

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 mars 2011 (31.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/035446 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09C 1/62 (2006.01) *A44C 27/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CH2010/000224

(22) Date de dépôt international :
16 septembre 2010 (16.09.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09405165.3 22 septembre 2009 (22.09.2009) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ROLEX S.A. [CH/CH]; 3-5-7, rue François-Dussaud,
CH-1211 Genève 26 (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
REIGNER, Michèle [FR/CH]; Chemin du Banc-Vert 1,
CH-1110 Morges (CH). **PUJOL, Ollivier** [CH/CH];
Avenue de l'Eglise Anglaise 18, CH-1006 Lausanne
(CH).

(74) Mandataires : **STONA, Daniel** et al.; Moinas & Savoye
S.A., 42, rue Plantamour, CH-1201 Genève (CH).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : COMPOSITE MATERIAL DYED BY NANOPARTICLES

(54) Titre : MATÉRIAU COMPOSITE COLORÉ PAR DES NANOPARTICLES

(57) Abstract : The invention relates to a dyed composite material including a matrix in which metal nanoparticles coated with a shell are dispersed. Said material is characterized in that the matrix is a thermosetting or photopolymerizable resin reinforced by an inorganic filler consisting of one or more silicates and/or silica. The invention also relates to a method for making such a dyed composite material, to a layered material, to a method for making a timepiece or piece of jewelry, and to the use of the abovementioned materials in jewelry or clock-making.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un matériau composite coloré comprenant une matrice dans laquelle sont dispersées des nanoparticules métalliques enrobées par une coque. Ce matériau a ceci de particulier que la matrice est à base d'une résine thermodurcissable ou photo-polymérisable renforcée par une charge minérale composée d'un ou plusieurs silicate(s) et/ou de silice. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel matériau composite coloré, un matériau en couches, un procédé de fabrication d'une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie, ainsi que l'utilisation des matériaux précités en bijouterie, joaillerie ou horlogerie.



WO 2011/035446 A1

Matériau composite coloré par des nanoparticules

La présente invention se rapporte à un matériau composite hybride
5 organo-minéral ou organique-inorganique, transparent, translucide ou opaque,
coloré par des nanoparticules. Ce matériau peut se présenter sous la forme
d'une couche s'appuyant sur un substrat réfléchissant la lumière, l'effet "couleur"
étant alors essentiellement assuré par réflexion de surface, réflexions internes
multiples et dispersion.

10 On sait que des particules métalliques colloïdales dans un verre donnent
en transmission une coloration intense et profonde, un exemple célèbre étant la
couleur rouge intense des verres de Murano.

La demande internationale publiée sous le numéro WO2009/114953,
décrit des émaux présentant ces caractéristiques de couleur profonde et intense
15 et leur utilisation dans diverses applications, dont l'horlogerie, la bijouterie et la
joaillerie.

L'article de Shanmugam *et al.*, intitulé « Novel single step chemical route
for noble metal nanoparticles embedded organic-inorganic composite films » paru
dans la revue Materials Chemistry and Physics, Elsevier, vol. 95, n°1, 10 janvier
20 2006, pages 51-55, décrit des nanoparticules d'argent ou d'or incorporées dans
un gel organo-minéral composé d'alcool polyvinylique, d'eau et de tétraéthyl-
orthosilicate qui est séché pour donner un film.

La demande internationale publiée sous le numéro WO 2007/055542 a
pour objet un additif pour la fabrication d'accessoires cosmétiques comprenant
25 des nanoparticules d'or protégées contre l'oxydation, par exemple par de la
silice, revêtues d'une couche d'élastomère et dispersées dans un solvant
organique.

La présente invention vise à obtenir des colorations de type Murano, c'est-
à-dire intenses et profondes, non sur un verre, ni sur un émail, mais dans un
30 matériau composite organo-minéral. Ce matériau est essentiellement constitué
d'une matrice composée d'un ou plusieurs composés minéraux et d'un ou

plusieurs composés organiques, dans laquelle sont dispersées des nanoparticules en guise de colorant. Ces nanoparticules sont élaborées à partir d'un cœur métallique enrobé lors de la synthèse par une coque, par exemple une coque de silice, afin de protéger le cœur métallique lors de la suite du procédé.

En d'autres termes, l'invention concerne donc un matériau composite hybride organo-minéral, translucide, transparent ou opaque, contenant des nanoparticules métalliques enrobées qui le colorent de façon à lui conférer une couleur profonde et intense. Etant dispersées dans la matrice, les nanoparticules ont perdu leur tendance naturelle à flocculer, coalescer ou s'agréger les unes aux autres et gardent leur stabilité colloïdale, tout en restant isolées et individuellement séparées.

En effet, une agrégation ou une précipitation des nanoparticules conduit à des couleurs ternes ou brunâtres, voire une perte totale de la teinte considérée, évidemment à l'opposé des couleurs profondes et intenses recherchées.

Selon l'invention, la matrice hybride peut être transparente, translucide ou opaque.

Comme matrice hybride organo-minérale, on peut utiliser par exemple des polymères organiques, modifiés par un élément minéral quelconque, par exemple choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, l'aluminium (on parle alors de "ormocers"), ou encore le silicium (on parle alors de "ormosils"), appellations consacrées par l'usage et qui seront utilisées dans la suite de l'exposé. De préférence, l'élément minéral est sous forme d'oxyde, par exemple oxyde de titane, zircone, alumine, silice.

Pour obtenir ces polymères, on va partir des monomères ou des oligomères correspondants qu'on va polymériser, notamment, par voie physique, thermique, chimique ou par irradiation UV.

Comme exemples de constituants de matrices hybrides, on peut citer les polymères obtenus par photo-polymérisation, à l'aide d'initiateurs appropriés, d'oligomères de bisphénol A-glycidyl méthacrylate (BISMA) et/ou de diméthacrylate d'uréthane (UDMA) auxquels on va associer une charge minérale, telle qu'un ou plusieurs silicate(s) et/ou de la silice. La charge minérale

peut être elle-même un mélange qui comprend d'autres substances, par exemple des substances vitreuses ou des substances céramiques, comprenant si désiré un agent de couplage, tel que le silane. La charge minérale est de préférence amorphe ou essentiellement amorphe. Par « essentiellement amorphe », il faut
5 entendre ici que la charge minérale contient au plus 40% de phase cristalline, de préférence au plus 15% de phase cristalline et tout particulièrement au plus 5% de phase cristalline.

Des initiateurs de polymérisation appropriés sont par exemple la camphorquinone, la phénylpropanedione ou le lucirine.

10 De préférence, on met en œuvre une polymérisation thermique sous pression.

Selon l'invention, les nanoparticules métalliques peuvent être constituées d'un métal noble tel que l'or, l'argent, ou le platine ou encore leurs alliages, et/ou d'un autre métal, par exemple le fer, le chrome, le cuivre, le cobalt, le
15 manganèse ou encore leurs alliages. Ces nanoparticules métalliques sont enrobées par une coque, par exemple une coque de silice cristalline, tel que cela est notamment décrit dans la demande internationale n° WO 2008/014623. Cette coque, inerte vis-à-vis des autres constituants, évite à la nanoparticule métallique de réagir avec les composants de la matrice lors de sa polymérisation. Cette
20 coque peut aussi être réalisée en un matériau autre que la silice cristalline, comme la silice amorphe, la zircone ou l'alumine.

L'or donne habituellement une coloration rouge, tandis que le chrome par exemple va apporter une coloration verte, toute chose étant égale par ailleurs. Question couleur, les différents auteurs ne sont d'ailleurs pas d'accord entre eux
25 sur l'influence de la taille des nanoparticules, de leur concentration et de leur forme.

Le matériau composite selon l'invention comprend généralement au plus 20% et de préférence au plus 15% en poids de nanoparticules métalliques enrobées par rapport à son poids total.

30 Normalement, la simple dispersion des nanoparticules enrobées au sein de la matrice hybride organo-minérale suffit à empêcher celles-ci de coalescer. Mais on a constaté que parfois cela pouvait s'avérer insuffisant. Il peut arriver en

particulier que, selon le mode de préparation et malgré la présence de la matrice hybride, des nanoparticules enrobées coalescent néanmoins.

Selon une variante de l'invention, il conviendra de leur ôter toute aptitude à coalescer. Pour ce faire, on pourra utiliser divers moyens, comme cela est
5 notamment décrit dans la demande internationale précitée n° WO 2009/114953.

Un premier moyen d'éliminer l'aptitude des nanoparticules enrobées à s'agréger ou se rassembler les unes avec les autres est de fonctionnaliser leur surface.

On peut pour ce faire mettre en oeuvre différentes techniques, par
10 exemple par répulsion électrostatique, à l'aide de porteurs de charges placés à la surface des nanoparticules de telle façon à ce qu'elles se repoussent les unes des autres et restent en suspension homogène. La théorie des colloïdes propose diverses solutions dont l'ionisation des groupes fonctionnels déjà présents en surface ou l'adsorption spécifique d'ions. Ainsi, on peut par exemple ajouter de la
15 gomme arabique.

Une autre technique, d'ordre physique, consiste à développer à la surface des nanoparticules enrobées, par exemple par greffage ou par liaisons électrostatiques là aussi, des entités, par exemple des molécules ou des ions, dont l'encombrement stérique est tel qu'elles ne pourront plus s'incruster les
20 unes dans les autres, évitant ainsi un phénomène d'agrégation ou de précipitation. Un bon exemple de telles entités est le polystyrène qui va s'adsorber en surface des nanoparticules et faire en sorte qu'elles ne puissent pas s'approcher les unes des autres.

Une autre technique encore est rendre la surface des nanoparticules
25 hydrophile, par exemple par adsorption d'entités, notamment de molécules, de telle sorte que les nanoparticules ainsi rendues hydrophiles vont préférer se lier à l'eau présente et s'écarter ainsi les unes des autres sans pouvoir se réunir. Comme substances hydrophiles, on utilisera avantageusement des substances de type polystyrène modifié par des groupes carboxyles, ou encore des
30 tensioactifs comme le dodécylsulfate de sodium.

L'invention a trait également à un procédé de fabrication d'un matériau composite dans lequel on prépare une matrice organo-minérale à base d'une

résine thermo-durcissable ou photopolymérisable dans laquelle on a mis en suspension ou dispersion des nanoparticules métalliques enrobées par une coque, puis on polymérise le mélange, soit par chauffage, si la résine est thermo-durcissable, soit à l'aide de lumière, en particulier de rayons ultraviolets, si la
5 résine est photopolymérisable.

La polymérisation thermique est de préférence réalisée sous pression.

La résine thermo-durcissable ou photopolymérisable peut être composée de monomères et/ou d'oligomères choisis dans le groupe comprenant le bisphénol A-glycidyl méthacrylate (BISMA) et le diméthacrylate d'uréthane
10 (UDMA).

La résine comprend de préférence une charge minérale de silice.

L'invention concerne également un matériau en couches comprenant une couche du matériau composite coloré tel qu'il vient d'être décrit, déposée sur une couche de substrat. Ce dernier peut être une surface métallique, céramique, cermet ou une surface réfléchissant la lumière, par exemple un substrat blanc.
15 L'effet "couleur" intense et profond est alors amplifié par la diffusion de la lumière réfléchie sur le substrat.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie, dans lequel on dépose sur un substrat un matériau composite selon l'invention, puis on provoque la polymérisation de
20 ce matériau composite.

On obtient ainsi une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie dont le matériau composite ajouté est dur et présente une bonne résistance mécanique. Il peut de ce fait résister aux agressions externes auxquelles est
25 habituellement exposée la pièce (notamment les chocs, les contacts avec d'autres objets susceptibles de provoquer des rayures, les contacts avec des liquides comme l'eau de mer ou les solvants, les différences de température, etc.).

Le matériau en couches peut éventuellement comprendre plusieurs
30 couches de matériau composite, en particulier de couleurs différentes, disposées par exemple les unes à côté des autres sur le substrat.

On aura compris que la mention s'applique à de nombreux domaines relevant de la décoration, notamment sur terre cuite, céramique ou objets métalliques, en particulier dans le domaine de la joaillerie et de la bijouterie.

L'invention trouvera également une application avantageuse dans le
5 domaine de l'horlogerie pour la décoration de boîtes, de lunettes ou de cadrans de montres.

EXEMPLES

Exemple 1

10 Cet exemple consiste à mélanger de manière homogène des nano-pigments (A), obtenus selon les enseignements de la demande internationale n° WO2008/014623, avec une matrice hybride organo-minérale translucide (B) issue du commerce (dénommée PureColorHP Translucide de la société INVICON, résine thermo-durcissable avec charge minérale essentiellement
15 amorphe composée de silicate de baryum et de silice. Les nano-pigments A sont obtenus à partir de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre enrobées dans une matrice de silice de 50 nm d'épaisseur. Ces nano-pigments sont dispersés à hauteur de 1% poids dans le composite à l'aide d'un mélangeur à hélice. Le mélange est homogénéisé et broyé à l'aide d'un mélangeur tri-cylindre. Un
20 substrat en alumine blanc est préparé par des opérations successives de sablage, lavage, nettoyage et activation par plasma et finalement silanisation. Le mélange coloré A+B est déposé à la spatule dans une cavité du substrat d'une profondeur de 0,1 mm. Le composant ainsi obtenu est placé dans une enceinte thermostatée à 120°C et sous 4 bars de pression durant 60 minutes afin de
25 permettre la polymérisation du mélange coloré A+B. Après refroidissement à l'air et polissage, le matériau en couches obtenu présente une couleur rose clair au niveau de la cavité.

Exemple 2

30 Cet exemple consiste à mélanger de manière homogène des nano-pigments (A), obtenus selon les enseignements de la demande internationale n° WO2008/014623, avec la matrice hybride organo-minérale translucide (B)

issue du commerce décrite à l'exemple 1. Les nano-pigments A sont obtenus à partir de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre enrobées dans une matrice de silice de 50 nm d'épaisseur. Ces nano-pigments sont dispersés à hauteur de 1% poids dans le composite à l'aide d'un mélangeur à hélice. Le mélange est
5 homogénéisé et broyé à l'aide d'un mélangeur tri-cylindre. Un substrat en alliage de platine 950/1000 gris est préparé par des opérations successives de sablage, lavage, nettoyage et activation par plasma et finalement silanisation. Le mélange coloré A+B est déposé à la spatule dans une cavité du substrat d'une profondeur de 0,1 mm. Le composant ainsi obtenu est placé dans une enceinte
10 thermostatée à 120°C et sous 4 bars de pression durant 60 minutes afin de permettre la polymérisation du mélange coloré A+B. Après refroidissement à l'air et polissage, le matériau en couches obtenu présente une couleur rose clair au niveau de la cavité.

15 **Exemple 3**

Cet exemple consiste à mélanger de manière homogène des nano-pigments (A), obtenus selon les enseignements de la demande internationale n° WO2008/014623, avec la matrice hybride organo-minérale translucide (B) issue du commerce décrite à l'exemple 1. Les nano-pigments A sont obtenus à
20 partir de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre enrobées dans une matrice de silice de 50 nm d'épaisseur. Ces nano-pigments sont dispersés à hauteur de 6% poids dans le composite à l'aide d'un mélangeur à hélice. Le mélange est homogénéisé et broyé à l'aide d'un mélangeur tri-cylindre. Un substrat en alumine blanc est préparé par des opérations successives de sablage, lavage,
25 nettoyage et activation par plasma et finalement silanisation. Le mélange coloré A+B est déposé à la spatule dans une cavité du substrat d'une profondeur de 0.1mm. Le composant ainsi obtenu est placé dans une enceinte thermostatée à 120°C et sous 4 bars de pression durant 60 minutes afin de permettre la polymérisation du mélange coloré A+B. Après refroidissement et polissage, le
30 matériau en couches obtenu présente une couleur rouge clair au niveau de la cavité.

Exemple 4

Cet exemple consiste à mélanger de manière homogène des nano-pigments (A), obtenus selon les enseignements de la demande internationale n° WO2008/014623, avec une matrice hybride organo-minérale translucide (B) issue du commerce décrite à l'exemple 1. Les nano-pigments A sont obtenus à partir de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre enrobées dans une matrice de silice de 50 nm d'épaisseur. Ces nano-pigments sont dispersés à hauteur de 6% poids dans le composite à l'aide d'un mélangeur à hélice. Le mélange est homogénéisé et broyé à l'aide d'un mélangeur tri-cylindre. Un substrat en alumine blanc est préparé par des opérations successives de sablage, lavage, nettoyage et activation par plasma et finalement silanisation. Le mélange coloré A+B est déposé à la spatule dans une cavité du substrat d'une profondeur de 1 mm. Le composant ainsi obtenu est placé dans une enceinte thermostatée à 120°C et sous 4 bars de pression durant 60 minutes afin de permettre la polymérisation du mélange coloré A+B. Après refroidissement et polissage, le matériau en couches obtenu présente une couleur rouge vive et intense au niveau de la cavité.

Exemple 5

Cet exemple consiste à mélanger de manière homogène des nano-pigments (A), obtenus selon les enseignements de la demande internationale n° WO2008/014623, avec une matrice hybride organo-minérale opaque ivoire (B) issue du commerce (Pure Color HP white P7541C de la société INVICON, résine thermo-durcissable avec charge minérale composée de silicate de baryum et de silice). Les nano-pigments A sont obtenus à partir de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre enrobées dans une matrice de silice de 50 nm d'épaisseur. Ces nano-pigments sont dispersés à hauteur de 6% poids dans le composite à l'aide d'un mélangeur à hélice. Le mélange est homogénéisé et broyé à l'aide d'un mélangeur tri-cylindre. Un substrat en alumine blanc est préparé par des opérations successives de sablage, lavage, nettoyage et activation par plasma et finalement silanisation. Le mélange coloré A+B est déposé à la spatule dans une cavité du substrat d'une profondeur de 1mm. Le composant ainsi obtenu est

placé dans une enceinte thermostatée à 120°C et sous 4 bars de pression durant 60 minutes afin de permettre la polymérisation du mélange coloré A+B. Après refroidissement à l'air et polissage, le matériau en couches obtenu présente une couleur rose au niveau de la cavité.

5

Exemple 6

Cet exemple consiste à mélanger de manière homogène des nano-pigments (A), obtenus selon les enseignements de la demande internationale n°WO2008/014623, avec la matrice hybride organo-minérale opaque ivoire (B) issue du commerce décrite à l'exemple 5. Les nano-pigments A sont obtenus à
10 partir de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre enrobées dans une matrice de silice de 50 nm d'épaisseur. Ces nano-pigments sont dispersés à hauteur de 6% poids dans le composite à l'aide d'un mélangeur à hélice. Le mélange est homogénéisé et broyé à l'aide d'un mélangeur tri-cylindre. Le substrat en zircone
15 yttrée foncée est préparé par des opérations successives de sablage, lavage, nettoyage et activation par plasma et finalement silanisation. Le mélange coloré A+B est déposé à la spatule dans une cavité du substrat d'une profondeur de 1 mm. Le composant ainsi obtenu est placé dans une enceinte thermostatée à 120°C et sous 4 bars de pression durant 60 minutes afin de permettre la
20 polymérisation du mélange coloré A+B. Après refroidissement et polissage, le matériau en couches obtenu présente une couleur rose au niveau de la cavité.

Ces exemples démontrent les principes de coloration de la matrice hybride B par les nano-pigments A. Plus la couche est épaisse, plus la couleur
25 est vive. Plus la concentration de nano-pigments est importante, plus la couleur est intense. Si la matrice hybride B est opaque, la couleur de cette matrice B influence la couleur finale de la zone colorée. La couleur du substrat influence celle de la zone colorée uniquement lors de l'usage d'une couche de matrice B translucide de faible épaisseur.

30

REVENDICATIONS

1. Matériau composite coloré comprenant une matrice dans laquelle sont dispersées des nanoparticules métalliques enrobées par une coque, **caractérisé en ce que** la matrice est à base d'une résine thermo-durcissable ou photo-polymérisable renforcée par une charge minérale composée d'un ou plusieurs silicate(s) et/ou de silice.

2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en que la charge minérale est amorphe ou essentiellement amorphe.

3. Matériau composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en que la charge minérale est composée de silicate de baryum et de silice.

4. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la coque est à base d'oxyde.

5. Matériau composite selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'oxyde est un oxyde de silice cristalline ou amorphe, de la zircone ou de l'alumine.

6. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les nanoparticules métalliques sont des nanoparticules de métal noble.

7. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le métal noble est choisi parmi l'or, l'argent, le platine ou leurs alliages.

8. Matériau composition selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les nanoparticules métalliques sont des nanoparticules d'un métal choisi dans le groupe comprenant le fer, le chrome, le cuivre, le cobalt ou le manganèse, ou leurs alliages.

9. Matériau composite selon l'une des revendications précédentes, comprenant au plus 20% en poids de nanoparticules métalliques par rapport à son poids total.

5 10. Matériau composite selon la revendication 9, comprenant au plus 15% en poids de nanoparticules métalliques par rapport à son poids total.

11. Matériau en couches comprenant une couche de matériau composite coloré selon l'une des revendications 1 à 10 déposée sur un substrat et durcie.

10

12. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on prépare une matrice organo-minérale à base d'une résine thermo-durcissable ou photopolymérisable dans laquelle on a mis en suspension ou dispersion des nanoparticules métalliques
15 enrobées par une coque, puis on polymérise le mélange.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel on effectue une polymérisation thermique sous pression.

20 14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la résine thermo-durcissable ou photopolymérisable est composée d'oligomères et/ou de monomères sont choisis dans le groupe comprenant le bisphénol A-glycidyl méthacrylate (BISMA), le diméthacrylate d'uréthane (UDMA) et comprend une charge minérale de silice.

25

15. Procédé de fabrication d'une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie, dans lequel on dépose sur un substrat un matériau composite selon l'une des revendications 1 à 10, puis on provoque la polymérisation de ce matériau composite.

30

16. Utilisation d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 11 en bijouterie, joaillerie ou horlogerie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2010/000224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09C1/62 A44C27/00
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C A44C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 898 519 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 21 September 2007 (2007-09-21) page 14, line 7 - line 18 page 18, line 28 - page 20, line 19 page 30, line 17 - page 32, line 3; examples 1,2	1-16
Y	WO 2007/055542 A1 (MIJITECH CO LTD [KR]; HANAWORLD CO LTD [KR]; KANG DAE-SAM [KR]) 18 May 2007 (2007-05-18) paragraphs [0032], [0036], [0041], [0056], [0080]	1-16
Y	US 4 701 218 A (BARKER MARTYN C [GB] ET AL) 20 October 1987 (1987-10-20) the whole document	1-16
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2010

Date of mailing of the international search report

30/11/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

King, Ruth

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2010/000224

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Fraunhofer Institut Silicatforschung: "Annual Report 2000" 2001, pages 29-34, XP002608300 Retrieved from the Internet: URL:http://www-gb.isc.fraunhofer.de/english/improfil/presse/publikationen/media/annual_report_2000.pdf [retrieved on 2010-11-04] page 29 - page 30 page 33 - page 34 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2010/000224

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2898519	A1	21-09-2007	EP 1996319 A2 03-12-2008
			WO 2007107574 A2 27-09-2007
			JP 2009530497 T 27-08-2009
			US 2009169892 A1 02-07-2009
WO 2007055542	A1	18-05-2007	KR 20070051002 A 17-05-2007
US 4701218	A	20-10-1987	AU 549293 B2 23-01-1986
			AU 1446583 A 17-11-1983
			BR 8302525 A 17-01-1984
			CA 1198556 A1 31-12-1985
			DE 3374014 D1 12-11-1987
			EP 0094801 A2 23-11-1983
			ES 8505710 A1 01-10-1985
			GB 2120227 A 30-11-1983
			HK 95990 A 23-11-1990
			IE 54772 B1 31-01-1990
			JP 59011368 A 20-01-1984
			MX 160913 A 15-06-1990
			NZ 204209 A 20-03-1985
			SG 77590 G 23-11-1990
			ZA 8303317 A 29-02-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CH2010/000224

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C09C1/62 A44C27/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C09C A44C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 898 519 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 21 septembre 2007 (2007-09-21) page 14, ligne 7 - ligne 18 page 18, ligne 28 - page 20, ligne 19 page 30, ligne 17 - page 32, ligne 3; exemples 1,2	1-16
Y	WO 2007/055542 A1 (MIJITECH CO LTD [KR]; HANAWORLD CO LTD [KR]; KANG DAE-SAM [KR]) 18 mai 2007 (2007-05-18) alinéas [0032], [0036], [0041], [0056], [0080]	1-16
Y	US 4 701 218 A (BARKER MARTYN C [GB] ET AL) 20 octobre 1987 (1987-10-20) le document en entier	1-16
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 novembre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/11/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

King, Ruth

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	Fraunhofer Institut Silicatforschung: "Annual Report 2000" 2001, pages 29-34, XP002608300 Extrait de l'Internet: URL: http://www-gb.isc.fraunhofer.de/english/improfil/presse/publikationen/media/annual_report_2000.pdf [extrait le 2010-11-04] page 29 - page 30 page 33 - page 34 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/CH2010/000224

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2898519	A1	21-09-2007	EP 1996319 A2	03-12-2008
			WO 2007107574 A2	27-09-2007
			JP 2009530497 T	27-08-2009
			US 2009169892 A1	02-07-2009
WO 2007055542	A1	18-05-2007	KR 20070051002 A	17-05-2007
US 4701218	A	20-10-1987	AU 549293 B2	23-01-1986
			AU 1446583 A	17-11-1983
			BR 8302525 A	17-01-1984
			CA 1198556 A1	31-12-1985
			DE 3374014 D1	12-11-1987
			EP 0094801 A2	23-11-1983
			ES 8505710 A1	01-10-1985
			GB 2120227 A	30-11-1983
			HK 95990 A	23-11-1990
			IE 54772 B1	31-01-1990
			JP 59011368 A	20-01-1984
			MX 160913 A	15-06-1990
			NZ 204209 A	20-03-1985
			SG 77590 G	23-11-1990
			ZA 8303317 A	29-02-1984