dans le cas de la sérécite, la réaction principale est celle qui a lieu entre  $\text{OH}$  de  $\text{K}_{1,0}(\text{H}_3\text{O})_{1,0}\text{Al}_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  et  $\text{OCH}_3$  de l'agent hydrofuge et oléofuge du type fluoré, la localisation des électrons ayant lieu à la surface de la sérécite par suite du broyage avec production de charges électriques.

20

(exemple)





Le point d'acide est tel que défini dans le premier aspect.

Dans le cas de l'agent hydrofuge et oléofuge, on considère que la réaction a lieu entre la surface des poudres inorganiques de base activées, par exemple par broyage, et  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  et entre les groupes fonctionnels de surface et  $\text{OCH}_3$  de  $\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ , et que le traitement thermique entraîne en outre la réaction d'élimination d'alcool entre les  $\text{OCH}_3$  de  $\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$  pour favoriser la réaction entre le réseau parmi les agents hydrofuges et oléofuges à base de fluor, la surface solide (surface de la poudre inorganique de base) et les agents hydrofuges et oléofuges à base de fluor, afin de rendre plus complète la réaction entre le réseau et les poudres inorganiques de base.

Lorsque les agents auxiliaires réactifs sont utilisés en complément, ces agents provoquent une réaction de réticulation entre les agents hydrofuges et oléofuges à base de fluor en plus de la réaction d'élimination d'alcool des groupes  $\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ , pour permettre la formation d'un film plus résistant et plus compact.

Les pigments inorganiques applicables aux poudres inorganiques de base selon le second aspect de la présente invention sont les mêmes que ceux qui sont décrits pour le premier aspect.

Les autres poudres inorganiques ont de préférence des diamètres moyens de particules d'environ 1,0 à 20  $\mu\text{m}$ . L'une quelconque des poudres inorganiques illustrées dans le premier aspect peut être utilisée comme autres poudres inorganiques de base.

Le fluorosilane applicable dans le second aspect est le même que celui qui est représenté par les formules générales (1) - (4) illustrant le premier aspect.

Les titanates organiques de l'agent auxiliaire réactif peuvent comprendre des composés organiques de



titane ou d'aluminium, etc. Les composés organiques de titane comprennent le titanate de tétra-isopropyle (TPT), le titanate de tétra-n-butyle (TBT), le titanate de butyle dimère (DBT), le titanate de tétrastéaryle (TST), le titanate de triéthanolamine (TEAT), l'acétylacétate de titane (TAA), l'éthylacétylacétate de titane (TEAA), le lactate de titane (TLA), le titanate de tétra-octylène-glycol (OGT), le di-n-butoxy-bis-(triéthanolaminate)-titane, le polymère de TBT ( $n = 2$  à  $10$ ) et le polymère de TPT ( $n = 10$ ). Les composés d'aluminium comprennent des alcoolates, des chélates ou un oligomère cyclique d'aluminium. L'alcoolate d'aluminium peut comprendre l'éthylate d'aluminium, l'isopropylate d'aluminium, l'isopropylate de mono-sec.-butoxy-aluminium et le sec.-butylate d'aluminium ; les chélates d'aluminium peuvent comprendre l'acétylacétate d'éthyle-diisopropylate d'aluminium, le tris-(éthylacétylacétate) d'aluminium, un acétylacétate-diisopropylate d'alkyle, le tris-(acétylacétonate) d'aluminium et le triéthylaluminium ; et les oligomères d'aluminium cycliques peuvent comprendre l'isopropylate d'oxyde d'aluminium cyclique.

Les agents d'amorçage peuvent comprendre des acides de Lewis tels que le trifluorure de bore ou ses complexes (complexes d'éther éthylique du trifluorure de bore), le trifluorure d'azote, le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc ou le chlorure de fer (I), des bases de Lewis telles que le bromure de tétra-n-butyl-ammonium, et des alkoxydes ou alcoolates obtenus en remplaçant par des éléments métalliques (Na, K, Ca, Al, etc.) l'hydrogène du groupe OH de l'alcool (méthanol, éthanol, etc.), par exemple le méthylate de sodium, etc.

Comme agents huileux, on peut utiliser les agents huileux généralement applicables à des cosmétiques comme matières de départ qui ne sont pas hydrophiles et qui sont hydrofuges, et ces matières peuvent comprendre divers

hydrocarbures, des acides gras supérieurs, des huiles et des graisses, des alcools supérieurs et des cires, par exemple le squalane, la paraffine liquide, la vaseline, la cire microcristalline, l'ozokérite, la cérésine, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide isostéarique, l'alcool cétylique, l'alcool oléylique, le myristate de 2-octyldodécyle, la gomme-ester 2-octyldodécylique, l'aviétate de 2-octyldodécyle, l'oléate de 2-octyldodécyle, le myristate d'isopropyle, le triglycéride de l'acide isostéarique, le triglycéride d'acides gras d'huile de noix de coco, l'huile d'olive, l'huile d'avocat, la cire d'abeilles, le myristate de myristyle, l'huile de transestérification entre huile d'olive et huile de ricin, l'huile de vison ou la lanoline.

En ce qui concerne le prétraitement, les poudres inorganiques de base sont de préférence lavées successivement avec de l'alcool isopropylique (appelé IPA ci-après), de l'acétone et de l'eau et elles sont séchées de manière à éliminer les impuretés ou l'eau déposée à la surface de la poudre inorganique de base. La température de chauffage pour l'activation des poudres inorganiques de base dans le cas d'un chauffage à la pression normale se situe de préférence dans l'intervalle de 80 à 1000°C selon la stabilité structurale des poudres inorganiques de base.

Les points suivants sont remarquables dans le cadre de l'invention :

(i) la composition de l'agent hydrofuge et oléofuge avec ou sans agent auxiliaire réactif constituant la couche de revêtement avant le traitement thermique est choisie de manière qu'elle se situe dans un intervalle nécessaire pour revêtir complètement les poudres inorganiques de base constituant le noyau, après le traitement thermique. La plage de composition en dessous de la plage spécifiée ci-dessus est insuffisante pour donner des résultats satisfaisants, tandis qu'une plage au-dessus de

la plage spécifiée ci-dessus n'apporte aucune autre amélioration, et il est donc sans intérêt d'utiliser une telle quantité.

(ii) Il n'est pas souhaitable de conduire le traitement thermique de l'agent hydrofuge et oléofuge seul, c'est-à-dire sans l'agent d'amorçage, sur les poudres inorganiques de base activées, attendu que l'agent hydrofuge et oléofuge est fortement lié aux poudres inorganiques de base, mais qu'un grand nombre de particules de la composition hydrofuge et oléofuge reste non associé aux poudres de base, en sorte que la densité du film interposé entre les particules d'agent hydrofuge et oléofuge, c'est-à-dire la densité de la couche traitée thermiquement, est extrêmement faible, ou bien les particules de l'agent hydrofuge et oléofuge restent pratiquement non combinées ; par conséquent, le mouillage se poursuit avec le temps. Toutefois, en faisant intervenir l'agent d'amorçage tel qu'un acide ou une base de Lewis dans la réaction entre les surfaces des poudres inorganiques de base et l'agent hydrofuge et oléofuge, la réaction (réaction de liaison) évolue plus aisément, tandis que la réaction entre les particules et l'agent hydrofuge et oléofuge est accélérée. Lorsqu'un traitement thermique est effectué sans activation et sans utilisation d'agent d'amorçage, l'état indiqué ci-dessus empire et les poudres de base ainsi traitées ne participent pas à la protection contre une inégalité du fini de maquillage.

(iii) Lorsque l'agent hydrofuge et oléofuge et l'agent auxiliaire réactif avec ou sans agent huileux comme constituants des couches de revêtement sont sensiblement appliqués sur les poudres inorganiques de base non activées, c'est-à-dire sans traitement à la chaleur ou lorsque l'humidité existe dans les poudres de base en quantité supérieure à la quantité nécessaire, de telle sorte que l'agent auxiliaire réactif, lorsqu'il est

utilisé, subit une hydrolyse sans participer à la réaction de réticulation, et lorsque le traitement thermique n'a pas lieu, les poudres inorganiques de base et les constituants de la couche de revêtement restent pratiquement non associés sans exercer aucune influence avantageuse sur la durabilité de l'effet cosmétique.

(iv) Lorsque les poudres inorganiques de base ne sont pas activées, comme mentionné en (ii) ou (iii) ci-dessus, la couche de revêtement avant le traitement thermique est simplement amenée à adhérer aux surfaces des poudres de base ou est simplement adsorbée par ces surfaces, tandis qu'il n'y a pas d'interaction entre les poudres inorganiques de base et les constituants de la couche de revêtement, et il en résulte que ces constituants peuvent être aisément libérés des surfaces des poudres inorganiques de base sous l'effet d'une force mécanique, de la force centrifuge, d'une force de cisaillement ou d'un choc, en sorte que le produit désiré n'est pas formé.

(v) La température du traitement à la chaleur est fondamentalement une température inférieure au point d'ébullition de l'agent hydrofuge et oléofuge (au stade précédant le traitement thermique) et à laquelle l'agent hydrofuge et oléofuge n'est pas décomposé, volatilisé ou détérioré. Lorsque l'agent auxiliaire réactif est utilisé, c'est avantageusement à une température à laquelle la réaction de cet agent et celle de l'agent hydrofuge et oléofuge à base de fluor ont lieu aisément. La température de traitement thermique se situe habituellement dans l'intervalle de 80°C à 200°C. La durée du traitement thermique, c'est-à-dire le temps nécessaire à l'accomplissement des réactions complètes entre les constituants eux-mêmes avant le traitement thermique et entre les poudres de base et les constituants, est ordinairement de 1,5 à 48 heures. Un traitement thermique plus long que cet intervalle de temps est inutile pour l'accomplissement des

réactions, tandis qu'un traitement plus court que l'intervalle de temps est inefficace pour que le film de revêtement acquière la résistance escomptée et pour que les effets cosmétiques soient atteints.

5 La quantité de poudres revêtues selon l'invention dans les cosmétiques de maquillage peut aller de 1,0 à 40,0 % en poids pour le type en émulsion, de 0,5 à 30 % en poids pour le type en gel à l'huile, de 15 à 90 % en poids pour le type comprimé et de 10 à 90 % en poids pour le type  
10 non comprimé. Les poudres revêtues peuvent être utilisées directement ou en une quantité de 100 % en poids comme cosmétiques de maquillage pour des poudres pour le visage, des ombres en poudre pour les paupières ou des poudres de toilette.

15 Pour la production des poudres revêtues de la présente invention, on utilise avantageusement les procédés suivants.

#### Premier procédé

L'étape de prétraitement pour les poudres  
20 inorganiques de base, c'est-à-dire l'étape de lavage successif des poudres inorganiques de base avec de l'IPA, de l'acétone et de l'eau déminéralisée et de séchage du produit lavé, n'est pas indispensable pour l'invention et elle est effectuée de préférence. Les poudres inorganiques  
25 de base qui ont ou non subi ce prétraitement sont mélangées en une solution constituée d'un solvant organique dans lequel l'agent hydrofuge et oléofuge et l'agent d'amorçage sont dissous, le mélange résultant est agité, soumis à un broyage et à un traitement à la chaleur après élimination  
30 du solvant organique et, le cas échéant, la masse résultante est lavée avec un solvant organique, séchée et pulvérisée pour produire les poudres revêtues désirées.

#### Second procédé

Les poudres inorganiques de base, de préférence  
35 prétraitées de la manière décrite ci-dessus, sont incor-

porées dans un solvant organique contenant l'agent hydrofuge et oléofuge, l'agent d'amorçage et l'agent réactif auxiliaire, le mélange est agité, soumis à un broyage, traité à la chaleur après élimination du solvant  
5 organique par distillation, le résidu est repris, lavé éventuellement avec un solvant organique, séché et pulvérisé en donnant les poudres revêtues désirées.

Les solvants organiques utilisés dans les étapes ci-dessus comprennent le xylène, le toluène, le  
10 benzène, le n-hexane, le butanol, l'alcool isopropylique, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, l'éther de pétrole, le chloroforme, le "Freon 112", le "Freon 113" et le "Freon 12".

Un exemple de procédé de production des poudres  
15 revêtues selon le second aspect de la présente invention est décrit en détail ci-dessous. Dans ce qui suit, les parties mentionnées sont des parties en poids, sauf spécification contraire.

#### Premier procédé

20 On mélange 100 parties d'une ou plusieurs des catégories de poudres de base inorganiques (de préférence lavées à l'IPA, à la cétone et à l'eau et séchées par un pré-traitement, le même dans ce qui suit) dans une solution dans laquelle 100 à 800 parties du solvant organique, 0,4 à  
25 50 parties de l'agent hydrofuge et oléofuge et 0,1 à 20 parties de l'agent d'amorçage ont été préalablement dissous, le mélange est malaxé, agité et soumis à un broyage à une température ne dépassant pas 110°C pendant 1 à 48 heures et le solvant organique est chassé par  
30 distillation (opération facultativement suivie d'un séchage). L'agent hydrofuge et oléofuge et l'agent d'amorçage sont appliqués sur ces poudres de base constituant les noyaux. Le traitement thermique est ensuite effectué à 80-200°C pendant 1,5 à 48 heures (l'agent d'amorçage disparaît  
35 simultanément) et le produit traité à la chaleur est

ensuite refroidi, ou bien la température est ensuite ramenée à la température ambiante en vue de la production des poudres revêtues désirées. Le cas échéant, l'étape de lavage avec le solvant organique peut être effectuée après  
5 le traitement à la chaleur pour éliminer le résidu éventuel de l'agent d'amorçage, et le produit résultant peut ensuite être séché en donnant les poudres revêtues.

#### Second procédé

On mélange 100 parties d'une ou deux ou plus de  
10 deux catégories des poudres de base inorganiques dans une solution dans laquelle 100 à 800 parties du solvant organique, 0,4 à 50 parties de l'agent hydrofuge et oléofuge, 0,1 à 20 parties de l'agent d'amorçage et 1 à 30 parties de l'agent auxiliaire réactif ont été préalablement  
15 dissoutes, on malaxe, on agite et on broie à une température ne dépassant pas 110°C pendant 1 à 48 heures et on chasse le solvant organique par distillation (en séchant ensuite facultativement). L'agent hydrofuge et oléofuge et l'agent auxiliaire réactif sont appliqués conjointement  
20 avec l'agent d'amorçage sur ces poudres de base servant de noyaux. Un traitement à la chaleur est ensuite effectué à 80 - 200°C pendant 1,5 à 48 heures avec élimination simultanée de l'agent d'amorçage. Le produit traité à la chaleur est ensuite refroidi ou bien la température est  
25 ensuite ramenée à la température ambiante, pour produire les poudres revêtues désirées. Le cas échéant, l'étape de lavage avec le solvant organique peut ensuite être effectuée après le traitement à la chaleur pour éliminer le résidu éventuel d'agent d'amorçage, et le produit résultant  
30 peut ensuite être séché pour produire les poudres revêtues.

Dans les poudres revêtues ci-dessus, la matière de départ qui manifeste un plus grand pouvoir hydrofuge et oléofuge et, le cas échéant, l'agent auxiliaire réactif sont réunis en un film étroitement lié aux poudres de base  
35 sous l'effet de l'interaction produite par l'opération de

broyage des poudres inorganiques de base et par le traitement thermique, en sorte que les poudres de base ne sont pas affectées directement par l'huile ou l'humidité. De même, la résistance du film est accrue par le traitement  
5 thermique, en sorte que les poudres peuvent résister de façon satisfaisante aux forces d'écrasement ou de broyage, tandis qu'aucune modification n'est produite quant à la propriété de mouillage des poudres des pigments, et il en résulte qu'une inégalité ou qu'un séchage du fini du  
10 maquillage peut être totalement évité.

D'après les résultats de l'analyse thermogravimétrique, de l'analyse thermogravimétrique différentielle, de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse de l'humidité produite par chauffage, on peut  
15 conclure que, puisque le point de décomposition thermique indiqué par le pic exothermique des poudres revêtues se trouve à une température beaucoup plus haute que le point d'ébullition de l'agent hydrofuge et oléofuge et du fait qu'il n'y a pas de pic d'absorption endothermique au  
20 voisinage du point d'ébullition par suite de la faible adhérence ou de la faible liaison, les poudres revêtues manifestent une liaison chimique intense.

De même, comme décrit ci-dessus, le processus d'attaque chimique avec un acide ou avec un alcali est  
25 inutile pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention et par conséquent, une économie importante peut être réalisée sur le temps de production du fait de l'élimination du processus de décantation. Bien qu'il soit connu d'effectuer un chauffage pour activer les poudres, par exemple par  
30 immersion directe des poudres de base chauffées dans un solvant organique contenant l'agent hydrofuge et oléofuge, ce procédé n'est pas nécessairement avantageux pour une application industrielle à cause des sommes considérables qui doivent être investies dans l'appareillage industriel.  
35 Un broyage est très avantageux pour une application



industrielle parce que les poudres inorganiques de base peuvent être activées à la température et à la pression normales par l'utilisation de machines et d'appareils de type bien connu.

- 5 Il suffit que la couche traitée thermiquement qui revêt les poudres inorganiques de base recouvre complètement la périphérie externe desdites poudres en contact intime et étroit avec leurs surfaces, tandis qu'il n'est pas nécessaire que la couche de revêtement recouvre  
10 les poudres inorganiques de base sous une épaisseur uniforme.

Les exemples suivants illustrent des formes de réalisation appréciées de la présente invention.

#### Exemples

15 Exemple 1 - 1

Poudre de fond de teint

- On ajoute 175 parties d'IPA à 50 parties de séricite et on agite le mélange résultant pendant 60 minutes, on le lave avec 85 parties d'acétone et 175  
20 parties d'eau déminéralisée et on le sèche à 50°C pendant 4 jours. On charge 50 parties de la séricite ainsi pré-traitée dans un tube en verre au quartz de 30 mm de diamètre, que l'on installe ensuite dans un four électrique tubulaire pouvant être ouvert. A mesure que la température  
25 dans le four atteint 500°C, on fait arriver dans le tube de verre au quartz du 1,2,2-trichloro-1,1,2-trifluoréthane gazeux ("Freon 113") à un débit de 3,0 litres/minute pour conduire la réaction de contact pendant une durée de 7 minutes. L'arrivée du gaz est ensuite arrêtée et le contenu  
30 du four est refroidi à la température ambiante et déchargé, en donnant les poudres revêtues Ia de la présente invention.

- En utilisant de l'oxyde de titane à la place de la séricite, on met le procédé en oeuvre de la manière  
35 décrite ci-dessus à la différence qu'on effectue la

réaction de contact pendant 30 minutes à une température de 450°C dans le four pour produire les poudres revêtues Ib de la présente invention.

La composition A suivante :

5	(A)	poudres revêtues Ia	53 parties
		poudres revêtues Ib	10 parties
		talc	15 parties
10		silicate de magnésium sphérique	4 parties
		stéarate de magnésium	2 parties
		oxyde rouge de fer	4 parties
15	a été préparée et agitée pendant une minute dans un mélangeur Henschel puis pulvérisée dans un pulvérisateur. Le produit pulvérisé a été transféré dans le mélangeur Henschel dans lequel la composition B suivante avait été chargée :		

20	(B)	squalane	7,8 parties
		2-éthylhexanoate de cétyle	4 parties
		parfum	0,2 partie
	Le mélange a été malaxé et agité pendant 10 minutes, déchargé, homogénéisé à l'aide d'un cribleur soufflant et il a été chargé dans un récipient pour fond de teint en poudre.		
25			

#### Exemple 1 - 2

Fard à paupières en poudre

On charge 40 parties d'oxyde de titane, 30 parties de mica blanc, 4 parties d'oxyde rouge de fer et 4 parties de silice en particules sphériques dans 300 parties d'IPA et on lave le produit résultant avec 200 parties d'acétone, on le lave trois fois avec 400 parties d'eau déminéralisée et on le sèche à 40°C pendant trois jours. On charge 30 parties des poudres séchées ainsi produites dans

un tube de verre au quartz de 30 mm de diamètre qu'on dispose ensuite dans un four électrique tubulaire pouvant être ouvert. A mesure que la température dans le four atteint 430°C, on introduit dans le tube de verre du "Freon 113" gazeux contenant 2% de perfluoralkylsilazane (8 atomes de fluor) à un débit de 6,1 litres/minute en mélange avec de l'azote gazeux à un débit de 4,2 litres/minute, pour conduire une réaction de contact pendant 40 minutes. On arrête ensuite l'arrivée de gaz et on laisse refroidir le mélange réactionnel à la température ambiante et on le décharge pour produire les poudres revêtues II de la présente invention.

On mélange la composition A suivante :

(A)	poudres revêtues II	87 parties
15	talc revêtu d'oxyde de titane	4 parties

pendant une minute dans un mélangeur Henschel et on la pulvérise dans un pulvérisateur. Le produit pulvérisé est transféré dans un mélangeur Henschel et additionné de la composition B suivante :

20	(B)	diméthylpolysiloxane	4,8 parties
		alcool isostéarylique	2,0 parties
		squalane	2,0 parties
		parfum	0,2 partie

Le mélange résultant est agité pendant encore 8 minutes, déchargé, homogénéisé dans un pulvérisateur et conditionné comme produit dans un récipient.

#### Exemples 1 -3

##### Fond de teint

On mélange 50 parties d'oxyde de titane, 30 parties d'oxyde rouge de fer et 20 parties de talc et on sèche le mélange à 50°C pendant 4 jours. On charge 50 parties des poudres ainsi séchées dans un tube en verre au quartz de 30 mm de diamètre qu'on installe ensuite dans un four électrique tubulaire pouvant être ouvert. A mesure que la température dans le four atteint 500°C, on fait

arriver un perfluoralkylsilane ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) sous forme de vapeur à  $180^\circ\text{C}$  à un débit de 4,2 l/min en même temps que de l'hélium gazeux à un débit de 4,2 l/min pour conduire une réaction de contact pendant 1,5 heure. On arrête ensuite l'arrivée de gaz et on laisse refroidir le mélange réactionnel à la température ambiante et on le décharge pour obtenir les poudres revêtues III de la présente invention.

La composition A suivante :

10	(A)	poudres revêtues III	20 parties
		acide stéarique	1,0 partie
		cétanol	2,0 parties
		squalane	8,0 parties
		oléate d'octyldodécyle	3,0 parties
15		lanoline	3,0 parties
		surfactant	5,0 parties
		parahydroxybenzoate de butyle	0,1 partie
20		parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 partie

et la composition B suivante :

	(B)	propylène-glycol	2,0 parties
25		glycérine	4,0 parties
		épaississant	1,5 partie
		eau déminéralisée	49,4 parties

30 sont dissoutes séparément et les solutions sont maintenues à  $80^\circ\text{C}$ . La composition B est ajoutée graduellement à la composition A et le mélange résultant est agité convenablement et émulsionné. Lorsque la mise en émulsion est terminée, on ajoute la composition C suivante :

35	(C)	parfum	1,0 partie
----	-----	--------	------------

au mélange réactionnel et on agite le produit résultant à  $80^\circ\text{C}$  pendant 3 minutes, on le refroidit à  $40^\circ\text{C}$  avec de l'eau, on le décharge et on le conditionne dans un

réceptient pour former un produit.

#### Essais comparatifs

Les poudres revêtues produites par le procédé de la présente invention et la composition cosmétique classique ont été comparées sur la base de l'évaluation qualitative des propriétés hydrofuges et oléofuges.

#### Echantillons

- (a) poudres revêtues Ia de l'exemple 1 - 1 de la présente invention
- 10 (b) poudres revêtues Ib de l'exemple 1 - 1 de la présente invention
- (c) poudres revêtues II de l'exemplé 1 - 2 de la présente invention
- (d) poudres revêtues III de l'exemple 1 - 3 de la présente invention
- 15 (e) poudres cosmétiques traitées en surface avec une résine de base fluorée conformément au brevet japonais Kokoku N° 61-48803/1986
- (f) poudres cosmétiques traitées avec un agent hydrofuge et oléofuge contenant du fluor conformément au brevet japonais Kokoku N° 61-55481/1986
- 20 (g) mélange de sérécite et de 1,2,2-trichloro-1,2,2-trifluoréthane.

#### 25 Méthode expérimentale

On pèse 5 g de divers agents huileux (squalane, acide oléique, alcool isostéarylique et 2-éthylhexanoate de cétyle) et de l'eau déminéralisée dans un tube à essai dans lequel des échantillons de 0,1 g ont été introduits et on agite le mélange 100 fois par secousses à la température ambiante, on le laisse reposer pendant 2 jours, on le secoue de nouveau 100 fois et on le laisse de nouveau reposer à la température ambiante pendant 2 jours en vue de l'évaluation.

Dans la préparation des échantillons (a) à (d), les produits obtenus dans les exemples 1-1 à 1-3 sont déchargés et des échantillons de 20 g de chaque produit sont dispersés dans 200 g de xylène, la dispersion est  
 5 agitée pendant 30 minutes au moyen d'un agitateur magnétique, déchargée, filtrée, séchée pendant 24 heures dans un appareil de séchage maintenu à 50°C, le produit est déchargé et il est pulvérisé en donnant des échantillons.

Les résultats des essais sont reproduits sur le  
 10 tableau 1.

TABLEAU 1

	Eau	squalane	acide oléique	alcool stéarylique	2-éthyl- hexanoate de cétyle
(a)	A	A	A	A	A
(b)	A	A	A	A	A
(c)	A	A	A	A	A
(d)	A	A	A	A	A
(e)	C	X	X	X	X
(f)	C	X	X	X	X
(g)	X	X	X	X	X

A ... Les poudres sont accumulées en totalité à l'interface gaz-liquide et le solvant reste transparent.

15 B ... Les poudres sont accumulées à l'interface gaz-liquide, mais sont partiellement précipitées au fond du tube à essai ; le solvant reste transparent.

C ... Seule une très faible portion des poudres reste à l'interface gaz-liquide, tandis que la majeure  
 20 partie des poudres est précipitée au fond du tube à essai et les poudres sont partiellement dispersées dans le solvant.

x ... Les poudres sont précipitées en totalité ou en majeure partie et elles sont largement dispersées

dans le solvant.

D'après l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermogravimétrique différentielle, l'analyse thermique différentielle et l'analyse de l'eau produite par chauffage, on peut conclure que le produit manifeste une forte liaison chimique. Les raisons en sont les suivantes :

(a) le point de décomposition thermique de la couche de revêtement à la surface de la poudre se trouve à une température bien plus haute que le point d'ébullition de l'agent hydrofuge et oléofuge proprement dit,

(b) il n'y a pas le pic endothermique que l'on observe habituellement au voisinage du point d'ébullition de l'agent hydrofuge et oléofuge à cause de la faible liaison de cet agent avec les poudres de base inorganiques,

et

(c) lorsqu'on les agite plusieurs fois par secousses dans le système aqueux ou dans divers agents huileux, les poudres revêtues de la présente invention s'accumulent à l'interface gaz-liquide sans être détériorées au cours du temps.

Dans les brevets japonais Kokoku N° 61-48803/1986 et 61-55481/1986 précités, le procédé de traitement de surface est appliqué avec une activité de surface relativement faible à des groupes hydroxy limités dans les argiles minérales présentes dans les poudres inorganiques de base qui ne sont pas amenées à l'état activé. En revanche, l'oxyde de titane et le mica contenant du titane sont pratiquement dépourvus de groupes hydroxy et ne contiennent tout au plus que des traces de groupes hydroxy, et sont donc généralement instables et dépourvus d'activité de surface. En se fondant sur cette observation, la Demanderesse a effectué des essais de contrôle reprenant les exemples des publications précitées. Ces essais ont révélé que les produits n'avaient pratiquement pas de caractère hydrofuge et restaient totalement inopérants en

ce qui concerne le caractère oléofuge.

En outre, conformément aux exemples des brevets japonais N° 61-48803/1986 et 61-55481/1986 précités, la Demanderesse a conduit des essais de contrôle similaires dans lesquels des poudres préalablement traitées ont été traitées en surface, puis lavées avec des solvants organiques tels que le xylène, le toluène, le chloroforme, l'hexane, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et le "Freon 113". Il est apparu que, attendu que le revêtement de surface était pratiquement éliminé et n'était que légèrement hydrofuge sans être oléofuge, ce revêtement adhérerait simplement ou n'était que partiellement adsorbé et pouvait donc être aisément retiré pendant l'opération de pulvérisation. Il a aussi été confirmé par la présente invention que lorsque les poudres révélées dans ces publications antérieures sont appliquées à des cosmétiques de maquillage pressés, elles font preuve d'inégalité et présentent un séchage du fini du maquillage tout en étant dépourvues d'une bonne adhérence au toucher.

20 Exemple 2 - 1

(Second aspect) Fond de teint en poudre

On charge 350 parties d'IPA dans 100 parties de séricite en particules d'un diamètre moyen de 5,9  $\mu\text{m}$  et on agite la masse résultante pendant 60 minutes, on la lave avec 170 parties d'acétone et 350 parties d'eau déminéralisée et on la sèche à 50°C pendant 4 heures. La séricite ainsi séchée est chargée dans une solution contenant, préalablement dissoutes dans 530 parties de méthyléthylcétone : 15 parties de perfluoralkylsilane ( $n = 7$ ), 1,2 partie de tris-(acétylacétonate) d'aluminium, 0,1 partie de bromure de tétra-n-butylammonium et 5,0 parties de complexe d'éther éthylique du trifluorure de bore. Le mélange résultant est broyé dans un broyeur à billes pendant 17 heures et la méthyléthylcétone est chassée par distillation, l'opération étant suivie d'un séchage. Le



produit séché résultant est traité à la chaleur (cuisson) dans une chambre de maturation à 150°C pendant 10 heures, mélangé sous agitation avec 1 litre de méthyléthylcétone et séché à 50°C pour former des poudres revêtues Ia' ayant le

5 caractère hydrofuge et oléofuge (séricite hydrofuge et oléofuge). Dans le cas d'oxyde de titane en particules d'un diamètre moyen de 0,32  $\mu\text{m}$ , de l'oxyde de titane hydrofuge et oléofuge sous forme de poudres revêtues Ib' (produit par le procédé de la présente invention) a été obtenu selon un

10 mode opératoire analogue à celui qui a été décrit dans ce qui précède, avec utilisation de 1,3 partie d'acétylacétate d'alkyle-diisopropylate d'aluminium comme agent auxiliaire réactif.

	Fond de teint en poudre	
15	La composition A suivante :	
(A)	séricite hydrofuge et oléofuge (Ia')	54 parties
	titane hydrofuge et oléofuge (Ib')	10 parties
20	talc (diamètre moyen des particules 9,0 $\mu\text{m}$ )	13 parties
	silicate de calcium en particules sphériques (diamètre moyen de 4,8 $\mu\text{m}$ )	4 parties
25	oxyde rouge de fer (diamètre moyen des particules 0,21 $\mu\text{m}$ )	4 parties

a été mélangée dans un mélangeur Henschel pendant 1 minute et pulvérisée dans un pulvérisateur. Le produit pulvérisé a

30 été transféré dans un mélangeur Henschel et la composition B suivante y a été ajoutée :

(B)	paraffine liquide	7,8 parties
	myristate de 2-éthylodécyle	5 parties
	parfum	0,2 partie
35	et le mélange résultant a été malaxé et agité pendant 10 minutes, déchargé, homogénéisé dans un cribleur	

soufflant et chargé comme produit dans un récipient pour fond de teint en poudre.

Exemple 2 - 2

Ombre en poudre pour paupières

5                    On charge 10 parties d'oxyde de titane  
(diamètre moyen des particules : 0,38  $\mu\text{m}$ , 70 parties de  
mica blanc (diamètre moyen des particules : 13,8  $\mu\text{m}$ ),  
5 parties d'oxyde rouge de fer (diamètre moyen des  
particules : 0,21  $\mu\text{m}$ ) et 15 parties de silice en particules  
10 sphériques (diamètre moyen des particules : 5,3  $\mu\text{m}$ ) dans  
300 parties d'IPA, on agite pendant 20 minutes, on lave  
avec 200 parties de cétone, on lave encore trois fois avec  
400 parties d'eau déminéralisée et on sèche à 40°C pendant  
cinq jours.

15                    Les poudres séchées ainsi produites sont  
chargées dans un mélange contenant 200 parties de "Freon  
113", 450 parties de solution à 2% de perfluoralkylsilazane  
dans du "Freon 113" et 8,3 parties de trifluorure d'azote,  
on malaxe, on agite et on broie dans un broyeur à billes  
20 pendant 24 heures, et on chasse le "Freon" par distillation  
puis on sèche. Les poudres ainsi traitées sont traitées à  
chaud (cuisson) à 130°C pendant 24 heures dans une chambre  
de maturation pour produire les poudres hydrofuges et  
oléofuges revêtues II'.

25                    Ombre en poudre pour paupières

La composition A suivante :

(A)	poudres revêtues II'	86 parties
30	mica revêtu de titane (diamètre moyen des particules 5,5 $\mu\text{m}$ )	5 parties

est malaxée dans un mélangeur Henschel pendant une minute  
et pulvérisée dans un pulvérisateur. Le produit pulvérisé  
est ensuite transféré dans un mélangeur Henschel, et il est  
35 additionné de la composition B suivante :

(B)	diméthylpolysiloxane	4,5 parties
	paraffine liquide	4,0 parties
	parfum	0,5 partie

et la masse résultante est malaxée et agitée pendant 8 minutes, déchargée, homogénéisée dans un pulvérisateur et conditionnée comme produit dans un récipient.

Exemple 2 - 3

Fond de teint

La composition A suivante :

10	(A)	poudres revêtues II' de l'exemple (2 - 2)	20,0 parties
		acide stéarique	1,0 partie
		cétanol	2,0 parties
		triisostéarate de diglycérol	3,0 parties
15		lanoline	1,0 partie
		squalane	10,0 parties
		surfactant	5,0 parties
		parahydroxybenzoate de butyle	0,1 partie
		BHT	0,1 partie

20 et la composition B suivante :

(B)	glycérine	6,0 parties
	épaississant	1,5 partie
	eau déminéralisée	49,3 parties

sont dissoutes séparément et les solutions sont maintenues à 80°C. La composition B est ajoutée graduellement à la composition A et le mélange résultant est agité jusqu'à consistance homogène pour la mise en émulsion. Lorsque la mise en émulsion est terminée, le mélange est additionné d'une composition C :

30	(C)	parfum	1,0 partie
----	-----	--------	------------

et le mélange résultant est agité à 80°C pendant 3 minutes, refroidi à 40°C avec de l'eau, déchargé et conditionné comme produit dans un récipient.

Exemple 2 - 4

5

"Pancake"

On charge 50 parties de séricite (diamètre moyen des particules 2,8  $\mu\text{m}$ ), 10 parties de silicate de magnésium en particules sphériques (diamètre moyen 5,6  $\mu\text{m}$ ), 15 parties d'oxyde de titane (diamètre moyen des particules 0,21  $\mu\text{m}$ ), 10 parties de terre de diatomées (diamètre moyen des particules 10,1  $\mu\text{m}$ ), 5 parties d'oxyde rouge de fer (diamètre moyen des particules 0,21  $\mu\text{m}$ ) et 4 parties de talc (diamètre moyen des particules 1,3  $\mu\text{m}$ ) dans 350 parties de IPA, on agite pendant 40 minutes, on lave avec 15 250 parties d'acétone, on lave encore avec 400 parties d'eau déminéralisée et on sèche à 50°C pendant trois jours. Les poudres séchées sont ensuite chargées dans une solution contenant 100 parties de perfluoralkylsilazane dissous à 2% dans du "Freon", 2 parties de perfluoralkylsilazane (n = 20 4), 200 parties de "Freon", 6,5 parties de complexe d'éther éthylique de trifluorure de bore et 40 parties d'isopropylate de titane et on broie le mélange pendant 15 heures dans un broyeur à billes. Après avoir chassé le "Freon" par distillation, on sèche le produit obtenu dans le broyeur à 25 billes. Ensuite, on le traite à la chaleur à 110°C pendant cinq heures dans une chambre de maturation et on le décharge, ce qui donne des poudres hydrofuges et oléofuges IV.

La composition A suivante :

30	(A)	poudres revêtues de l'exemple (2 - 1)	20 parties
		poudres revêtues de l'exemple (2 - 2)	23 parties
35		poudres revêtues de l'exemple (2 - 4)	40 parties

est chargée dans un mélangeur Henschel et additionnée de la composition B suivante :

(B)	squalane	5 parties
	lanoline	3 parties
5	diméthylpolysiloxane	4 parties

sous agitation. Après avoir continué d'agiter pendant 2 minutes, on ajoute au mélange la composition C suivante :

(C)	1,3-butylène-glycol	3 parties
	parahydroxybenzoate d'éthyle	0,2 partie
10	parfum	0,5 partie

on agite le produit résultant pendant 2 minutes, on le décharge et on le conditionne au moyen d'un cribleur soufflant dans un récipient.

#### Exemple 2 - 5

15 On ajoute 400 parties d'IPA à 100 parties de sérécite (diamètre moyen des particules  $5,9 \mu\text{m}$ ) et on agite le mélange résultant pendant 60 minutes, on le lave avec 350 parties d'eau déminéralisée et on le sèche à  $60^\circ\text{C}$  pendant 4 jours. La sérécite ainsi séchée est ensuite  
 20 chargée dans une solution contenant 530 parties de toluène, 15 parties de perfluoralkylsilane ( $n = 7$ ), 1,3 partie d'acétylacétate d'alkyle-diisopropylate d'aluminium et 7,5 parties de complexe d'éther éthylique et de trifluorure de bore et on broie le produit résultant pendant 20 heures  
 25 dans un broyeur à billes. Après avoir chassé le toluène par distillation, on sèche le produit résultant, on le traite à la chaleur à  $150^\circ\text{C}$  pendant 10 heures en utilisant une chambre de maturation, on le décharge, on l'agite encore avec 1 litre de toluène et on le sèche à  $50^\circ\text{C}$  pour obtenir  
 30 une première couche de revêtement traitée à la chaleur présentant le caractère hydrofuge et oléofuge.

D'autre part, après avoir dissous 5 parties de perfluoralkylsilane ( $n = 3$ ), 5 parties d'acide oléique, 5,0 parties de bromure de tétra-n-butylammonium et  
 35 1,0 partie d'acétylacétate d'éthyle-diisopropylate

d'aluminium dans 500 parties d'IPA, on ajoute 100 parties de poudres de séricite portant sur leurs surfaces la première couche de revêtement traitée à la chaleur décrite ci-dessus et on broie le mélange dans un broyeur à billes pendant 12 heures, on le décharge et on le sèche après avoir chassé l'IPA par distillation. Le produit séché est ensuite traité à la chaleur à 130°C pendant 10 heures, déchargé, incorporé dans 1 litre d'IPA, agité et séché à 50°C pour former des poudres V revêtues de deux couches.

10 Exemple 2 - 6

On ajoute 10 parties d'oxyde de titane, 70 parties de mica blanc, 5 parties d'oxyde rouge de fer et 15 parties de silice en particules sphériques, chacun de ces composants ayant des diamètres moyens de particules semblables à ceux qui sont indiqués dans l'exemple 2 - 2, à 300 parties d'IPA, on agite pendant 20 minutes, on lave avec 200 parties d'acétone, on lave encore trois fois avec 400 parties d'eau déminéralisée et on sèche à 40°C pendant 5 jours.

20 Par ailleurs, les poudres ainsi séchées et mélangées sont chargées dans une solution contenant 200 parties de "Freon 113", 450 parties de solution à 2 % de perfluoralkylsilazane dans du "Freon", 8,3 parties de trifluorure d'azote et 1,5 partie de tris-(acétylacétonate) d'aluminium et on agite la masse résultante et on la broie dans un broyeur à billes pendant 24 heures. Après avoir chassé le "Freon" par distillation, on sèche le produit broyé dans le broyeur à billes et on le traite thermiquement dans une chambre de maturation à 130°C pendant 24 heures, ce qui donne des poudres revêtues portant sur leurs surfaces une première couche de revêtement traitée thermiquement, ayant des propriétés hydrofuges et oléofuges.

35 On charge 100 parties des poudres ainsi revêtues dans une solution contenant 530 parties de

méthyléthylcétone, 10 parties de perfluoralkylsilane (n = 7), 5 parties de trifluorure de bore et 5 parties d'acide isostéarique et on broie le mélange résultant pendant 24 heures dans un broyeur à billes. Après avoir  
5 chassé la méthyléthylcétone par distillation, on sèche le produit broyé dans le broyeur à billes, on le traite thermiquement dans une chambre de maturation à 150°C pendant 15 heures, on le décharge, on l'incorpore sous agitation dans 1 litre de méthyléthylcétone et on sèche à  
10 50°C, ce qui donne des poudres VI revêtues de deux couches portant la seconde couche de revêtement traitée thermiquement, hydrofuge et oléofuge, sur la première couche de revêtement traitée thermiquement mentionnée ci-dessus.

Dans les exemples (2 - 1) à (2 - 6) ci-dessus,  
15 on suppose que le matériau de chacun des échantillons de poudres de base inorganiques présente après broyage les diamètres moyens des particules suivants :

séricite (diamètre moyen des particules,  
5,9  $\mu\text{m}$ )  $\rightarrow$  5,3  $\mu\text{m}$   
20 talc (diamètre moyen des particules,  
9,0  $\mu\text{m}$ )  $\rightarrow$  7,9  $\mu\text{m}$   
terre de diatomées (diamètre moyen des  
particules, 10,1  $\mu\text{m}$ )  $\rightarrow$  8,9  $\mu\text{m}$   
séricite (diamètre moyen des particules,  
25 2,8  $\mu\text{m}$ )  $\rightarrow$  2,6  $\mu\text{m}$ .

Les diamètres moyens des particules d'oxyde de titane, d'oxyde rouge de fer, de silice sphérique, de silicate de magnésium sphérique et de talc (1,3  $\mu\text{m}$ ) sont considérés comme restant pratiquement inchangés après  
30 broyage.

#### Essais comparatifs

Les poudres revêtues produites par le procédé du second aspect de l'invention ont été comparées aux compositions cosmétiques classiques, sur la base de  
35 l'évaluation qualitative de leurs propriétés hydrofuges et

oléofuges.

Echantillons

- (a) poudres revêtues Ia' de l'exemple 2 - 1 de la présente invention
- 5 (b) poudres revêtues Ib' de l'exemple 2 - 1 de la présente invention
- (c) poudres revêtues II' de l'exemple 2 - 2 de la présente invention
- (d) poudres revêtues IV de l'exemple 2 - 4 de la présente invention
- 10 (e) poudres revêtues V de l'exemple 2 - 5 de la présente invention
- (f) poudres revêtues VI de l'exemple 2 - 6 de la présente invention
- 15 (g) poudres cosmétiques traitées en surface avec une résine de base fluorée conformément au brevet japonais Kokoku N° 61-48803/1986 précité
- (h) poudres cosmétiques traitées avec un agent hydrofuge et oléofuge fluoré conforme au brevet japonais Kokoku N° 61-55481/1986 précité
- 20 (i) mélange de séricite et de 1,2,2-trichloro-1,2,2-trifluoréthane.

Modes expérimentaux

5 g d'eau déminéralisée et 5 g de divers agents

25 huileux (squalane, acide oléique, alcool isostéarylique et 2-éthylhexanoate de cétyle et huile de Jojoba) ont été pesés dans des tubes à essai de 20 ml munis d'un bouchon, dans lesquels 0,1 g des échantillons avait été introduit, et le mélange a été agité 100 fois par secousses à la

30 température ambiante, laissé au repos pendant 2 jours, agité de nouveau 100 fois par secousses et laissé au repos à la température ambiante pendant 2 jours, l'évaluation étant effectuée ensuite.

Dans la préparation des échantillons (a) à (f),

35 les produits obtenus dans les exemples 2 - 1 à 2 - 6 ont



été prélevés et 20 g de chacun des produits ont été dispersés dans 200 g de xylène, la dispersion a été agitée pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique, déchargée, filtrée, séchée pendant 24 heures dans un  
5 appareil de séchage maintenu à 50°C, déchargée et pulvérisée en donnant des échantillons.

Les résultats des essais sont reproduits dans le tableau 2.

TABLEAU 2

	eau	squalane	acide oléique	alcool iso-stéarylique	2-éthylhexanoate de cétyle	huile de Jojoba
(a)	A	A	A	A	A	A
(b)	A	A	A	A	A	A
(c)	A	A	A	A	A	A
(d)	A	A	A	A	A	A
(e)	A	A	A	A	A	A
(f)	A	A	A	A	A	A
(g)	C	x	x	x	x	x
(h)	C	x	x	x	x	x
(i)	x	x	x	x	x	x

10

A, B, C, X : même définition que pour le tableau 1.

L'existence de la forte liaison chimique entre la couche de revêtement à la surface de la poudre et les  
15 poudres inorganiques de base peut être prouvée par les essais mentionnés dans le premier aspect.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées  
20 sans sortir de son cadre.

REVENDECATIONS

1. Poudre à revêtement hydrofuge et oléofuge, caractérisée en ce qu'elle comprend une couche de revêtement, formée par déposition à la vapeur, d'un agent hydrofuge et oléofuge à la surface d'une poudre inorganique de base, qui est liée par réaction à un site actif se trouvant à la surface de ladite poudre inorganique de base.

2. Poudre revêtue suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport en poids de la poudre inorganique de base à l'agent hydrofuge et oléofuge va de 1:0,005 à 1:0,50.

3. Poudre revêtue suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent hydrofuge et oléofuge est choisi dans le groupe comprenant le fluorosilane, le fluorosilazane et un hydrocarbure fluoré.

4. Poudre revêtue suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le site actif à la surface de la poudre inorganique de base est un site acide solide, un site basique solide ou les deux.

5. Poudre revêtue suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de revêtement est une couche résultant de la décomposition thermique de l'agent hydrofuge et oléofuge.

6. Poudre revêtue suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le rapport en poids de la poudre inorganique de base à l'agent hydrofuge et oléofuge va de 1:0,08 à 1:0,45.

7. Poudre revêtue suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le rapport en poids de la poudre inorganique de base à l'agent hydrofuge et oléofuge va de 1:0,11 à 1:0,40.

8. Procédé de production d'une poudre à revêtement hydrofuge et oléofuge, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de contact d'une poudre inorganique de base avec un agent gazeux hydrofuge et oléofuge avec

chauffage pour former la couche de revêtement par déposition en phase vapeur de l'agent hydrofuge et oléofuge à la surface de ladite poudre de base, la couche de revêtement étant liée au site actif de la surface de ladite poudre de base.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le chauffage est effectué à une température assez haute pour tout au moins activer ladite poudre inorganique de base.

10. Procédé suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'agent hydrofuge et oléofuge est choisi dans le groupe comprenant le fluorosilane, le fluorosilazane et des hydrocarbures fluorés.

11. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent hydrofuge et oléofuge est gazéifié à une température inférieure à sa température de décomposition et est mis en contact avec la poudre inorganique de base à une température à laquelle des sites actifs sont créés.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la température de contact va de 300 à 600°C pour l'oxyde de titane, de 250 à 650°C pour un aluminosilicate et de 300 à 700°C pour le silicate de magnésium.

13. Procédé de production d'une poudre revêtue, caractérisé en ce qu'il consiste :

à revêtir une poudre inorganique de base activée, individuellement ou conjointement, d'un agent hydrofuge et oléofuge et d'un agent huileux, d'un agent auxiliaire réactif et d'un agent d'amorçage et

à former une couche de revêtement à la surface de ladite poudre de base par un traitement à la chaleur, la couche de revêtement formée par traitement à la chaleur étant constituée, individuellement ou conjointement, de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent huileux et

dudit agent auxiliaire réactif.

14. Procédé de production d'une poudre revêtue, caractérisé en ce qu'il consiste :

à prendre une poudre inorganique de base  
5 activée ayant à sa surface une première couche de revêtement formée par traitement thermique, comprenant, individuellement ou conjointement, un agent hydrofuge et oléofuge et un agent huileux et un agent réactif auxiliaire, et

10 à former une seconde couche de revêtement par traitement thermique à la surface d'une première couche de revêtement formée par traitement thermique, la seconde couche de revêtement étant constituée, individuellement ou conjointement, de l'agent hydrofuge et oléofuge et de  
15 l'agent huileux et dudit agent auxiliaire réactif, pour produire une structure multicouche, la première couche étant formée, individuellement ou conjointement, de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent huileux et de l'agent réactif auxiliaire, sous réserve que la seconde couche  
20 renferme l'agent hydrofuge et oléofuge lorsque la première couche est dépourvue de cet agent.

15. Procédé de production d'une poudre revêtue suivant la revendication 14, caractérisé en ce que la poudre revêtue portant ladite première couche de revêtement  
25 formée par cuisson est produite par un procédé qui consiste :

à revêtir une poudre de base inorganique activée, individuellement ou conjointement, d'un agent hydrofuge et oléofuge et d'un agent huileux, d'un agent  
30 auxiliaire réactif et d'un agent d'amorçage, et

à former une couche de revêtement cuite par un traitement thermique.

16. Procédé de production d'une couche revêtue, caractérisé en ce qu'il consiste

35 à prendre une poudre inorganique de base

activée portant à sa surface une première couche de revêtement produite par traitement thermique constituée, individuellement ou conjointement, d'un agent hydrofuge et oléofuge et d'un agent huileux, d'un agent réactif  
5 auxiliaire et d'un agent d'amorçage et

à former une seconde couche de revêtement cuite par traitement thermique à la surface d'une première couche de revêtement formée par traitement thermique, ladite seconde couche de revêtement traitée thermiquement étant  
10 formée, individuellement ou conjointement, de l'agent hydrofuge et oléofuge et de l'agent huileux pour constituer une structure multicouche.

17. Procédé de production d'une poudre revêtue suivant la revendication 16, caractérisé en ce que la  
15 poudre revêtue pourvue de la première couche de revêtement formée par cuisson est produite par un procédé qui consiste :

à revêtir une poudre inorganique de base activée, individuellement ou conjointement, d'un agent  
20 hydrofuge et oléofuge et d'un agent huileux, d'un agent réactif auxiliaire et d'un agent d'amorçage et

à former une couche de revêtement cuite par un traitement thermique.

18. Procédé de production d'une couche revêtue  
25 suivant l'une quelconque des revendications 13, 15 et 17, caractérisé en ce que la poudre inorganique de base activée est produite par broyage.

19. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13, 15 et 17, caractérisé en ce que la  
30 poudre inorganique de base activée est produite par chauffage d'une poudre inorganique de base à 80-1000°C.

20. Procédé de production d'une couche revêtue suivant l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé en ce que l'agent d'amorçage est choisi dans le  
35 groupe comprenant un acide de Lewis, une base de Lewis et

un alcoolate.

21. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que l'agent hydrofuge et oléofuge est choisi dans le groupe comprenant  
5 un fluorosilane, un fluorosilazane et un hydrocarbure fluoré.

22. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le traitement thermique de formation de la couche cuite de revêtement est  
10 conduit à une température choisie de manière à décomposer au moins l'agent hydrofuge et oléofuge.

23. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le traitement thermique est conduit à une température allant de 80 à  
15 200°C.

24. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que l'agent réactif auxiliaire est choisi entre les composés organiques de titane ou d'aluminium.

20 25. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que le composé de titane est choisi dans le groupe comprenant des titanates d'alcools, d'acides gras, d'amines et d'acétates et leurs polymères.

25 26. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que le composé d'aluminium est choisi dans le groupe comprenant des alcoolates d'aluminium, des chélates d'aluminium et des oligomères cycliques d'aluminium.

27. Procédé suivant la revendication 20,  
30 caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi dans le groupe comprenant des fluorures de bore, leurs complexes, le fluorure d'azote, des chlorures d'aluminium, de zinc ou de fer.

28. Procédé suivant la revendication 20,  
35 caractérisé en ce que la base de Lewis est le bromure de

tétra-n-butylammonium.

29. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le rapport en poids de poudre inorganique de base, d'agent hydrofuge et oléofuge et d'agent d'amorçage est de 1 : (0,004-0,50) : (0,001 - 0,25).

30. Procédé suivant la revendication 29, caractérisé en ce que la proportion en poids poudre inorganique de base : agent hydrofuge et oléofuge : agent d'amorçage est de 1 : (0,1 - 0,47) : (0,01 - 0,14).

31. Procédé suivant la revendication 30, caractérisé en ce que la proportion en poids poudre inorganique de base : agent hydrofuge et oléofuge : agent d'amorçage est de 1 : (0,15 - 0,30) : (0,05 - 0,10).

32. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que la proportion en poids poudre inorganique de base : agent hydrofuge et oléofuge : agent d'amorçage : agent réactif auxiliaire est de 1 : (0,004 - 0,50) : (0,001 - 0,25) : (0,001 - 0,3).

33. Procédé suivant la revendication 32, caractérisé en ce que la proportion en poids poudre inorganique de base : agent hydrofuge et oléofuge : agent d'amorçage : agent réactif auxiliaire est de 1 : (0,1-0,47) : (0,01 - 0,14) : (0,003 - 0,14).

34. Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que la proportion en poids poudre inorganique de base : agent hydrofuge et oléofuge : agent d'amorçage : agent réactif auxiliaire est de 1 : (0,15-0,30) : (0,05 - 0,10) : (0,01 - 0,09).

35. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que l'agent huileux est une substance huileuse hydrofuge qui est généralement applicable en cosmétologie et qui est choisie dans le groupe comprenant des hydrocarbures, des acides gras supérieurs, des graisses et des huiles, des alcools

supérieurs, des cires, etc.

36. Poudre revêtue hydrofuge et oléofuge suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3; caractérisée en ce que la poudre inorganique de base est  
5 une poudre à usage cosmétique.

37. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que la poudre inorganique de base est une poudre à usage cosmétique.

38. Produit destiné à être utilisé en cosmétologie, obtenu par un procédé suivant l'une quelconque  
10 des revendications 8, 13 à 17, 29 et 32.

39. Cosmétiques de maquillage, caractérisés en ce qu'ils comprennent la poudre à revêtement hydrofuge et oléofuge suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5.

40. Cosmétiques pour le maquillage, caractérisés en ce qu'ils comprennent la poudre à revêtement hydrofuge et oléofuge qui est le produit du procédé suivant  
15 l'une quelconque des revendications 13 à 17, 29 et 32.



