

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/013373 A1

(43) Date de la publication internationale
26 janvier 2017 (26.01.2017) W I P O I P C T

- (51) Classification internationale des brevets :
B22F 9/00 (2006.01) **B32B 18/00** (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) **B32B 29/00** (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) **B82Y 20/00** (201 1.01)
G02B 5/00 (2006.01) **C03C 17/00** (2006.01)
G02F 1/00 (2006.01) **C03C 17/06** (2006.01)
B29D 11/00 (2006.01) **C03C 17/28** (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) **G02B 1/10** (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 16/05 1902
- (22) Date de dépôt international :
21 juillet 2016 (21.07.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1556942 22 juillet 2015 (22.07.2015) FR
- (71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, 75016 Paris (FR). **UNIVERSITE PARIS-SUD 11** [FR/FR]; 15 rue Georges Clémenceau, 91400 Orsay (FR). **UNIVERSITE PARIS DIDEROT-PARIS 7** [FR/FR]; 5 rue Thomas Mann, 75205 PARIS Cedex 13 (FR).
- (72) Inventeurs : **PLUCHERY, Olivier**; 6 rue Jean Nicot, 75007 Paris (FR). **REMITA BOSI, Hynd**; Bât. C7, 28, rue de Chartres, 91400 Orsay (FR). **SCHAMING, Delphine**; 5 rue Eric Tabarly, 91300 Massy (FR).
- (74) Mandataires : **FERAY, Valérie** et al; Ipsilon Feray Lenne Conseils, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, 92340 Bourg-la-reine (FR).
- (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING A BICHROMATIC MATERIAL IN THE FORM OF A FILM

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU BICHROMATIQUE SOUS LA FORME D'UN FILM

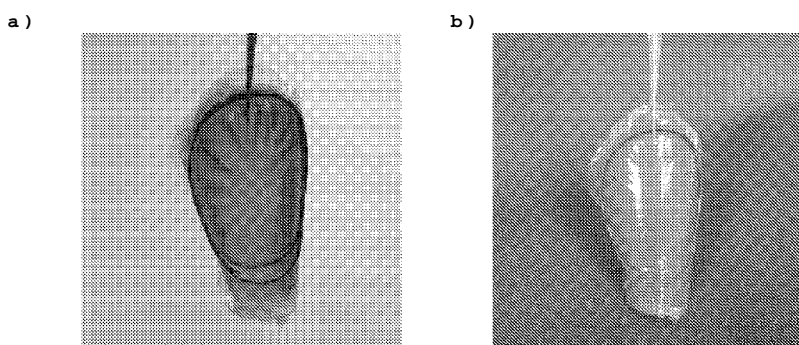


FIG.3

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing a bichromatic material, in the form of a translucent film, comprising monodisperse nanoparticles consisting of gold and optionally a noble metal selected from platinum, palladium, silver and copper, and at least one organic macromolecule selected from proteins, polysaccharides and synthetic polymers. The invention also relates to said dichromatic material and to the uses thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau bichromatique, sous la forme d'un film translucide, comprenant des nanoparticules monodisperses constituées d'or et éventuellement d'un métal noble choisi parmi le platine, le palladium, l'argent et le cuivre, et au moins une macromolécule organique choisie parmi les protéines, les polysaccharides et les polymères synthétiques; ledit matériau bichromatique; et ses utilisations.



WO 2017/013373 A1

SM, TR, OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU BICHROMATIQUE SOUS LA FORME D'UN FILM

L'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau bichromatique, sous la forme d'un film translucide, comprenant des
5 nanoparticules d'or monodisperses et au moins une macromolécule, ledit matériau bichromatique et ses utilisations.

Elle s'applique plus particulièrement aux matériaux qui peuvent présenter deux couleurs distinctes à l'œil nu, une couleur en transmission et une couleur en rétrodiffusion. Ainsi, lorsqu'une source de lumière est placée
10 derrière ledit matériau, celui-ci apparaît d'une certaine couleur, dite « couleur de transmission » ; et lorsqu'une source de lumière est située du même côté que l'observateur (i.e. devant ledit matériau), celui-ci apparaît d'une autre couleur dite « couleur de rétrodiffusion », ladite couleur de rétrodiffusion étant complémentaire de la couleur de transmission. Il est noté qu'un couple de
15 couleurs complémentaires est défini comme un couple de couleurs qui, mélangées, annulent la perception de couleur, produisant un gris neutre. Ainsi, un matériau présentant ces caractéristiques est bichromatique, l'effet bichromatique ne dépendant pas de l'angle d'observation.

Cet effet a été pour la première fois observé dans un objet décoratif du
20 **iv^{ème}** siècle, la coupe de Lycurgus, qui est exposée actuellement au British Muséum à Londres. En effet, lorsque la coupe, constituée de verre, est éclairée de l'extérieur (la lumière est réfléchiée ou rétro-diffusée), elle est verte et plutôt opaque. En revanche, lorsque la source lumineuse est placée à l'intérieur (la lumière est transmise), la coupe apparaît rouge et translucide.
25 Un tel verre, dit rouge rubis, est un objet antique doté de couleurs structurales, c'est-à-dire de teintes dues aux interactions de la lumière et de la structure du matériau éclairé, et non à des pigments. L'analyse de cette coupe au microscope à haute résolution a permis de révéler sa nanostructure, et en particulier la présence de nanoparticules métalliques d'or et d'argent de taille
30 d'environ 70 nm, ainsi que la présence de cuivre. Cependant, personne à ce jour, n'a pu trouver et décrire comment les verriers romains avaient fabriqué une telle coupe.

L'utilisation d'un métal sous la forme de nanoparticules peut permettre de conférer à une suspension ou à un substrat solide comprenant lesdites nanoparticules une couleur différente de la couleur originale du métal massif (i.e. n'étant pas sous forme de nanoparticules). En effet, lorsqu'une particule

5 métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules : $\lambda \gg 0_{\text{particules}}$, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un

10 phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon. Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent, d'où la coloration particulière des nanoparticules de ces métaux. Typiquement, des nanoparticules d'or de 20 nm ont une bande de résonance de plasmon à 520 nm (absorption dans le vert) et sont rouges. La fréquence de résonance

15 de plasmon dépend de la nature du métal, de la taille de la particule et de sa forme ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant (e.g. suspension) et des interactions inter-particules. Il est possible de jouer sur ces différents paramètres pour faire varier la couleur des nanoparticules d'or dans tout le domaine du visible, voire de déplacer la

20 fréquence de résonance de plasmon dans le proche infrarouge.

Iwakoshi et al. [*Gold Bulletin*, **2005**, 38/3, 107-112] ont décrit la préparation d'une pâte comprenant jusqu'à 85% en masse de nanoparticules d'or présentant un diamètre allant de 10 à 30 nm et un matériau polymère choisi parmi un copolymère bloc soluble dans l'eau à base de polyacrylate

25 (polymère-W) et un copolymère bloc à base de polyester (polymère-S). Ces deux polymères possèdent des fonctions aminé secondaire ou tertiaire sur la chaîne principale et peuvent fixer les nanoparticules d'or. La pâte peut être obtenue par un procédé comprenant une étape de mise en contact d'une solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique [HAuCl_4] avec un des matériaux

30 polymères éventuellement dissous dans un solvant organique, optionnellement une étape de chauffage du mélange obtenu jusqu'à 50°C environ, une étape d'ajout d'un agent réducteur [le 2-(diméthylamino)éthanol], puis une étape de

purification (déionisation, échange d'ions, évaporation, décantation, etc.). La pâte est ensuite utilisée pour produire une peinture thermodurcissable rouge présentant un effet « flip-flop » ou nacré (i.e. en fonction de l'angle d'observation et de l'incidence, la couleur varie), un film en verre rouge ou un
5 film polymère à l'aspect métallique ou doré. Ainsi, le film polymère, le film en verre et la peinture ne présentent pas un effet bichromatique tel que défini dans l'invention, c'est-à-dire un effet optique induisant une couleur en rétrodiffusion et une couleur en transmission.

Pérez-Juste et al. [*Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1065-1071] ont
10 décrit un procédé de préparation d'un film polymère comprenant des nanoparticules d'or sous forme de bâtonnets (de longueur d'environ 33,7 nm et de largeur d'environ 13,7 nm) et de l'alcool polyvinylique, ledit procédé comprenant une étape de mise en contact d'une solution colloïdale desdites
15 nanoparticules d'or avec une solution d'alcool polyvinylique, une étape de séchage du mélange obtenu précédemment pour obtenir un film, une étape de chauffage et enfin une étape consistant à étirer le film. Les étapes de chauffage et d'étirage permettent d'aligner les nanoparticules d'or dans une direction préférée. Le film polymère ainsi obtenu possède des propriétés
20 optiques qui dépendent de la polarisation de la lumière. Ainsi, sous un éclairage en lumière polarisée, le film apparaît rouge ou bleu suivant la direction du champ électrique incident (i.e. orientation parallèle ou perpendiculaire du plan de polarisation de la lumière par rapport à l'axe des fibres ou la direction d'étirement du film). Ainsi, un tel film polymère ne présente pas un effet optique induisant des couleurs différentes en
25 rétrodiffusion et en transmission.

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des nanoparticules d'or. Il est toutefois possible de les répertorier en quatre grandes catégories : 1) la synthèse par voie chimique en solution aqueuse ou en solution organique, 2) la synthèse chimique sur des surfaces, 3) la préparation
30 sous ultra-vide de nanoparticules d'or déposées sur une surface, et 4) l'utilisation de sources d'agrégats et leur tri en masse. D'autres méthodes utilisées moins fréquemment existent telles que la photoablation laser, la

sonolyse ou la réduction intracellulaire par divers agents. Le choix de la méthode de synthèse dépend de la taille des nanoparticules, de leur forme (sphériques, ovales, triangulaires, sous forme de bâtonnets, sous forme de décaèdres, etc..) et du conditionnement (nanoparticules en solution stabilisées
5 par un tensioactif ou déposées sur un support) que l'on souhaite obtenir selon l'application envisagée.

En particulier, la méthode de réduction de Turkevich-Frens est connue pour préparer des nanoparticules d'or en solution aqueuse (i.e. solution colloïdale) [*Nature Physical Science*, **1973**, 241, 20-22] . Cette méthode de la
10 l^{ère} catégorie repose sur la réduction à l'aide d'un agent réducteur (citrate de sodium), d'un sel d'or dans lequel l'or est à l'état d'oxydation (+III) (e.g. acide tétrachloroaurique HAuCl_4 ou tétrachloroaurate de potassium KAuCl_4) en or métallique (état d'oxydation 0). L'agent réducteur joue également le rôle d'agent stabilisant ou tensioactif afin de favoriser la formation de
15 nanoparticules d'or. En contrôlant précisément les concentrations de réactifs, cette méthode conduit à des nanoparticules sphériques de diamètre prédictible entre 12 et 30 nm, avec très peu de variabilité de diamètre (écart-type sur les diamètres de l'ordre de 1 nm).

Ainsi, le but de la présente invention est de pallier les inconvénients de
20 l'art antérieur précité et de fournir un procédé de préparation d'un matériau bichromatique, c'est-à-dire un matériau apparaissant sous deux couleurs complémentaires suivant le mode d'éclairage (source de lumière en transmission ou en rétrodiffusion), ledit procédé étant simple, économique et permettant de moduler efficacement lesdites deux couleurs complémentaires.

25 Un autre but de l'invention est de fournir un matériau bichromatique, c'est-à-dire apparaissant sous deux couleurs complémentaires suivant le mode d'éclairage (source de lumière en transmission ou en rétrodiffusion) qui soit économique, qui puisse être facilement manipulé et utilisé dans de nombreuses applications, et notamment dans le domaine de l'automobile, de
30 l'agroalimentaire ou du luxe (cosmétique, lunettes de protection solaire ou correctives, etc.).

Ces buts sont atteints par l'invention qui va être décrite ci-après.

L'invention a donc pour premier objet un procédé de préparation d'un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide, ledit matériau bichromatique comprenant des nanoparticules monodisperses constituées d'or et éventuellement d'un métal noble choisi parmi le platine, le palladium, l'argent et le cuivre (NP), et au moins une macromolécule organique choisie parmi les protéines, les polysaccharides et les polymères synthétiques, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

i) une étape de mélange d'au moins une macromolécule organique choisie parmi les protéines, les polysaccharides et les polymères synthétiques avec une suspension colloïdale S_0 de NP, et

ii) une étape de séchage du mélange de l'étape i), afin de former un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide déposé sur un support,

ledit procédé étant caractérisé en ce que :

* les NP sont sous forme sphérique et présentent un diamètre allant de 70 à 100 nm environ, et de préférence allant de 75 à 90 nm environ,

* la concentration molaire en or dans le mélange de l'étape i) va de 10^{-4} à 5×10^{-1} mol/l environ, et de préférence de 2×10^{-4} à 5×10^{-3} mol/l environ,

* la concentration molaire en macromolécule dans le mélange de l'étape i) va de 0,001 à 5 mol/l environ, de préférence de 0,01 à 2 mol/l environ, et de préférence encore de 0,1 à 1 mol/l environ,

* le film présente une densité volumique allant de $0,5 \times 10^{10}$ à $5,0 \times 10^{10}$ de NP/cm³ environ pour 1 mm d'épaisseur E de film, et de préférence de $1,0 \times 10^{10}$ à $3,0 \times 10^{10}$ de NP/cm³ environ pour 1 mm d'épaisseur E de film, et

* ledit matériau présente deux couleurs complémentaires distinctes à l'œil nu, une couleur en transmission et une couleur en rétrodiffusion.

Dans la présente invention, l'expression « nanoparticules monodisperses constituées d'or et éventuellement d'un métal noble choisi parmi le platine, le palladium, l'argent et le cuivre » est également dénommé

« NP ».

Dans la présente invention, l'expression « suspension colloïdale de NP » signifie une suspension colloïdale comprenant des NP.

Dans l'invention, les NP étant monodisperses, elles ont donc
5 sensiblement le même diamètre. En particulier, elles présentent un écart-type sur les diamètres allant de 1 à 15 nm environ, et de préférence de 1 à 10 nm environ.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, les NP présentent un diamètre $d = d_0 \pm \varepsilon$, avec $\varepsilon < 0,2d_0$.

10 L'or (respectivement le métal noble) est à l'état d'oxydation zéro dans le mélange de l'étape i) et dans le matériau bichromatique de l'invention.

Le métal noble est de préférence choisi parmi le platine, l'argent et le cuivre.

Dans la présente invention, le terme « matériau bichromatique »
15 signifie un matériau qui présente deux couleurs complémentaires distinctes à l'œil nu, une couleur en transmission et une couleur en rétrodiffusion. Ainsi, lorsqu'une source de lumière est placée derrière ledit matériau (i.e. le matériau est alors entre la lumière et l'observateur), celui-ci apparaît d'une certaine couleur, dite « couleur de transmission » ; et lorsqu'une source de
20 lumière est située du même côté que l'observateur (i.e. devant ledit matériau), celui-ci apparaît d'une autre couleur dite « couleur de rétrodiffusion », ladite couleur de rétrodiffusion étant complémentaire de la couleur de transmission.

Ainsi, dans l'invention, deux couleurs complémentaires sont obtenues
25 quand on compare transmission et rétrodiffusion, sans utiliser la polarisation. Le phénomène de bichromatisme de l'invention est d'ailleurs le même quelle que soit la polarisation de la lumière.

La couleur d'un matériau en transmission s'explique par sa capacité à absorber une gamme de longueur d'onde dans le visible (400-800 nm).
30 La perception visuelle des couleurs devient sensible quand le maximum de

l'absorption vaut au moins 0,01 unité d'absorbance et l'œil humain perçoit la couleur complémentaire. Dans le cas présent, l'absorption est provoquée par la résonance de plasmon des NP. La couleur d'un matériau en rétrodiffusion s'explique par sa capacité à diffuser la lumière en présentant un maximum de diffusion. Les inventeurs de la présente demande ont découvert de façon
 5 surprenante un procédé permettant d'optimiser la perception bichromatique, en utilisant le fait que les coefficients d'absorption et de diffusion du matériau peuvent être rendus sensiblement égaux. Cet effet s'appuie sur la résonance de plasmon et cela suppose l'utilisation de NP de tailles précitées
 10 (i.e. diamètres de 70-100 nm).

Dans l'invention, l'expression « film translucide » signifie un film présentant un coefficient de transmission optique allant de 10% environ à 80% environ, mesuré par un spectromètre UV-visible conventionnel.

La caractéristique translucide du film obtenu par le procédé de
 15 l'invention dépend de son épaisseur.

Le coefficient de transmission optique est généralement mesuré à une longueur d'onde de 490 nm avec un spectromètre UV-visible conventionnel. Celui-ci est identique quelle que soit l'orientation, d'un côté ou d'un autre, du film lors de la mesure.

Le film obtenu selon le procédé de l'invention présente une densité volumique allant de $0,5 \times 10^{10}$ à $5,0 \times 10^{10}$ de NP/cm³ environ pour 1 mm d'épaisseur E de film, et de préférence de $1,0 \times 10^{10}$ à $3,0 \times 10^{10}$ de NP/cm³ environ pour 1 mm d'épaisseur E de film. En d'autres termes, le film obtenu par le procédé de l'invention présente une densité volumique D_v variant de
 25 $D_{v1} = (0,5 \times 10^{10})/E$ NP/cm³ environ à $D_{v2} = (5,0 \times 10^{10})/E$ NP/cm³ environ, et de préférence variant de $D_{v1'} = (1,0 \times 10^{10})/E$ NP/cm³ environ à $D_{v2'} = (3,0 \times 10^{10})/E$ NP/cm³ environ, E étant l'épaisseur du film en mm.

Dans l'invention, l'expression « macromolécule organique » signifie une molécule organique (i.e. comprenant au moins des atomes de carbone et
 30 d'hydrogène, et éventuellement des atomes d'oxygène et/ou d'azote et/ou de soufre, etc..) ou un ensemble de molécules organiques qui possède une masse

molaire ou une masse molaire moyenne d'au moins 25 000 g/mol environ, de préférence d'au moins 50 000 g/mol environ, et de préférence encore d'au moins 100 000 g/mol environ. La macromolécule organique de l'invention n'induit pas la précipitation des NP.

5 Une macromolécule organique de la présente invention peut résulter de processus biologiques ou bien être préparée à l'aide de réactions chimiques.

Les protéines (i.e. polypeptides) résultent de la condensation d'acides aminés par formation de liaisons peptidiques.

10 A titre d'exemple de protéine, on peut citer la gélatine.

La gélatine est un produit de dégradation du collagène, elle est par essence hétérogène et se compose donc d'un ensemble de molécules organiques. Sa masse molaire est par conséquent une masse molaire moyenne.

15 Les polysaccharides sont des polymères constitués de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons O-osidiques.

Les polysaccharides peuvent être choisis parmi le chitosane, la chitine, la cellulose, la cellophane, l'agar-agar, l'amidon, la gomme arabique ou un de leurs mélanges.

20 Les polymères synthétiques résultent de l'enchaînement covalent d'un grand nombre de motifs monomères identiques ou différents par polymérisation desdits motifs.

Les polymères synthétiques peuvent être choisis parmi les alcools polyvinyliques (PVA), les polyélectrolytes, les résines époxydes, les
25 polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polyméthacrylates de méthyle (PMMA), les polyvinylpyrrolidones (PVP), les polyéthylènes glycols, les polystyrènes, les polyéthylènes, les polypropylènes, les polychlorures de vinyle, les polyamides, les polyesters, les poly(/V-isopropylacrylamides) et un de leurs mélanges, et de
30 polyméthacrylates de méthyle (PMMA), les polyvinylpyrrolidones (PVP), les

polyéthylènes glycols, les polystyrènes, les polyéthylènes, les polypropylènes, les polychlorures de vinyle, les polyamides, les polyesters, les poly(V-isopropylacrylamides) et un de leurs mélanges.

Les polymères synthétiques, et en particulier l'alcool polyvinylique, 5 sont préférés.

Dans un mode de réalisation particulier, la macromolécule organique est une protéine telle que la gélatine ou un polymère synthétique tel que l'alcool polyvinylique.

Dans la présente invention, la concentration molaire en macromolécule 10 dans le mélange de l'étape i) correspond à la concentration molaire du monomère de la macromolécule dans le mélange de l'étape i).

A titre d'exemple, lorsque l'alcool polyvinylique est utilisé, on calcule sa concentration en mesurant la concentration du monomère dans le mélange, c'est-à-dire la concentration de l'alcool vinylique (de formule brute C_2H_4O) 15 dans le mélange.

Le film peut présenter une épaisseur E allant de 10 pm environ à 10 mm environ, et de préférence de 0,5 à 3 mm environ.

L'épaisseur E du film est de préférence sensiblement constante.

Dans l'invention, l'expression « épaisseur sensiblement constante » 20 signifie qu'il peut y avoir une variation d'épaisseur du film d'au plus 30% environ de l'épaisseur minimale, et de préférence d'au plus 20% environ de l'épaisseur minimale.

Le support est de préférence un support plan. De ce fait, il permet au cours de l'étape ii) de faciliter la formation d'un film d'épaisseur E 25 sensiblement constante déposé sur ledit support plan.

Le support est de préférence un substrat transparent ou translucide.

Le substrat transparent ou translucide peut être en verre, en vitro-céramique, en céramique, en matière plastique ou en papier cellulosique.

Dans l'invention, l'expression « substrat transparent ou translucide »

signifie un substrat transparent à la lumière visible ou un substrat ne transmettant qu'une partie de cette lumière visible. Un substrat est dit transparent quand son coefficient de transmission optique est compris entre 80% et 100% mesuré par un spectromètre UV-visible conventionnel. Un
5 substrat est dit translucide quand son coefficient de transmission optique est compris entre 10% et 80% mesuré par un spectromètre UV-visible conventionnel.

Le mélange de l'étape i) peut comprendre des additifs tels que des plastifiants, des agents filmogènes ou des surfactants, lesdits additifs
10 n'entraînant pas, seuls ou en mélange avec d'autres éléments, la précipitation des NP.

La suspension colloïdale S_0 de l'étape i) peut être une suspension colloïdale aqueuse ou une suspension colloïdale organique. Une suspension colloïdale aqueuse est préférée, en particulier de l'eau distillée ou de l'eau
15 distillée ultrapure.

Lorsque S_0 est une suspension colloïdale aqueuse, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'eau, et de préférence encore au moins 90% en volume environ d'eau, par rapport au volume total de liquide dans la suspension colloïdale S_0 .

20 Lorsque S_0 est une suspension colloïdale organique, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'un solvant organique, et de préférence encore au moins 90% en volume environ d'un solvant organique, par rapport au volume total de liquide dans la suspension colloïdale S_0 .

Le solvant organique peut être du toluène, du benzène ou un alcool.

25 La suspension colloïdale S_0 de l'étape i) peut comprendre de 10^{-4} à 5×10^{-1} mol/l, environ, et de préférence de 2×10^{-4} à 5×10^{-3} mol/l environ d'or.

La suspension colloïdale S_0 telle que décrite dans l'invention présente des propriétés bichromatiques, et est donc une suspension colloïdale bichromatique.

30 Selon un premier mode de réalisation, les NP de la suspension

colloïdale S_0 sont uniquement constituées d'or.

Selon un deuxième mode de réalisation, les NP de la suspension colloïdale S_0 sont constituées d'or et d'un métal noble choisi parmi l'argent, le palladium, le cuivre et le platine.

5 Selon ce deuxième mode de réalisation, les NP peuvent être sous la forme de nanoparticules monodisperses d'un alliage or/métal noble ou sous la forme de nanoparticules monodisperses dites « cœur/coquille » et constituées d'un cœur en métal noble et d'une coquille en or.

10 Selon ce deuxième mode de réalisation, la concentration molaire en métal noble choisi parmi l'argent, le palladium, le cuivre et le platine dans le mélange de l'étape i) va de 10^{-4} à 5×10^{-1} mol/l environ, et de préférence de 2×10^{-4} à 5×10^{-3} mol/l environ.

15 Selon ce deuxième mode de réalisation, le rapport molaire $R =$ concentration en or (en mol/l)/concentration en métal noble (en mol/l) dans le mélange de l'étape i) va de de 1 à 1000 environ, et de préférence de 1 à 20 environ.

Lorsque les nanoparticules monodisperses sont sous la forme « cœur/coquille », le diamètre du cœur en métal noble est de préférence d'au plus 50 nm environ.

20 Le procédé de l'invention peut comprendre en outre entre l'étape i) et l'étape ii), une étape i-1) d'application du mélange de l'étape i) sur un support tel que défini dans l'invention.

25 Ce mode de réalisation est particulièrement adapté lorsque l'étape i) est effectuée dans un contenant qui ne sert pas de support lors de l'étape ii), notamment lorsqu'il n'est pas adapté pour pouvoir être utilisé comme support pour le séchage de l'étape ii) (e.g. ballon de réaction).

Ainsi, après séchage du mélange selon l'étape ii), un film dudit matériau bichromatique déposé sur ledit support est obtenu.

30 Cette étape d'application peut être réalisée à l'aide d'un pinceau ou par pulvérisation, notamment à l'aide d'un pistolet à air comprimé.

Les étapes i-1) et ii) peuvent être répétées plusieurs fois, de manière à former plusieurs couches de film déposées sur ledit support.

Après l'étape ii), le procédé peut comprendre en outre une étape ii-1) de dépôt d'un substrat transparent ou translucide à titre de support sur le film bichromatique obtenu à l'étape ii). On obtient alors un substrat transparent 5 déposé sur un film bichromatique, lui-même déposé sur un support.

Puis, les étapes i-1), ii) et ii-1) peuvent être répétées plusieurs fois, de manière à former plusieurs couches de [substrat transparent/film bichromatique] déposées sur ledit support.

10 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape i) est réalisée en mélangeant dans un contenant (e.g. cristalliseur) comprenant au moins une surface intérieure apte à recevoir ledit mélange :

* ladite suspension colloïdale S_0 comprenant des NP, ladite suspension colloïdale S_0 comprenant de 10^{-4} à 5×10^{-1} mol/l environ, et de préférence de 15 2×10^{-4} à 5×10^{-3} mol/l environ d'or, avec

* une solution S_0' comprenant au moins une macromolécule organique telle que définie dans la présente invention, ladite solution S_0' comprenant de 10^{-3} mol/l à 5 mol/l environ, et de préférence de 5×10^{-3} à 2 mol/l environ de macromolécule organique,

20 étant entendu que :

- le rapport volumique : volume de la suspension colloïdale S_0 /volume de la solution S_0' va de 0,1 à 100 environ, et de préférence de 0,5 à 5 environ, et

- la solution ou suspension colloïdale résultante (i.e. le mélange) 25 présente une hauteur H dans le contenant allant de 0,1 à 30 mm environ, et de préférence de 0,8 à 20 mm environ.

Dans un mode de réalisation préféré, la surface intérieure dudit contenant joue le rôle du support de l'étape ii) [i.e. étapes i) et i-1) concomitantes] et l'étape ii) est réalisé en séchant directement ledit contenant 30 comprenant ledit mélange. Un film dudit matériau bichromatique déposé sur

ladite surface intérieure du contenant est ainsi obtenu.

La solution S_0' peut être une solution aqueuse ou une solution organique. Une solution aqueuse est préférée, en particulier de l'eau distillée ou de l'eau distillée ultrapure.

5 Lorsque S_0' est une solution aqueuse, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'eau, et de préférence encore au moins 90% en volume environ d'eau, par rapport au volume total de liquide dans la solution S_0' .

10 Lorsque S_0' est une solution organique, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'un solvant organique, et de préférence encore au moins 90% en volume environ d'un solvant organique, par rapport au volume total de liquide dans la solution S_0' .

Le solvant organique peut être du dichlorométhane ou un alcool.

15 Ce mode de réalisation est particulièrement adapté lorsque S_0 est une suspension colloïdale aqueuse et S_0' est une solution aqueuse (e.g. 100% d'eau distillée éventuellement ultrapure) et la macromolécule organique est soluble dans S_0 et S_0' .

20 Toutefois, il peut être adapté par des techniques bien connues de l'homme du métier (e.g. étapes de transferts de phase) pour être utilisé lorsque S_0 est une suspension colloïdale aqueuse, S_0' est une solution organique et la macromolécule organique n'est pas soluble dans S_0 . Le transfert de phase peut comprendre la mise en contact de la suspension colloïdale aqueuse S_0 avec la solution organique S_0' puis l'agitation mécanique du mélange résultant ou l'utilisation d'ultrasons sur ledit mélange résultant.
25 Les NP migrent de la phase aqueuse vers la phase organique si l'agent stabilisant le permet.

Dans la présente invention, la concentration molaire en macromolécule dans la solution S_0' correspond à la concentration molaire du monomère de la macromolécule dans la solution S_0' .

30 A titre d'exemple, lorsque l'alcool polyvinylique est utilisé, on calcule

sa concentration en mesurant la concentration du monomère dans la solution S_0' , c'est-à-dire la concentration de l'alcool vinylique (de formule brute C_2H_4O) dans la solution S_0' .

L'étape ii) peut être effectuée à une température allant de 50°C à 5 150°C environ, et de préférence allant de 60°C à 80°C environ, notamment dans une étuve.

L'étape ii) permet d'évaporer les solvants utilisés lors de l'étape i). Cette étape de séchage peut également permettre la polymérisation et éventuellement la réticulation de la macromolécule organique.

10 L'étape ii) peut durer de 30 min à 24 h environ, et de préférence de 3 h à 8 h environ.

Le procédé peut comprendre en outre après l'étape ii), une étape iii) de traitement thermique à une température allant de de 20 à 200°C environ, et de préférence allant de 60°C à 120°C, par exemple dans une étuve.

15 L'étape iii) peut permettre de terminer la polymérisation et éventuellement la réticulation suite à l'étape de séchage ii) selon la macromolécule organique utilisée.

Le procédé peut comprendre en outre après l'étape ii) ou après l'étape iii), une étape iv) au cours de laquelle le film de matériau 20 bichromatique est enlevé ou décollé dudit support.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un matériau bichromatique, sous la forme d'un film translucide, comprenant des NP et au moins une macromolécule organique, lesdites NP étant stables dans ladite macromolécule organique. De ce fait, le film est homogène et les NP sont uniformément 25 réparties dans ledit film. L'effet bichromatique est également stable dans le temps. En outre, le procédé de l'invention évite la précipitation des NP lors des étapes i), i-1), ii), iii) et iv) et ainsi leur agglomération pouvant engendrer la perte de l'effet bichromatique.

Le matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide est de 30 préférence uniquement constitué des NP et d'une ou plusieurs

macromolécule(s) organique(s) afin d'éviter la présence d'éléments qui pourraient diminuer ou annuler l'effet bichromatique souhaité.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la suspension colloïdale S_0 telle que définie dans l'invention (i.e. comprenant
5 les NP sous forme sphérique et présentent un diamètre allant de 70 à 100 nm environ, et de préférence allant de 75 à 90 nm environ), est préalablement préparée selon les étapes suivantes :

A) une étape de préparation d'une suspension colloïdale comprenant des germes d'un métal choisi parmi l'or, le platine, le palladium, le cuivre et
10 l'argent, et de préférence choisi parmi l'or, le platine, l'argent et le cuivre, lesdits germes de métal étant sous forme sphérique et présentant un diamètre allant de 1 à 30 nm environ, et de préférence de 1 à 15 nm environ, ladite suspension colloïdale aqueuse comprenant une concentration molaire en métal allant de 5×10^{-5} à 10^{-2} mol/l, environ, et de préférence allant de 1×10^{-4} à 2×10^{-3} mol/l environ, et
15

B) une étape de préparation d'une suspension colloïdale S_0 telle que définie dans la présente invention, à partir de la suspension colloïdale comprenant des germes de l'étape A).

Ce procédé permet plus particulièrement d'obtenir des nanoparticules
20 sous forme « cœur/coquille » lorsque les germes sont des germes d'un métal choisi parmi le platine, le palladium, le cuivre et l'argent, et de préférence choisi parmi le platine, le cuivre et l'argent.

L'étape A) peut être effectuée par la méthode de Turkevich-Frens précitée, par radiolyse ou par irradiation, notamment selon des techniques
25 bien connues de l'homme du métier [Abidi et al., *Light-driven reactions and materials in the environmental technology*, 2010, 4, 3, 170-188 ; Abidi et al., *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 35, 14794-14803 ; Singh et al., *J. Phys. Chem. Lett*, 2013, 4, 3958-3961] .

La suspension colloïdale de l'étape A) peut être une suspension
30 colloïdale aqueuse ou une suspension colloïdale organique. Une suspension colloïdale aqueuse est préférée, en particulier de l'eau distillée ou de l'eau

distillée ultrapure.

Lorsque la suspension colloïdale de l'étape A) est une suspension colloïdale aqueuse, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'eau, et de préférence encore au moins 90% en volume environ
5 d'eau, par rapport au volume total de liquide dans ladite suspension colloïdale.

Lorsque la suspension colloïdale de l'étape A) est une suspension colloïdale organique, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'un solvant organique, et de préférence encore au moins 90% en volume environ d'un solvant organique, par rapport au volume total de liquide
10 dans ladite suspension colloïdale.

Le solvant organique peut être du toluène, du benzène ou un alcool.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, les germes sont des germes d'or et l'étape A) comprend :

- une sous-étape **A₁**) de chauffage à la température d'ébullition d'une
15 solution **S₁** comprenant au moins un sel d'or dans lequel l'or est à l'état d'oxydation (+III) ou (+I), la concentration molaire en ion or $[Au^{3+}]$ ou $[Au^+]$ dans ladite solution aqueuse **S₁** allant de 5×10^{-5} à 10^{-2} mol/l, environ, et allant de préférence de 1×10^{-4} à 2×10^{-3} mol/l environ,

- une sous-étape **A₂**) de mélange de la solution **S₁** de la sous-étape **A₁**)
20 avec une solution **S₂** comprenant au moins un agent réducteur et éventuellement un agent stabilisant, la concentration molaire en agent réducteur dans ladite solution **S₂** $[Agent\ réducteur]$ allant de 5×10^{-5} mol/l environ à 5×10^{-1} mol/l environ, et de préférence allant de 5×10^{-3} mol/l environ à 2×10^{-1} mol/l environ, étant entendu que le rapport molaire : nombre de
25 moles d'agent réducteur / nombre de moles d'ion or Au^{3+} ou Au^+ va de 0,1 à 20 environ, et de préférence de 0,2 à 10 environ,

- une sous-étape **A₃**) de maintien du chauffage à la température d'ébullition du mélange de la sous-étape **A₂**) jusqu'à la réduction complète de l'or (III) ou l'or (I) en or (0), et

30 - une sous-étape **A₄**) de refroidissement à température ambiante afin

d'obtenir une suspension colloïdale comprenant des germes telle que définie dans la présente invention.

Lorsque l'or est à l'état d'oxydation (+III), le sel d'or peut être choisi parmi l'acide tétrachloroaurique HAuCl_4 , le tétrachloroaurate de potassium
5 KAuCl_4 et leur mélange.

Lorsque l'or est à l'état d'oxydation (+I), le sel d'or peut être du cyanure d'or.

Un sel dans lequel l'or est à l'étape d'oxydation (+III) est préféré.

L'agent réducteur peut être choisi parmi le citrate de sodium, le
10 borohydrure de sodium, l'hydrazine, l'hydroquinone et un de leurs mélanges.

Lorsque l'agent réducteur a des propriétés stabilisantes ou surfactantes, comme c'est le cas du citrate de sodium, la solution S_2 ne comprend pas d'agent stabilisant supplémentaire.

Lorsque l'agent réducteur n'a pas de propriétés stabilisantes ou
15 surfactantes, la solution S_2 comprend un agent stabilisant.

L'agent stabilisant peut être choisi parmi les polymères tels que l'alcool polyvinylique ou l'acide polyacrylique, le poly(éthylèneglycol) (PEG), les dérivés soufrés tels que les thiols, les ligands à base de triphénylphosphine, les dendrimères, les tensioactifs tels que le bromure de
20 cetyltriméthylammonium (CTAB), le dodécylsulfate de sodium (SDS) ou les tensioactifs aminés.

La concentration en agent stabilisant dans ladite solution S_2 peut aller de 10^{-3} mol/l environ à 5×10^{-1} mol/l environ, et de préférence de 2×10^{-3} mol/l environ à 10^{-2} mol/l environ.

25 La solution S_1 (respectivement S_2) peut être une solution aqueuse ou une solution organique. Une solution aqueuse est préférée, en particulier de l'eau distillée ou de l'eau distillée ultrapure.

Lorsque S_1 (respectivement S_2) est une solution aqueuse, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'eau, et de
30 préférence encore au moins 90% en volume environ d'eau, par rapport au

volume total de liquide dans ladite solution S_1 (respectivement S_2).

Lorsque S_1 (respectivement S_2) est une solution organique, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'un solvant organique, et de préférence encore au moins 90% en volume environ d'un solvant organique, par rapport au volume total de liquide dans ladite solution S_1 (respectivement S_2).

Le solvant organique peut être du toluène, du benzène ou un alcool.

Dans la présente invention, la résistivité de l'eau ultrapure est de préférence d'au moins $10\text{M}\Omega.\text{cm}$, telle que mesurée par un générateur d'eau MilliQ à 25°C (purificateurs d'eau vendus par la société Merck-Millipore).

L'étape B) permet à partir des germes de l'étape A) de former des NP en suspension colloïdale sous forme sphérique et présentant un diamètre allant de 70 à 100 nm environ, et de préférence allant de 75 à 90 nm environ (i.e. de former une suspension colloïdale S_0 telle que définie dans la présente invention).

Les NP en suspension colloïdale (i.e. suspension colloïdale S_0) à l'issue de l'étape B) ne peuvent pas être conservées sous forme de poudre, elles sont nécessairement conservées en suspension colloïdale.

Il n'est pas nécessaire d'éliminer les sous-produits, l'agent réducteur et l'agent stabilisant avant l'étape i). Ces composés peuvent être présents dans le matériau bichromatique de l'invention puisqu'ils n'altèrent pas les propriétés optiques dudit film.

Il convient de noter qu'il n'est pas possible de former directement au cours de l'étape A) des NP sous forme sphérique et présentant un diamètre allant de 70 à 100 nm environ, et de préférence allant de 75 à 90 nm environ.

En effet, les méthodes de synthèse connues de l'homme du métier bien que permettant de former des particules sous forme sphérique et présentant un diamètre allant de 70 à 100 nm environ (cf. méthode de Turkevich-Frens précitée), ne peuvent pas conduire à des particules monodisperses. En effet, la préparation en une seule étape de nanoparticules

d'or de diamètre supérieur à 30 nm conduit à des nanoparticules polydisperses, induisant une altération de l'effet bichromatique du matériau final obtenu.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention,
5 les germes sont des germes d'or et l'étape **B)** comprend :

- une sous-étape **Bi)** de chauffage à la température d'ébullition d'une solution S_3 comprenant au moins un sel d'or dans lequel l'or est à l'état d'oxydation (+III) ou (+I), la concentration en ion or $[Au^{3+}]$ ou $[Au^+]$ dans ladite solution S_3 allant de 10^{-4} mol/l environ à 0,1 mol/l environ, et de
10 préférence allant de 5×10^{-4} mol/l environ à 10^{-2} mol/l environ,

- une sous-étape **B₂)** de mélange de la solution S_3 de la sous-étape **Bi)** avec la suspension colloïdale comprenant des germes telle qu'obtenue à l'étape A) ou à la sous-étape $A_4)$, étant entendu que le rapport molaire défini par le nombre de moles d'ion or Au^{3+} ou Au^+ de la solution S_3 /le nombre de
15 moles d'or Au^0 de la suspension colloïdale de germes d'or va de 5 à 1000 environ, et de préférence de 10 à 100 environ,

- une sous-étape **B₃)** de mélange d'une solution S_4 comprenant au moins un agent réducteur et éventuellement un agent stabilisant avec le mélange de la sous-étape **B₂)**, la concentration en agent réducteur dans ladite
20 solution S_4 [Agent réducteur] allant de 2×10^{-5} mol/l environ à 2 mol/l environ, et de préférence allant de 10^{-4} mol/l environ à 0,7 mol/l, étant entendu que le rapport molaire : nombre de moles d'agent réducteur / nombre de moles d'ion or Au^{3+} ou Au^+ va de 0,1 à 10 environ, et de préférence de 0,1 à 3 environ,

25 - une sous-étape **B₄)** de maintien du chauffage à la température d'ébullition du mélange de la sous-étape **B₃)** jusqu'à la réduction complète de l'or (III) ou l'or (I) en or (0), et

- une sous-étape **B₅)** de refroidissement à température ambiante afin d'obtenir une suspension colloïdale S_0 telle que définie dans la présente
30 invention.

Le sel d'or et l'agent réducteur sont tels que définis précédemment.

La concentration en agent stabilisant dans ladite solution S_4 peut aller de 10^{-3} mol/l environ à 1 mol/l environ, et de préférence de 2×10^{-3} mol/l environ à 0,1 mol/l environ.

La solution S_3 (respectivement S_4) peut être une solution aqueuse ou
5 une solution organique. Une solution aqueuse est préférée, en particulier de l'eau distillée ou de l'eau distillée ultrapure.

Lorsque S_3 (respectivement S_4) est une solution aqueuse, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'eau, et de préférence encore au moins 90% en volume environ d'eau, par rapport au
10 volume total de liquide dans ladite solution S_3 (respectivement S_4).

Lorsque S_3 (respectivement S_4) est une solution organique, elle comprend de préférence au moins 80% en volume environ d'un solvant organique, et de préférence encore au moins 90% en volume environ d'un solvant organique, par rapport au volume total de liquide dans ladite solution
15 S_3 (respectivement S_4).

Le solvant organique peut être du toluène, du dichlorométhane, du benzène ou un alcool.

Le matériau bichromatique sous forme de film obtenu par le procédé conforme au premier objet de l'invention peut être appliqué sur tout type de
20 substrat transparent ou translucide tel que des emballages plastiques, des flacons, notamment en verre, du papier cellulosique, etc..

Selon une première variante, le support de l'étape ii) est un substrat transparent ou translucide. Dans ce cas, l'ensemble obtenu (film bichromatique + substrat) présente un effet bichromatique et peut être
25 directement utilisé dans les applications telles que définies dans la présente invention.

Selon une deuxième variante, le support de l'étape ii) n'est pas un substrat transparent ou translucide. Dans ce cas, le procédé comprend en outre après l'étape iv), une étape v) d'application du film bichromatique sur un
30 substrat transparent ou translucide.

Cette étape v) peut être effectuée par collage, notamment à l'aide d'un adhésif.

Le substrat transparent ou translucide peut être en verre, en vitro-céramique, en céramique, en matière plastique ou en papier cellulosique.

5 L'invention a pour deuxième objet un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide tel qu'obtenu selon le procédé conforme au premier objet, ledit matériau bichromatique comprenant des NP et au moins une macromolécule organique choisie parmi les protéines, les polysaccharides et les polymères synthétiques, ledit matériau étant caractérisé en ce qu'il
10 présente deux couleurs complémentaires distinctes à l'œil nu, une couleur en transmission et une couleur en rétrodiffusion et en ce que :

* les NP sont sous forme sphérique et présentent un diamètre allant de 70 à 100 nm environ, et de préférence allant de 75 à 90 nm environ, et

* ledit film présente une densité volumique allant de $0,5 \times 10^{10}$ à
15 $5,0 \times 10^{10}$ de NP/cm³ environ pour 1 mm d'épaisseur E de film, et de préférence de $1,0 \times 10^{10}$ à $3,0 \times 10^{10}$ de NP/cm³ environ pour 1 mm d'épaisseur E de film.

Le matériau de l'invention est un film homogène dans lequel les NP sont uniformément réparties. L'effet bichromatique est stable dans le temps.

Le film peut présenter une épaisseur E allant de 10 μm environ à
20 10 mm environ, et de préférence de 0,5 à 3 mm environ.

Il convient de noter que lorsque le film présente une épaisseur de 100 pm, soit une épaisseur dix fois plus faible que si son épaisseur était de 1 mm, sa densité volumique est dix fois plus élevée pour obtenir le même effet bichromatique, soit une densité allant de $0,5 \times 10^{11}$ à $5,0 \times 10^{11}$ de NP/cm³
25 environ pour 100 pm d'épaisseur E de film, et de préférence de $1,0 \times 10^{11}$ à $3,0 \times 10^{11}$ de NP/cm³ environ pour 100 pm d'épaisseur E de film. En d'autres termes, le film présente une densité volumique D_v variant de $D_{v1} = (0,5 \times 10^{10})/E$ NP/cm³ environ à $D_{v2} = (5,0 \times 10^{10})/E$ NP/cm³ environ, et de préférence variant de $D_{v1'} = (1,0 \times 10^{10})/E$ NP/cm³ environ à $D_{v2'} = (3,0 \times 10^{10})/E$
30 NP/cm³ environ, E étant l'épaisseur du film en mm.

L'épaisseur E du film est de préférence sensiblement constante.

L'invention a pour troisième objet l'utilisation d'un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide tel qu'obtenu selon le procédé conforme au premier objet de l'invention ou conforme au deuxième
5 objet de l'invention pour revêtir un substrat transparent ou translucide.

Le substrat transparent ou translucide peut être en verre, en vitro-céramique, en céramique, en papier cellulosique ou en matière plastique.

L'invention a pour quatrième objet l'utilisation d'un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide tel qu'obtenu selon le
10 procédé conforme au premier objet de l'invention ou conforme au deuxième objet de l'invention comme moyen d'authentification (e.g. signature particulière, marquage évident ou marquage non évident), de décoration ou de protection.

Comme moyen d'authentification, il peut être utilisé :

- 15 - pour marquer des emballages dans le domaine de l'agroalimentaire, notamment lorsque le substrat est en plastique, ou
- pour résoudre des problèmes de falsification et de contrefaçon de pièces de paiement et de documents officiels puisque aucun système de photocopie ne permet la reproduction des effets bichromatiques dudit
20 matériau, par exemple en marquant des papiers de sécurité.

Comme moyen de protection, le matériau bichromatique de l'invention peut s'avérer utile pour revêtir des fenêtres de maisons ou de voitures dans les pays chauds, de façon à ce qu'ils réfléchissent la chaleur tout en laissant passer la lumière à travers le verre, réduisant ainsi le besoin en climatisation.

25 Il peut également être utilisé pour revêtir des lunettes de protection solaire ou des lunettes correctives.

Il peut être envisagé pour des écrans ou filtres de protection laser.

Comme moyen de décoration, le matériau bichromatique de l'invention peut également être utilisé dans le domaine du luxe, notamment pour décorer
30 des flacons de parfum, des flacons de lotions cosmétiques ou des bijoux ; ou

dans le domaine de la grande distribution pour décorer tout type d'objet transparent ou translucide, tels que des vases, des luminaires, etc..

EXEMPLES

Les matières premières utilisées dans les exemples sont listées
5 ci-après :

- tétrachloroaurate de potassium KAuCl_4 , de pureté 99,995%,
Sigma-Aldrich,

- eau distillée ultrapure, Milli-Q, de résistivité 18,2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$, Merck
Millipore,

10 - tricitrate de sodium dihydraté, de pureté 99%, Sigma-Aldrich,

- alcool polyvinylique, de pureté 99%, de masse molaire 86000 g/mol,
Sigma-Aldrich,

- poudre de gélatine, 24350.262, VWR, Prolabo.

Sauf indications contraires, tous les matériaux ont été utilisés tels que
15 reçus des fabricants.

EXEMPLE 1

Fabrication d'un matériau bichromatique conforme à l'invention et tel qu'obtenu selon le procédé conforme à l'invention

1.1 Préparation de la suspension colloïdale aqueuse de germes d'or
20 [étape A) du procédé conforme à l'invention]

Une solution aqueuse comprenant 9,45 mg de tétrachloroaurate de
potassium dans 100 ml d'eau distillée ultrapure a été préparée et portée à
ébullition. La concentration en ion or $[\text{Au}^{3+}]$ dans ladite solution aqueuse était
de 0,25 mmol/l.

25 Une solution aqueuse comprenant 100 mg de tricitrate de sodium dans
10 ml d'eau distillée ultrapure a été préparée. La concentration en tricitrate de
sodium dans ladite solution aqueuse était de 34 mmol/l.

5 mL de la solution aqueuse de citrate de sodium ont été ajoutés aux

100 ml de solution aqueuse de tétrachloroaurate.

Le mélange résultant a été maintenu à ébullition jusqu'à la réduction complète de l'or (III) en or (0) (la solution devient rouge), puis il a été refroidi à température ambiante.

5 Une suspension colloïdale aqueuse de germes d'or sous forme sphérique et présentant un diamètre de 15 nm environ a été obtenue et comprenait $2,4 \times 10^{-4}$ mol/l d'or.

La figure 1a montre les germes d'or obtenus à l'issue de l'étape A) par 10 microscopie électronique à transmission (MET). Ils présentent un diamètre de 15 nm environ.

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission dans la présente invention ont été effectuées à l'aide d'un microscope vendu sous la dénomination commerciale 100 CX II par la société JEOL.

La Figure 1b montre un spectre UV-visible d'absorption d'une telle 15 suspension colloïdale, obtenue à travers une cuve de 1 mm d'épaisseur. Ce spectre a été obtenu avec un spectromètre CARY 5000 de la société Agilent.

1.2 Préparation de la suspension colloïdale aqueuse de nanoparticules d'or [étape B] du procédé conforme à l'invention]

20 Une solution aqueuse comprenant 3,78 mg de tétrachloroaurate de potassium dans 10 ml d'eau distillée ultrapure a été préparée et portée à ébullition. La concentration en ion or $[\text{Au}^{3+}]$ dans ladite solution aqueuse était de 1 mmol/l.

1 ml de la suspension colloïdale aqueuse de germes d'or telle que 25 préparée à l'exemple 1.1 ci-dessus a été ajoutée à la solution aqueuse de tétrachloroaurate.

Le rapport molaire nombre de moles d'ion or Au^{3+} de la solution aqueuse /nombre de moles d'or Au^0 de la solution aqueuse de germes d'or était de 41,7.

150 pL de la solution aqueuse de citrate de sodium précédemment 30 préparée à l'exemple 1.1 ont été ajoutés à la solution aqueuse de

tétrachloroaurate et de germes d'or.

Le mélange résultant a été maintenu à ébullition jusqu'à la réduction complète de l'or (III) en or (0) (la solution devient brune/violette), puis il a été refroidi à température ambiante.

5 Une suspension colloïdale aqueuse de nanoparticules d'or monodisperses sous forme sphérique et présentant un diamètre de 85 nm environ a été obtenue et comprenait 0,92 mmol/l d'or.

La figure 2a montre les nanoparticules d'or obtenues à l'issue de l'étape B) par microscopie électronique en transmission (MET).

10 La figure 2b montre un spectre UV-visible de ces NP. Elles présentent un diamètre de 85 nm environ.

1.3 Préparation d'un matériau bichromatique conforme à l'invention

Une solution aqueuse comprenant 4,4 g d'alcool polyvinylique PVA dans 100 ml d'eau distillée ultrapure a été préparée.

15 La concentration molaire en PVA dans la solution aqueuse était de 1 mol/l.

Puis, dans un cristalliseur de diamètre 3 cm, 2 ml de la suspension colloïdale aqueuse de nanoparticules d'or telle que préparée à l'exemple 1.2 ci-dessus a été mélangé avec 3 ml de ladite solution aqueuse de PVA. La
20 hauteur H de la suspension colloïdale résultante dans le cristalliseur était de 8 mm.

La concentration en or dans le mélange était de 0,37 mmol/l.

La concentration molaire en PVA dans le mélange était de 0,6 mol/l.

Puis le mélange a été placé dans une étuve à 70°C jusqu'à évaporation
25 complète de l'eau (10 heures environ).

Le film obtenu présentait une épaisseur E de 90 pm environ.

Le film présentait une densité volumique de $1,2 \times 10^{11}$ NP/cm³ pour 90 pm d'épaisseur E de film, ce qui correspond à une densité volumique de $1,08 \times 10^{10}$ NP/cm³ pour 1 mm d'épaisseur E de film.

Le film obtenu présentait un coefficient de transmission optique de 32% environ, mesuré par un spectromètre UV-visible conventionnel à 490 nm.

La figure 3 montre le film qui est de couleur bleu en transmission (figure 3a) et orange en rétrodiffusion (figure 3b).

5

EXEMPLE 2

Fabrication d'un matériau bichromatique conforme à l'invention et tel qu'obtenu selon le procédé conforme à l'invention

Une solution aqueuse comprenant 10 g de gélatine dans 20 ml d'eau distillée ultrapure a été préparée.

10

Puis, dans un cristalliseur de diamètre 3 cm, 3 ml de la suspension colloïdale aqueuse de nanoparticules d'or telle que préparée à l'exemple 1.2 ci-dessus a été mélangé avec 2 ml de ladite solution aqueuse de gélatine. La hauteur H de la suspension colloïdale résultante dans le cristalliseur était de 5 mm.

15

La concentration en or dans le mélange était de 0,37 de mmol/l.

Puis le mélange a été placé dans une étuve à 70°C jusqu'à évaporation complète de l'eau (10 heures environ).

Le film obtenu présentait une épaisseur E de 2 mm environ.

20 Le film présentait une densité volumique de $1,1 \times 10^{10}$ NP/cm³ pour 2 mm d'épaisseur E de film, ce qui correspond à une densité volumique de $2,2 \times 10^{10}$ NP/cm³ pour 1 mm d'épaisseur E de film.

Le film obtenu présentait un coefficient de transmission optique de 20% environ, mesuré par un spectromètre UV-visible conventionnel à 490 nm.

25 La figure 4 montre le film qui est de couleur bleu en transmission (figure 4a) et orange en rétrodiffusion (figure 4b).

EXEMPLE 3 COMPARATIF

Fabrication d'un matériau non conforme à l'invention

Une solution aqueuse comprenant 6,8 mg de tétrachloroaurate de

potassium dans 20 ml d'eau distillée ultrapure a été préparée et portée à ébullition. La concentration en ion or $[Au^{3+}]$ dans ladite solution aqueuse était de 0,9 mmol/l.

Une solution aqueuse comprenant 100 mg de tricitrate de sodium dans 5 10 ml d'eau distillée ultrapure a été préparée. La concentration en tricitrate de sodium dans ladite solution aqueuse était de 34 mmol/l.

0,8 ml de la solution aqueuse de citrate de sodium ont été ajoutés aux 20 ml de solution aqueuse de tétrachloroaurate.

Le mélange résultant a été maintenu à ébullition jusqu'à la réduction 10 complète de l'or (III) en or (0) (la solution devient brun-rouge), puis il a été refroidi à température ambiante.

Une suspension colloïdale aqueuse de nanoparticules d'or a été obtenue et comprenait 0,86 mmol/l d'or.

La figure 5a montre lesdites nanoparticules d'or par microscopie 15 électronique à transmission (MET). Elles sont grossièrement sphériques et présentent un diamètre de 30 nm environ.

Une solution aqueuse comprenant 4,4 g d'alcool polyvinylique PVA dans 100 ml d'eau distillée ultrapure a été préparée.

La concentration molaire en PVA dans la solution aqueuse était de 20 1 mol/l.

Puis, dans un cristalliseur de diamètre 3 cm, 2 ml de la suspension colloïdale aqueuse de nanoparticules d'or telle que préparée ci-dessus a été mélangé avec 3 ml de ladite solution aqueuse de PVA. La hauteur H de la solution résultante dans le cristalliseur était de 5 mm.

25 La concentration en or dans le mélange était de 0,35 mmol/l.

La concentration molaire en PVA dans le mélange était de 0,6 mol/l.

Puis le mélange a été placé dans une étuve à 70°C jusqu'à évaporation complète de l'eau (10 heures environ).

Le film obtenu présentait une épaisseur E de 90 pm environ.

Le film obtenu présentait un coefficient de transmission optique de 40% environ, mesuré par un spectromètre UV-visible conventionnel à 490 nm.

La figure 5b montre le film qui est de couleur violette aussi bien en transmission qu'en rétrodiffusion. L'effet bichromatique n'est donc pas
5 observé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide, ledit matériau bichromatique comprenant des nanoparticules monodisperses constituées d'or et éventuellement d'un métal noble choisi parmi le platine, le palladium, l'argent et le cuivre (NP), et au moins une macromolécule organique choisie parmi les protéines, les polysaccharides et les polymères synthétiques, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

i) une étape de mélange d'au moins une macromolécule organique choisie parmi les protéines, les polysaccharides et les polymères synthétiques avec une suspension colloïdale S_0 de NP, et

ii) une étape de séchage du mélange de l'étape i), afin de former un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide déposé sur un support,

ledit procédé étant caractérisé en ce que :

* les NP sont sous forme sphérique et présentent un diamètre allant de 70 à 100 nm,

* la concentration molaire en or dans le mélange de l'étape i) va de 10^{-4} à 5×10^{-1} mol/l,

* la concentration molaire en macromolécule dans le mélange de l'étape i) va de 0,001 à 5 mol/l,

* le film présente une densité volumique allant de $0,5 \times 10^{10}$ à $5,0 \times 10^{10}$ de NP/cm³ pour 1 mm d'épaisseur E de film, et

* ledit matériau présente deux couleurs complémentaires distinctes à l'œil nu, une couleur en transmission et une couleur en rétrodiffusion.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film présente une épaisseur E allant de 10 pm à 10 mm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le support est un substrat transparent ou translucide.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le substrat transparent ou translucide est en verre, en vitro-céramique, en céramique, en matière plastique ou en papier cellulosique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la suspension colloïdale S_0 comprend de 10^{-4} à 5×10^{-1} mol/l d'or.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape i) est réalisée en mélangeant dans un contenant comprenant au moins une surface intérieure apte à recevoir ledit mélange :

10 * ladite suspension colloïdale S_0 comprenant des NP, ladite suspension colloïdale S_0 comprenant de 10^{-4} à 5×10^{-1} mol/l d'or, avec

* une solution S_0' comprenant ladite macromolécule organique, ladite solution S_0' comprenant de 10^{-3} à 5 mol/l de macromolécule organique,

étant entendu que :

15 - le rapport volumique : volume de la suspension colloïdale S_0 /volume de la solution S_0' va de 0,1 à 100, et

- la suspension résultante présente une hauteur H dans le contenant allant de 0,1 à 30 mm.

20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre entre l'étape i) et l'étape ii), une étape i-1) d'application du mélange de l'étape i) sur ledit support.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la surface intérieure dudit contenant joue le rôle du support de l'étape ii) et l'étape ii) est réalisé en séchant directement ledit contenant comprenant ledit mélange.

25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape ii) est effectuée à une température allant de 50°C à 150°C.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre après l'étape ii), une étape iii) de

traitement thermique à une température allant de 20 à 200°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre après l'étape ii) ou après l'étape iii), une étape iv) au cours de laquelle le film de matériau bichromatique est
5 enlevé ou décollé dudit support.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la suspension colloïdale S_0 est préalablement préparée selon les étapes suivantes :

A) une étape de préparation d'une suspension colloïdale comprenant
10 des germes d'un métal choisi parmi l'or, le platine, le palladium, le cuivre et l'argent, lesdits germes de métal étant sous forme sphérique et présentant un diamètre allant de 1 à 30 nm, ladite suspension colloïdale aqueuse comprenant une concentration molaire en métal allant de 5×10^{-5} mol/l à 10^{-2} mol/l, et

15 B) une étape de préparation de ladite suspension colloïdale S_0 à partir de la suspension colloïdale comprenant des germes de l'étape A).

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape A) est effectuée par la méthode de Turkevich-Frens, par radiolyse ou par irradiation.

20 14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les germes sont des germes d'or et l'étape A) comprend :

- une sous-étape **Ai)** de chauffage à la température d'ébullition d'une solution **Si** comprenant au moins un sel d'or dans lequel l'or est à l'état d'oxydation (+III) ou (+1), la concentration molaire en ion or $[Au^{3+}]$ ou $[Au^+]$
25 dans ladite solution aqueuse **Si** allant de 5×10^{-5} mol/l à 10^{-2} mol/l,

- une sous-étape **A₂)** de mélange de la solution **Si** de la sous-étape **Ai)** avec une solution **S₂** comprenant au moins un agent réducteur et éventuellement un agent stabilisant, la concentration molaire en agent réducteur dans ladite solution **S₂** [Agent réducteur] allant de 5×10^{-5} mol/l à
30 5×10^{-1} mol/l, étant entendu que le rapport molaire : nombre de moles d'agent

réducteur / nombre de moles d'ion or Au^{3+} ou Au^+ va de 0,1 à 20,

- une sous-étape A_3) de maintien du chauffage à la température d'ébullition du mélange de la sous-étape A_2) jusqu'à la réduction complète de l'or (III) ou l'or (I) en or (0), et

5 - une sous-étape A_4) de refroidissement à température ambiante afin d'obtenir ladite suspension colloïdale comprenant des germes d'or.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 ou 14, caractérisé en ce que les germes sont des germes d'or et l'étape **B**) comprend :

10 - une sous-étape **Bi**) de chauffage à la température d'ébullition d'une solution S_3 comprenant au moins un sel d'or dans lequel l'or est à l'état d'oxydation (+III) ou (+I), la concentration en ion or $[\text{Au}^{3+}]$ ou $[\text{Au}^+]$ dans ladite solution S_3 allant de 10^{-4} mol/l à 0,1 mol/l,

- une sous-étape **B₂**) de mélange de la solution S_3 de la sous-étape **Bi**)
15 avec la suspension colloïdale comprenant des germes telle qu'obtenue à l'étape A) ou à la sous-étape A_4), étant entendu que le rapport molaire défini par le nombre de moles d'ion or Au^{3+} ou Au^+ de la solution S_3 /le nombre de moles d'or Au^0 de la suspension colloïdale de germes d'or va de 5 à 1000,

- une sous-étape **B₃**) de mélange d'une solution S_4 comprenant au
20 moins un agent réducteur et éventuellement un agent stabilisant avec le mélange de la sous-étape **B₂**), la concentration en agent réducteur dans ladite solution S_4 [Agent réducteur] allant de 2×10^{-5} mol/l à 2 mol/l, étant entendu que le rapport molaire : nombre de moles d'agent réducteur / nombre de moles d'ion or Au^{3+} ou Au^+ va de 0,1 à 10,

25 - une sous-étape **B₄**) de maintien du chauffage à la température d'ébullition du mélange de la sous-étape **B₃**) jusqu'à la réduction complète de l'or (III) ou l'or (I) en or (0), et

- une sous-étape **B₅**) de refroidissement à température ambiante afin d'obtenir ladite suspension colloïdale S_0 .

30 16. Matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide tel

qu'obtenu selon le procédé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 15, ledit matériau bichromatique comprenant des NP et au moins une macromolécule organique choisie parmi les protéines, les polysaccharides et les polymères synthétiques, ledit matériau étant caractérisé en ce qu'il présente deux couleurs complémentaires distinctes à l'œil nu, une couleur en transmission et une couleur en rétrodiffusion et en ce que :

* les NP sont sous forme sphérique et présentent un diamètre allant de 70 à 100 nm, et

* ledit film présente une densité volumique allant de $0,5 \times 10^{10}$ à $5,0 \times 10^{10}$ de NP/cm³ pour 1 mm d'épaisseur E de film.

17. Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur E allant de 10 pm à 10 mm.

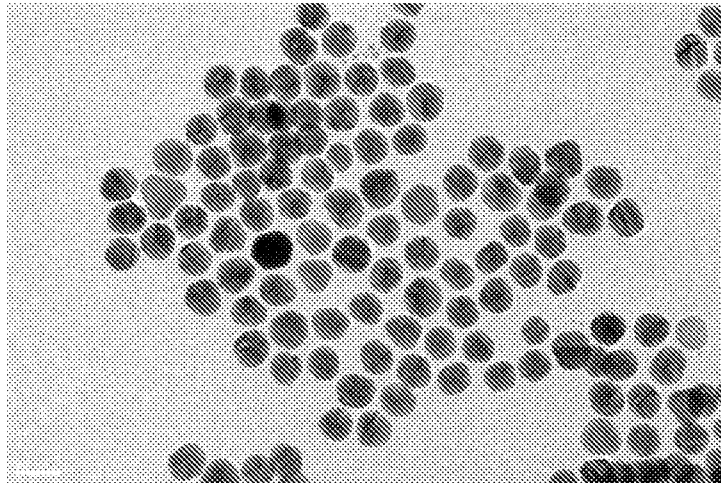
18. Utilisation d'un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide tel qu'obtenu selon le procédé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 15 ou tel que défini à la revendication 16 ou 17, pour revêtir un substrat transparent ou translucide.

19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que le substrat transparent ou translucide est en verre, en vitro-céramique, en céramique, en matière plastique ou en papier cellulosique.

20. Utilisation d'un matériau bichromatique sous la forme d'un film translucide tel qu'obtenu selon le procédé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 15 ou tel que défini à la revendication 16 ou 17, comme moyen d'authentification, de décoration ou de protection.

1/4

a)



b)

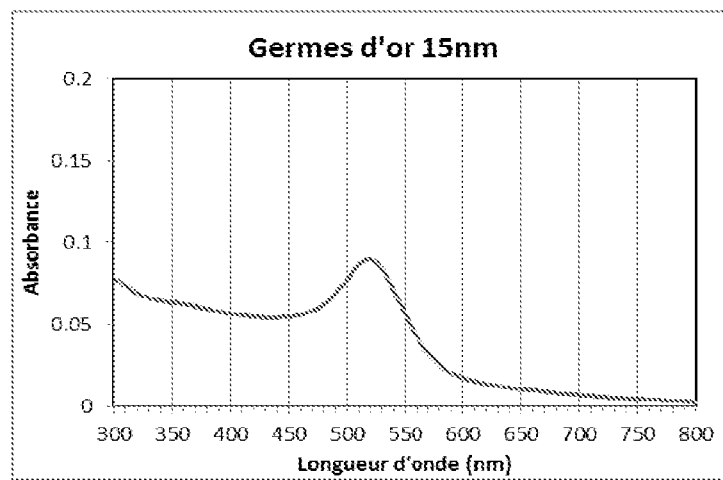
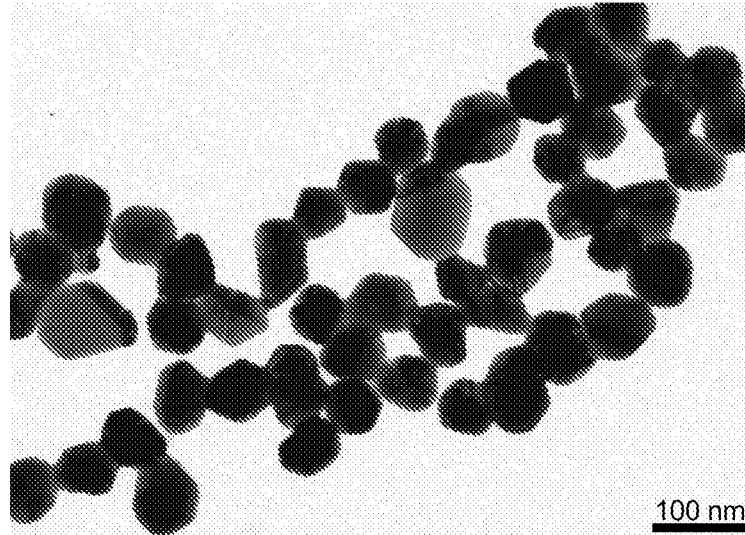


FIG.1

a)



b)

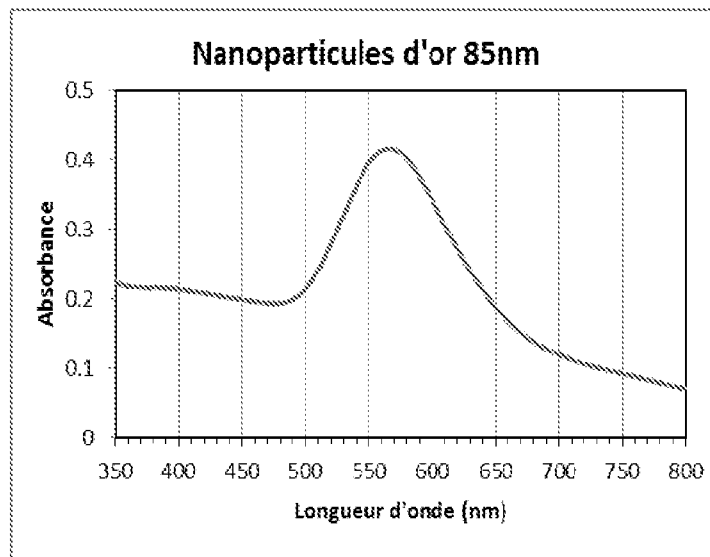
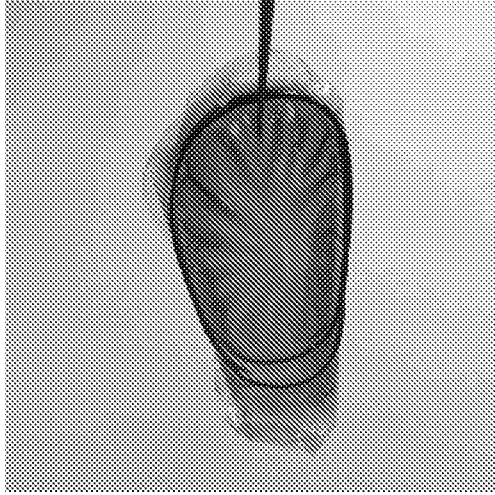


FIG.2

3/4

a)



b)

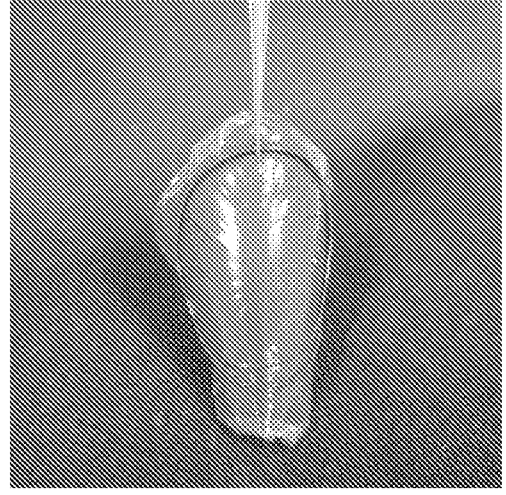
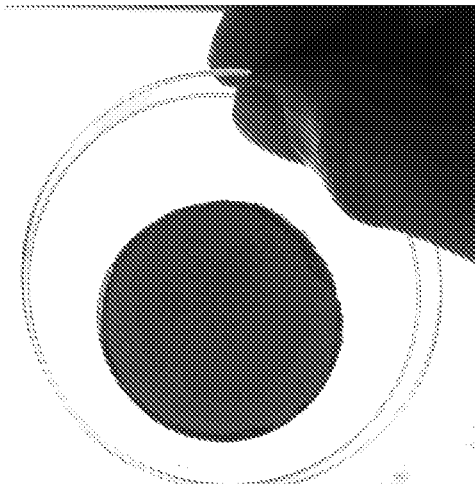


FIG.3

a)



b)

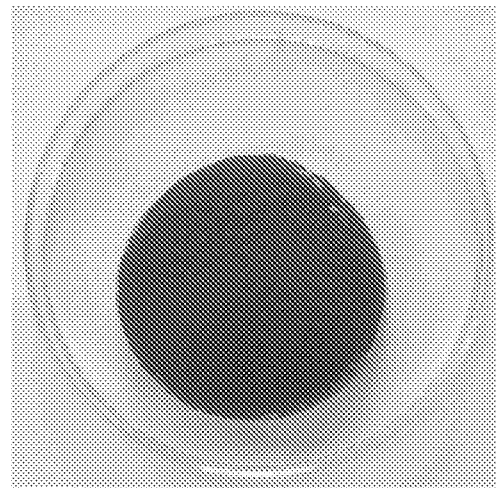
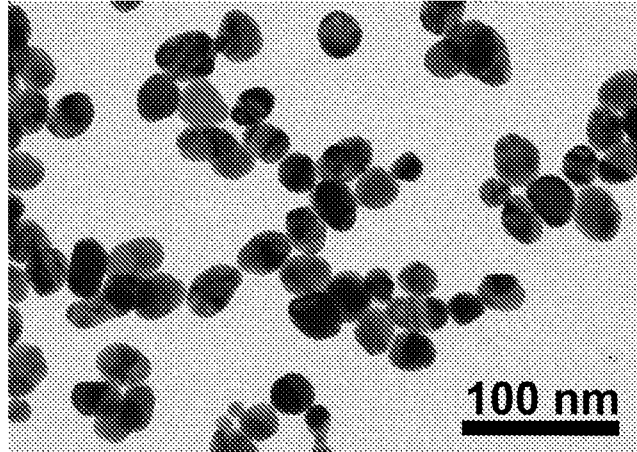


FIG.4

4/4

a)



b)

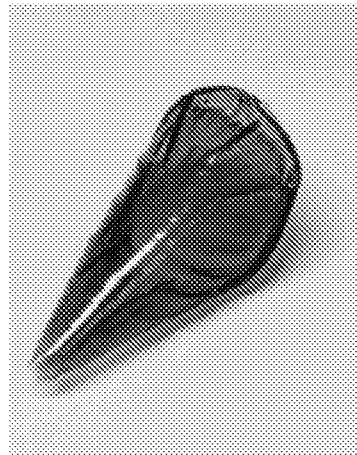


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2016/051902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	B22F9/00	C08J5/22	C08K3/08	G02B5/00	G02F1/00
	B29D11/00	B32B17/10	B32B18/00	B32B29/00	B82Y20/00
	C03C17/00	C03C17/06	C03C17/28	G02B1/10	
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)									
B22F	C08J	C08K	G02B	G02F	B29D	B32B	B82Y	C03C	

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WALTER CASERI : " INORGANIC NANOPARTICLES AS OPTICALLY EFFECTIVE ADDITIVES FOR POLYMERS", CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS, vol . 196, no. 5, 15 December 2008 (2008-12-15) , pages 549-572 , XP055242533 , US ISSN: 0098-6445 , DOI : 10.1080/00986440802483954	16-20
A	page 551, line 23 - page 554, line 13; figure 7 page 560, line 14 - page 565, line 21 ----- -/- .	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 October 2016	14/10/2016

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 Pollio, Marco
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051902

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	D.J. BARBER, I. C. FREESTONE: "AN INVESTIGATION OF THE ORIGIN OF THE COLOUR OF THE LYCURGUS CUP BY ANALYTICAL TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY", ARCHAEOOMETRY, 1990, - 1990, pages 33-45 , XP002753105 , DOI : 10. 1111/ j. 1475-4754. 1990. tb01079 .x page 42, line 27 - line 37 -----	16-20
A	LU A H ET AL: "Di chroi c thi n layer fi lms prepared from al kanethi ol -coated gol d nanoparti cles" , JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol . 101 , no. 45 , 6 November 1997 (1997-11-06) , pages 9139-9142 , XP002418078, ISSN : 1089-5647 , DOI : 10. 1021/JP972379Q paragraph [Expérimental secti on] -----	1-20
A	w0 2006/133288 A2 (SOLARIS NANOSCI ENCES INC [US] ; CONROY JEFFREY L [US]) 14 December 2006 (2006-12-14) cl aims ; exampl es -----	1-20
A	DAVID S. DOS SANTOS ET AL: "Gol d Nanoparti cle Embedded, Sel f-Sustai ned Chi tosan Fi lms as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scatteri ng" , LANGMUI R, vol . 20, no. 23 , 1 November 2004 (2004-11-01) , pages 10273-10277 , XP055242537 , NEW YORK, NY; US ISSN : 0743-7463 , DOI : 10. 1021/1 a048328j abstract -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051902

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
Wo 2006133288 A2	14-12-2006	EP 1888811 A2	20-02-2008
		US 2009047512 AI	19-02-2009
		WO 2006133288 A2	14-12-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale n°
PCT/FR2016/051902

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	B22F9/00	C08J5/22	C08K3/08	G02B5/00	G02F1/00
	B29D11/00	B32B17/10	B32B18/00	B32B29/00	B82Y20/00
	C03C17/00	C03C17/06	C03C17/28	G02B1/10	
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)					
B22F	C08J	C08K	G02B	G02F	B29D B32B B82Y C03C

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 , WPI Data, CHEM ABS 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	WALTER CASERI : " INORGANIC NANOPARTICLES AS OPTICALLY EFFECTIVE ADDITIVES FOR POLYMERS", CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS, vol . 196, no. 5, 15 décembre 2008 (2008-12-15) , pages 549-572 , XP055242533 , US ISSN: 0098-6445 , DOI : 10.1080/00986440802483954	16-20
A	page 551, ligne 23 - page 554, ligne 13; figure 7 page 560, ligne 14 - page 565, ligne 21 ----- -/- .	1-15

<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
----------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------

* Catégories spéciales de documents cités:

<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 octobre 2016	14/10/2016

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 Pollio, Marco
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------

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	<p>D.J. BARBER, I. C. FREESTONE: "AN INVESTIGATION OF THE ORIGIN OF THE COLOUR OF THE LYCURGUS CUP BY ANALYTICAL TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY", ARCHAEOOMETRY, 1990, - 1990, pages 33-45 , XP002753105 , DOI : 10. 1111/ j . 1475-4754. 1990. tb01079 .x page 42, ligne 27 - ligne 37</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	16-20
A	<p>LU A H ET AL: "Di chroi c thi n layer fi lms prepared from al kanethi ol -coated gol d nanoparti cles" , JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol . 101 , no. 45, 6 novembre 1997 (1997-11-06) , pages 9139-9142 , XP002418078, ISSN: 1089-5647 , DOI : 10. 1021/J P972379Q alinéa [Expérimental secti on]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20
A	<p>wo 2006/133288 A2 (SOLARIS NANOSCI ENCES INC [US] ; CONROY JEFFREY L [US]) 14 décembre 2006 (2006-12-14) revendi cati ons ; exempl es</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20
A	<p>DAVID S. DOS SANTOS ET AL: "Gol d Nanoparti cle Embedded, Sel f-Sustai ned Chi tosan Fi lms as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scatteri ng" , LANGMUI R, vol . 20, no. 23, 1 novembre 2004 (2004-11-01) , pages 10273-10277 , XP055242537 , NEW YORK, NY; US ISSN : 0743-7463 , DOI : 10. 1021/1 a048328j abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051902

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
Wo 2006133288 A2	14-12-2006	EP 1888811 A2	20-02-2008
		US 2009047512 AI	19-02-2009
		WO 2006133288 A2	14-12-2006
