



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 2 369 022 A1**

(12)

## **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**28.09.2011 Bulletin 2011/39**

(51) Int Cl.:  
**C22C 5/00 (2006.01)**  
**B22F 3/02 (2006.01)**  
**C09C 1/62 (2006.01)**

**B22F 1/00 (2006.01)**  
**B22F 9/16 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **11157346.5**

(22) Date de dépôt: **08.03.2011**

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Etats d'extension désignés:  
**BA ME**

(30) Priorité: **11.03.2010 CH 3432010**

(71) Demandeur: **Neolia SAS  
34296 Montpellier (FR)**

(72) Inventeur: **Bechelany, Mikhael  
3007 Bern (CH)**

(74) Mandataire: **P&TS  
Patents & Technology Surveys SA  
Av. J.-J. Rousseau 4  
P.O. Box 2848  
2001 Neuchâtel (CH)**

(54) **Matériau précieux massif coloré constitué par l'assemblage de nanoparticules de métaux nobles**

(57) Matériau massif de métal noble de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules, les nanoparticules contenant un métal noble et étant revêtues d'une couche diélectrique, caractérisé en ce que les nanoparticules sont mises en forme de sorte à obtenir un compact non consolidé, le compact est fritté pour obtenir un matériau de métal noble coloré, et que le matériau de métal noble coloré comprend au moins 50% en poids du métal noble, la couleur étant déterminée par la compo-

sition et l'environnement chimique, la forme et la taille des nanoparticules. Le matériau précieux peut être avantageusement utilisé pour fabriquer tout ou partie de pièces ou composants pour des applications dans le domaine du luxe ou de la cosmétique, tel que l'horlogerie, la bijouterie, la joaillerie, la maroquinerie ou les instruments d'écriture, ou encore dans le domaine dentaire, médical ou biomédical.

**Description****Domaine technique**

**[0001]** La présente invention concerne un matériau précieux massif coloré dans la masse et de couleur ajustable.

**Etat de la technique**

**[0002]** Les métaux précieux tels que l'or, l'argent ou un de leurs alliages sont largement utilisés dans la fabrication de produit de luxe tel que les produits horlogers, bijoux ou instruments d'écriture. Les métaux précieux peuvent être utilisés sous la forme d'une couche décorative mince ou épaisse mais également sous la forme massive.

**[0003]** L'utilisation de tels métaux précieux permet d'obtenir des produits dans une certaine gamme de couleurs. Par exemple, dans le cas de l'or, on peut utiliser l'or « jaune » 18 carats, ainsi que les ors communément appelés en orfèvrerie "or blanc" (alliages d'or et de nickel), "or rouge" (alliages d'or et de cuivre), "or vert" (alliages d'or et d'argent), "or gris" (alliages d'or et de fer), "or violet" (alliages d'or et d'aluminium) "or jaune", ou "rose" (alliages d'or, d'argent et de cuivre), etc. La palette de couleurs obtenues par ces différents alliages reste cependant limitée essentiellement à des nuances sur la couleur originale de l'or.

**[0004]** Il est impossible d'obtenir une gamme étendue de couleurs et coloris par l'utilisation de métaux précieux ou d'alliages de métaux précieux. En particulier il est difficile, sinon impossible, d'obtenir jusqu'à présent certaines gammes ou variétés de couleurs telles que le rouge qui soient franches, vives et stables dans le temps.

**[0005]** Le recouvrement de la pièce de métal ou d'alliage précieux avec un revêtement afin d'ajouter une coloration de surface n'est pas satisfaisant puisque la couche colorée risque de partir à l'usure et la pièce se décolorer partiellement ou complètement avec le temps.

**[0006]** L'utilisation de nanoparticules métallique pour la coloration est connue dans le cas de la coloration des verres et des céramiques. Par exemple, dans EP1887052, des céramiques ont été pigmentées avec des nanoparticules enrobées, notamment des nanoparticules revêtues de silice, ont été utilisé pour fabriquer un matériau céramique pigmenté dans la masse, par exemple de couleur rouge saturé.

**[0007]** Cependant, aucune des méthodes connues ne permet de colorer dans la masse afin d'obtenir des métaux ou alliages de métaux précieux dans ces tons de couleurs.

**Bref résumé de l'invention**

**[0008]** Un but de la présente invention est de proposer un matériau exempt des limitations des connues.

**[0009]** L'objet de l'invention vise précisément à sur-

monter ces handicaps, en proposant un matériau de métal noble de couleur ajustable coloré dans la masse et pouvant être utilisé avantageusement dans des domaines relatifs à l'industrie du luxe comme par exemple l'horlogerie, la joaillerie et les instruments d'écriture, mais également dans des domaines où les aspects esthétiques ont leur importance tels que la cosmétique, le dentaire, le médical, ou le biomédical.

**[0010]** Selon l'invention, ces buts sont atteints notamment au moyen d'un matériau massif de métal noble de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules, les nanoparticules contenant un métal noble et étant revêtues d'une couche diélectrique, caractérisé en ce que les nanoparticules sont mises en forme de sorte à obtenir un compact non consolidé, le compact est fritté pour obtenir un matériau de métal noble coloré, et que le matériau de métal noble coloré comprend au moins 50% en poids du métal noble, la couleur étant déterminée par la composition et l'environnement chimique, la forme et la taille des nanoparticules.

**[0011]** Selon un mode de réalisation, le métal noble est de l'or ou un alliage d'or à au moins 12 carats.

**[0012]** Selon un autre mode de réalisation, le métal noble est un métal de la classe 10 ou 11 du tableau périodique.

**[0013]** Encore selon un autre mode de réalisation, la couche diélectrique est une couche d'oxyde ou de polymère.

**[0014]** L'invention comporte également un procédé de fabrication du matériau de métal noble massif, comprenant :

la mise en forme de l'assemblage de nanoparticules pour produire un compact de métal noble comportant les nanoparticules et ayant une géométrie définie; et

le frittage dudit compact; caractérisé en ce que

le frittage est réalisé à l'aide d'une source de rayonnement ayant une longueur d'onde absorbée préférentiellement par la couche diélectrique de sorte à ne pas altérer la coloration desdites particules et de former un matériau précieux coloré dans la masse et de couleur ajustable.

**[0015]** Selon un mode de réalisation, la source de rayonnement peut être un rayonnement micro-onde, le rayonnement micro-onde pouvant avoir une longueur d'onde comprise entre 900 et 1000 MHz mais préféralement une longueur d'onde de 2.45 GHz.

**[0016]** Selon un autre mode de réalisation, la source de rayonnement peut être assistée par une source de chauffage thermique.

**[0017]** Selon un autre mode de réalisation, le frittage est réalisé simultanément avec le compactage par une méthode de hot pressing, de frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) ou par frittage laser.

**[0018]** La solution proposée présente notamment

l'avantage par rapport à l'art antérieur d'offrir une plus grande palette de couleurs pour des pièces réalisées dans un métal noble ou alliage de métaux nobles.

Exemple(s) de mode de réalisation de l'invention

**[0019]** Dans un mode de réalisation, les nanoparticules sont fabriquées dans un métal de la classe 11 du tableau périodique, tel que l'or et l'argent, ou encore dans un métal de la classe 10 du tableau périodique, tel que le palladium ou le platine. Les nanoparticules peuvent également être fabriquées à partir d'alliages de l'un ou plusieurs de ces métaux, par exemple, l'or 12 carats (titrant 50%) jusqu'à 18 carats (titrant 75%), ainsi que les ors communément appelés en orfèvrerie « or blanc » (alliages d'or et de nickel), « or rouge » (alliages d'or et de cuivre), « or vert » (alliages d'or et d'argent), « or gris » (alliages d'or et de fer), « or violet » (alliages d'or et d'aluminium) « or jaune », ou "rose" (alliages d'or, d'argent et de cuivre), etc.

**[0020]** Par soucis de clarté, on parlera de « métal noble » pour désigner indifféremment un métal des classes 10 et 11 du tableau périodique proprement dit, ou d'un alliage formé d'au moins l'un de ces métaux.

**[0021]** La nanoparticule peut être un métal noble massif ou sous la forme d'un noyau, par exemple constitué d'un métal commun ou d'un minéral, revêtu d'une couche de métal noble.

**[0022]** Les nanoparticules formées d'un métal noble, et plus particulièrement les nanoparticules formées d'un métal de la classe 11 du tableau périodique qui ont un électron libre sur leur couche électronique la plus externe, peuvent induire des effets de résonnance plasmon de surface qui absorbe fortement la lumière à certaines longueurs d'onde dans le spectre visible, créant des couleurs, notamment des couleurs entre le bleu et le rouge. Les couleurs générées peuvent être ajustées dans la gamme spectrale mentionnée selon la taille, la géométrie (sphérique, cylindrique et pyramidale), la composition et l'environnement chimique des nanoparticules considérées.

**[0023]** Les nanoparticules de métal noble sont revêtues d'une couche diélectrique. Cette couche diélectrique permet, entre autres, de protéger la nanoparticule de métal noble, en particulier lors des traitements de mise en forme et/ou de frittage que l'on verra plus bas, et d'obtenir une coloration spécifique à l'état solide. La couche diélectrique est susceptible d'influencer la longueur d'onde de la bande de résonance de plasmon et donc de la couleur perçue. La couche diélectrique peut également influencer les propriétés physiques (mécanique, thermique, électrique et magnétique) de la nanoparticule métallique revêtue de la couche. Dans la littérature, on parle communément de « cœur » ou « noyau » pour décrire la nanoparticule métallique, et de « coquille » pour décrire la couche diélectrique.

**[0024]** Dans un mode de réalisation, les nanoparticules de métal noble sont revêtues d'une couche mono-

phasique inorganique, telle qu'une couche d'oxyde. Préféablement, la couche inorganique est une couche d'un oxyde tel que la silice, la zircone ou l'alumine ou leurs dérivés.

**[0025]** Les nanoparticules de métal noble de taille et de géométrie contrôlées (sphères, cubes, bâtonnets, etc.) peuvent être synthétisées par réduction d'un précurseur métallique en solution pour produire de fines particules colloïdales du métal noble. La couche d'oxyde est réalisée, par exemple, par addition d'une source de Si ou Al à une suspension de colloïdes dans un solvant préférentiellement aqueux ou alcoolique (notamment méthanol, éthanol, propanol, ou isopropanol) et en présence d'un agent de minéralisation, d'hydrolyse et ou de catalyse comme par exemple l'ammoniaque. Dans le cas de la fabrication d'une couche de silice, la source de Si est un alkylorthosilicate dont la transformation en présence d'eau ajoutée dans le mélange réactionnel va produire de la silice qui se dépose sur les nanoparticules de métal (processus sol-gel). On obtient ainsi des nanoparticules de métal colorées revêtues d'une couche de la silice amorphe. La couche d'oxyde peut également être réalisée à l'aide d'un oxyde de Ti ou Zr ou encore un mélange d'au moins deux de ces oxydes.

**[0026]** Les nanoparticules de métal noble synthétisées peuvent avoir des dimensions comprises entre 1 nm et 200 nm, mais préféablement entre 5 nm et 50 nm. L'épaisseur de la couche d'oxyde n'est pas critique dans la mesure où celle-ci est suffisante. Il semble qu'une valeur de 2 nm soit un minimum et 100 nm soit un maximum pratique qu'on n'atteindra évidemment que pour des diamètres de nanoparticules, de l'ordre de 100 nm à 200 nm. Cette épaisseur a relativement peu d'effet sur la couleur, contrairement à la taille des nanoparticules elles-mêmes.

**[0027]** D'autres méthodes de synthèse des nanoparticules de métal noble permettant de contrôler la taille et la géométrie des nanoparticules peuvent être utilisées. Par exemple, les nanoparticules de métal noble peuvent également être synthétisées à l'aide d'une méthode dite organométallique reposant sur la décomposition d'un complexe métallique utilisé comme source d'atomes, sous l'action d'un gaz réactif (CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), en présence d'un agent stabilisant tel qu'un polymère ou un ligand. Cette voie peut également être appliquée à la synthèse de nanoparticules sur un support inorganique poreux (silice, alumine, mésoporeux organisés, etc.) ou sur un substrat de silicium de taille et de géométrie donnée (sphère, cube, bâtonnet, disque, etc.).

**[0028]** Dans un autre mode de réalisation, les nanoparticules de métal noble sont revêtues d'une couche consistant en un composé organique. De préférence, le composé organique est un composé macromoléculaire, tel qu'un polymère, par exemple, un polyélectrolyte permettant notamment la dispersion des nanoparticules en phase aqueuse.

**[0029]** La couche organique peut être revêtue *in situ*, pendant la synthèse des nanoparticules, ou *ex situ*, après

la synthèse des nanoparticules. Plus particulièrement, la couche organique peut être revêtue sur la nanoparticule de métal noble par la méthode dite de « grafting from », qui consiste à synthétiser la chaîne de polymère monomère par monomère à partir d'un amorceur greffé en surface. Le polymère ainsi formé a une architecture et une taille parfaitement contrôlées. Plus particulièrement, un initiateur peut être greffé à la surface de la nanoparticule, et une macromolécule peut être générée à partir de cet initiateur en utilisant une technique de polymérisation radicalaire contrôlée ou de polymérisation radicale par transfert d'atome.

**[0030]** Dans une autre variante du mode de réalisation, une méthode de « grafting on ») peut être utilisée où la couche organique est revêtue sur la nanoparticule métallique par dispersion des nanoparticules dans une solution de matériau organique. La nature du matériau organique peut être ajustée en fonction des propriétés d'utilisation envisagées pour la pièce et/ou des procédés de mise en forme utilisés (voir ci-dessous). Par exemple, le matériau organique peut être un polymère thermoplastique ou thermodurcissable ou encore apte à une réticulation photochimique. La couche organique peut être liée par des liaisons fortes (covalentes) à la surface de la nanoparticule, avec ou sans couche d'oxyde, ou liée par des interactions faibles (électrostatiques, Van der Waals).

**[0031]** Dans un autre mode de réalisation, les nanoparticules sont revêtues d'une multicouche comprenant, par exemple, la couche d'oxyde revêtue sur la particule métallique, et la couche organique, revêtue sur la couche d'oxyde.

**[0032]** Alternativement, la multicouche peut être formée de plusieurs couches, chacune des couches ayant, par exemple, une composition chimique et/ou une structure cristallographique différente des autres couches.

**[0033]** Dans un mode de réalisation, les nanoparticules de métal noble revêtues sont mises en forme de sorte à obtenir un compact non consolidé. Par mise en forme on entend tout procédé industriel de mise en forme similaire aux procédés utilisés pour la mise en forme de pièces polymères (plasturgie), céramiques ou métalliques. Par exemple, la mise en forme peut être réalisée par une méthode de compactage à froid de coulage, de moulage par injection, de coulée en ruban. Des méthodes de compactage à froid telles que le pressage, le pressage par injection ou par extrusion, ou le prototypage sont également possibles. Lors de la mise en forme, les nanoparticules revêtues peuvent être dans un mélange solide ou dans une solution liquide, par exemple, une préparation de barbotine ou suspension des nanoparticules revêtues. Le procédé de mise en forme permet de produire un compact dans une géométrie souhaitée telle qu'une pièce massive, par exemple, une pastille, un revêtement, des fibres, ou encore des poudres.

**[0034]** La mise en forme du compact peut être facilitée par des additifs tels que des liants et/ou plastifiants ajoutés aux nanoparticules. Ces additifs peuvent être élimi-

nés (déliantage) pendant un traitement thermique (voir plus bas), éventuellement assisté d'une surpression ou d'une pression réduite ou de microondes, ou par migration capillaire, ou par sublimation sous vide.

**5** **[0035]** Le compact est fritté sous atmosphère contrôlée, par exemple, sous air ou sous un gaz tel que O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, pour consolider les nanoparticules mises en forme, densifier le matériau et conférer une tenue mécanique au matériau de métal noble coloré. Le frittage peut être facilité par des additifs qui viennent accélérer la densification et/ou former une phase vitreuse ou liquide à haute température, ou qui viennent former une nouvelle phase inorganique pendant le frittage (frittage réactif).

**10** **[0036]** Dans un mode préféré de réalisation, le frittage du compact est réalisé par une source de chauffage micro-onde produisant un rayonnement dans une gamme de longueurs d'ondes qui sont préférentiellement absorbées par la couche. Une telle source rayonnement permet de consolider ce compact et former le matériau de métal noble coloré en amenant la couche dans une gamme de température compatible avec sa consolidation et/ou densification. En effet, sous l'effet de l'absorption du rayonnement incident de la source micro-onde, la

**15** température des couches d'oxyde et/ou organiques s'élève, produisant ainsi la consolidation et densification du compact. Dans ces conditions expérimentales, la coloration spécifique des nanoparticules de métal noble n'est donc pas altérée. Dans le cas de nanoparticules de

**20** métal noble revêtues d'une couche d'oxyde ou organique, la gamme de longueurs d'ondes est comprise entre 900 Mhz et 1000 Mhz ou encore 2,45 GHz.

**25** **[0037]** Dans un autre mode de réalisation, la source de chauffage micro-onde est assistée d'une autre source de chauffage thermique conventionnelle, par exemple, une source de chauffage thermique radiant, convectif, à induction, ou autres. Alternativement, le frittage de la forme compacte peut être réalisé seulement à l'aide de la source de chauffage thermique conventionnelle.

**30** **[0038]** Encore dans un autre mode de réalisation, le frittage est réalisé de façon conventionnelle par chauffage à haute température.

**35** **[0039]** Encore dans un autre mode de réalisation, le frittage est réalisé simultanément avec le compactage, par exemple, par une méthode de hot pressing, de frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS), ou par frittage laser, par exemple lors de la conception d'une pièce par prototypage rapide.

**40** **[0040]** Le matériau massif de métal noble ainsi obtenu peut être usiné et/ou recevoir un traitement de surface, tel que le polissage. Une telle étape d'usinage et/ou de traitement de surface permet d'obtenir un produit utilisable commercialement et industriellement.

**45** **[0041]** Exemple 1

**50** **[0042]** On dissout 5g de HAuCl<sub>4</sub> (99,999%, Aldrich) dans 20 ml d'eau (qualité électronique, 18,2 MΩ). On ajoute 344 ml de cette solution à 475 ml d'eau que l'on porte à reflux sous agitation magnétique. On ajoute un

agent réducteur, par exemple, 25 ml d'une solution à 1 % en poids de citrate de sodium (99,9%, Aldrich) à chaud et on laisse 30 minutes sous agitation à reflux, de sorte à former les nanoparticules d'or. La solution, initialement jaune pâle, devient rouge vif. Après refroidissement, 80 ml de la solution précédente contenant les nanoparticules d'or est ajoutée à 400 ml d'isopropanol. On additionne ensuite 0.107 ml de tétraéthyl orthosilicate (TEOS) et 10 ml d'une solution d'ammoniaque à 27% (Aldrich), puis on laisse la solution sous agitation pendant 1 heure. La solution prend une teinte violette. Les nanoparticules d'or recouvertes de silice sont ensuite collectées par ultracentrifugation (20.000 g pendant 15 minutes). Une masse de 150 mg de nanoparticules d'or recouvertes de silice sont mise en forme à l'aide d'une pastilleuse par pressage à température ambiante. La densification de la pastille est réalisée par un chauffage à 600°C couplée avec une irradiation micro-onde à 2.45 GHz. La pastille obtenue est de couleur noire.

**[0043] Exemple 2**

**[0044]** La synthèse des nanoparticules d'or est identique à celle décrite précédemment. On additionne ensuite 0.803 ml de tétraéthyl orthosilicate (TEOS) et 10 ml d'une solution d'ammoniaque à 27% puis on laisse la solution sous agitation pendant 1 heure. La solution prend une teinte rouge sombre. Les nanoparticules d'or recouvertes de silice sont ensuite collectées par ultracentrifugation (20.000 g pendant 15 minutes). Une masse de 150 mg de nanoparticules d'or recouvertes de silice sont mise en forme à l'aide d'une pastilleuse par pressage à température ambiante. La densification de la pastille est réalisée par un chauffage à 750°C sous air. La pastille obtenue est de couleur rouge sombre.

**[0045] Exemple 3**

**[0046]** Dans une étape préliminaire, 5 ml d'une solution de CTAB (bromure de cétrimonium, Aldrich) à 0.2 M est ajoutée à 5.0 ml d'une solution de HAuCl<sub>4</sub> à 0.5 mM (Aldrich). On ajoute au mélange précédent 0.6 ml d'une solution de NaBH<sub>4</sub> (0.01 M) (Aldrich) refroidie à 0°C sous agitation. La solution devient brune et est maintenue sous agitation pendant 5 minutes à température ambiante. Cette première étape permet d'obtenir une solution de germes d'or. Dans une deuxième étape, 5 ml d'une solution 0.15 M de BDAC (chlorure de benzyl diméthyl hexadécylique ammonium, Aldrich) est ajoutée à 0,145 g de CTAB. Le mélange est dissous par sonication pendant 20 minutes à 40°C. On ajoute ensuite dans le mélange 0.2 ml d'une solution 4 mM de nitrate d'argent (Aldrich). On ajoute ensuite 5 ml d'une solution 1 mM d'HAuCl<sub>4</sub>. Après agitation, on ajoute 0.07 ml d'une solution d'acide ascorbique (0.8 mM) (Aldrich). Pour terminer, on ajoute 0.015 ml de la solution de germes préparés précédemment puis on laisse sous agitation pendant 24 heures. Les particules d'or sont collectées par ultracentrifugation. Pour la fabrication des revêtements, dans une solution contenant 40 ml d'isopropanol, 0.375 ml de Zr(OPr)<sub>4</sub> (Aldrich) à 70% en poids est ajoutée à 0.082 ml d'acétate d'éthyle (Aldrich). Le mélange est laissé pendant 30 mi-

nutes sous ultrasons. On ajoute 5ml d'une solution aqueuse contenant 40 mg des nanoparticules d'or préparées précédemment à 15 ml de DMF (N,N-diméthylformamide, Aldrich). Ce mélange est ensuite additionné à la solution contenant le sel de zirconium. Le tout est alors porté à reflux sous agitation pendant 45 minutes. Après refroidissement, 44 ml de toluène sont ajoutés afin de précipiter les particules d'or revêtues. Le précipité obtenu est de couleur bleue. La poudre obtenue est intimement mélangée avec 3% d'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Aldrich) avant d'être frittée par traitement thermique à 1000°C. Le matériau obtenu est de couleur bleue.

**[0047]** Lors de la fabrication du matériau de métal noble coloré, ce dernier peut être mis en forme de sorte à produire des pièces massives ou encore des revêtements. Dans ces deux cas, le matériau de métal noble consiste essentiellement en un matériau de métal noble massif. Le matériau de métal noble coloré peut être avantageusement utilisé pour la fabrication de tout ou partie de pièces ou composants où l'aspect décoratif est important, par exemple, dans les domaines de l'industrie du luxe, comme par exemple dans les domaines de l'horlogerie, de la joaillerie, de la bijouterie, des instruments d'écriture, de la maroquinerie, de la lunetterie, des arts de la table, etc.

**[0048]** Le matériau de métal noble coloré peut également avantageusement être utilisé dans des domaines tels que le dentaire, le médical et biomédical, où les aspects esthétiques ont leur importance.

**[0049]** Dans un autre mode de réalisation, le matériau de métal noble coloré est fabriqué sous la forme de particules colorées pouvant être utilisées pour la pigmentation dans diverses applications telles que l'agroalimentaire ou la cosmétique.

35

## Revendications

1. Matériau massif de métal noble de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules, les nanoparticules contenant un métal noble et étant revêtues d'une couche diélectrique, **caractérisé en ce que**  
les nanoparticules sont mises en forme de sorte à obtenir un compact non consolidé, le compact est fritté pour obtenir le matériau de métal noble coloré, et que le matériau de métal noble coloré comprend au moins 50% en poids du métal noble, la couleur étant déterminée par la composition et l'environnement chimique, la forme et la taille des nanoparticules.
2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel le métal noble est de l'or ou un alliage d'or à au moins 12 carats.
3. Matériau selon la revendication 1, dans lequel le métal noble est un métal de la classe 10 ou 11 du tableau

- périodique.
4. Matériau selon l'une des revendications de 1 à 3, dans lequel la couche diélectrique est une couche d'oxyde ou une couche de polymère.
5. Matériau selon l'une des revendications de 1 à 4, dans lequel la taille des nanoparticules de métal noble est comprise entre 1 nm et 200 nm, mais préfé-  
rablement entre 5 nm et 50 nm.
6. Matériau selon l'une des revendications de 1 à 5, utilisé pour fabriquer tout ou partie de pièces ou com-  
posants pour des applications dans le domaine du luxe ou de la cosmétique. 15
7. Matériau selon l'une des revendications de 1 à 5, utilisé pour fabriquer tout ou partie de pièces ou com-  
posants dans le domaine de l'horlogerie, de la bijou-  
terie, de la joaillerie, de la maroquinerie ou des ins-  
truments d'écriture. 20
8. Matériau selon l'une des revendications de 1 à 5, utilisé pour fabriquer tout ou partie de pièces ou com-  
posants dans le domaine dentaire, médical ou bio-  
médical. 25
9. Procédé de fabrication d'un matériau de métal noble massif de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules contenant un métal noble et revê-  
tue d'une couche diélectrique, le matériau compre-  
nant au moins 50% en poids du métal noble,  
comprenant : 30
- la mise en forme de l'assemblage de nanopar-  
ticules pour produire un compact de métal noble  
comportant les nanoparticules et ayant une géo-  
métrie définie ; et 35
- le frittage dudit compact; **caractérisé en ce que**  
le frittage est réalisé à l'aide d'une source de  
rayonnement ayant une longueur d'onde absor-  
bée préférentiellement par la couche diélectri-  
que de sorte à ne pas altérer la coloration des-  
dites particules et de former un matériau pré-  
cieux coloré dans la masse et de couleur ajus-  
table. 40
10. Procédé selon la revendication 9, où  
la source de rayonnement est un rayonnement mi-  
cro-onde. 50
11. Procédé selon la revendication 10, où  
le rayonnement micro-onde a une longueur d'onde  
comprise entre 900 et 1000 MHz. 55
12. Procédé selon la revendication 10, où  
le rayonnement micro-onde a une longueur d'onde  
de 2.45 GHz
13. Procédé selon l'une des revendications de 9 à 12,  
où la source de rayonnement est assistée par une  
source de chauffage thermique.
- 5 14. Procédé selon l'une des revendications de 9 à 13,  
où le frittage est réalisé simultanément avec le com-  
pactage par une méthode de hot pressing, de frittage  
flash ou par frittage laser.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications de 9 à 14 où  
le frittage est réalisé sous atmosphère contrôlée.



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 11 15 7346

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y,D	EP 1 887 052 A1 (ROLEX SA [CH]) 13 février 2008 (2008-02-13)	1-8	INV. C22C5/00
A	* abrégé; exemples 1-5 *	9-15	B22F1/00 B22F3/02
Y	DATABASE WPI Week 199440 Thomson Scientific, London, GB; AN 1994-324884 XP002644375, & ZA 9 308 045 A (MINTEK) 31 août 1994 (1994-08-31) * abrégé *	1-8	B22F9/16 C09C1/62
Y	DATABASE WPI Week 198226 Thomson Scientific, London, GB; AN 1982-53713E XP002644376, & JP 57 082439 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) 22 mai 1982 (1982-05-22) * abrégé *	1-8	
Y	JP 2000 219902 A (CITIZEN WATCH CO LTD) 8 août 2000 (2000-08-08) * abrégé; figures 1-3 *	1-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Y	US 6 136 061 A (GIBSON CHARLES P [US]) 24 octobre 2000 (2000-10-24) * revendications 1,2,5-8 *	1	C22C B22F C22B C09C
Y	US 4 963 184 A (DIEHL WALTER [DE] ET AL) 16 octobre 1990 (1990-10-16) * revendications 1-5 *	1-8	
Y	WO 2006/126771 A1 (KOREA RES INST OF BIOSCIENCE [KR]; JUNG BONG HYUN [KR]; LIM YONG TAIK) 30 novembre 2006 (2006-11-30) * page 2; revendications 1-6 *	5,6,8	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
2	Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 22 juin 2011	Examinateur Bombeke, Martin
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 11 15 7346

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-06-2011

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1887052	A1	13-02-2008	CN DE HK JP US	101116910 A 06405325 T1 1119443 A1 2008031039 A 2008026207 A1		06-02-2008 25-09-2008 23-07-2010 14-02-2008 31-01-2008
ZA 9308045	A	20-06-1994		AUCUN		
JP 57082439	A	22-05-1982		AUCUN		
JP 2000219902	A	08-08-2000		AUCUN		
US 6136061	A	24-10-2000		AUCUN		
US 4963184	A	16-10-1990	DE EP ES GR JP	3820970 C1 0347572 A2 2033485 T3 3005407 T3 2045406 A		09-11-1989 27-12-1989 16-03-1993 24-05-1993 15-02-1990
WO 2006126771	A1	30-11-2006	CN EP JP US	101203298 A 1907110 A1 2008545884 T 2010059726 A1		18-06-2008 09-04-2008 18-12-2008 11-03-2010

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- EP 1887052 A [0006]