

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **711 352 A1**

(51) Int. Cl.: **B22F** 9/18 (2006.01)
C22C 5/00 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01080/15

(71) Requérant:
Cartier International AG, Hinterbergstrasse 22
6312 Steinhausen (CH)
NEOLLIA SAS, 8 rue de l'Ecole Normale
34296 Montpellier CEDEX 5 (FR)

(22) Date de dépôt: 24.07.2015

(72) Inventeur(s):
Vincent Germain, 34080 Montpellier (FR)

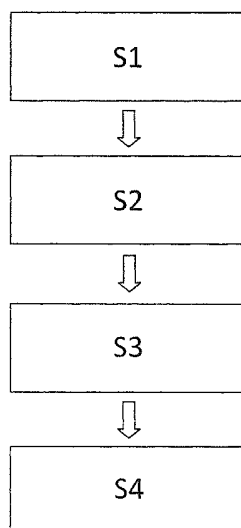
(43) Demande publiée: 31.01.2017

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

(54) **Procédé de fabrication d'un matériau d'un métal noble massif coloré.**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau comprenant entre 12 et 23 carats d'un métal noble massif de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules contenant un métal noble dans une matrice d'un matériau inorganique, le matériau comprenant au moins 50% en poids du métal noble; le procédé comprenant les étapes de fournir dans un réacteur un mélange comprenant un précurseur de métal noble, par exemple un sel d'or, un précurseur du matériau inorganique, et un solvant incluant de l'eau, un solvant alcoolique, et un solvant aprotique polaire; et chauffer ledit mélange à une première température de manière à réduire le précurseur de métal noble. Le mélange comprend entre 5 et 20%vol d'eau; entre 40 et 60%vol du solvant aprotique polaire, entre 25 et 50%vol du solvant alcoolique; et entre 50 et 100 g du précurseur de métal noble.

Le matériau ainsi fabriqué trouve son application dans des domaines aussi variés que l'horlogerie, la bijouterie, la cosmétique ou le domaine médical, entre autres.



Description

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau comprenant entre 12 et 23 carats d'un métal noble massif de couleur ajustable ainsi que le matériau obtenu par le procédé.

Etat de la technique

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

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

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

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

[0006] L'utilisation de nanoparticules métalliques pour la coloration est connue dans le cas de la coloration des verres et des céramiques. Par exemple, dans EP 1 887 052, des céramiques ont été pigmentées avec des nanoparticules enrobées, notamment des nanoparticules revêtues de silice, ont été utilisées pour fabriquer un matériau céramique pigmenté dans la masse, par exemple de couleur rouge saturé.

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

[0008] Le document EP 2 369 022 décrit un matériau massif de métal noble de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules, les nanoparticules contenant un métal noble et étant revêtues d'une matrice inorganique (ou diélectrique). En particulier, les nanoparticules de métal noble sont revêtues d'une matrice inorganique qui permet d'obtenir une coloration spécifique à l'état solide. En effet, la matrice inorganique est susceptible d'influencer la longueur d'onde de la bande de résonance de plasmon et donc de la couleur perçue. La matrice inorganique peut comprendre un oxyde tel que la silice, la zircone ou l'alumine ou leurs dérivés. Les nanoparticules sont mises en forme de sorte à obtenir un compact non consolidé, le compact est fritte pour obtenir un matériau de métal noble coloré. Le matériau de métal noble coloré comprend au moins 50% en poids du métal noble, sa couleur étant déterminée par la composition et l'environnement chimique, la forme et la taille des nanoparticules.

[0009] Les nanoparticules de métal noble de taille et de géométrie contrôlées (sphères, cubes, bâtonnets, etc.) peuvent être synthétisées par réduction d'un précurseur métallique (par exemple un sel métallique) en solution pour produire de fines particules colloïdales du métal noble. Une couche d'un matériau inorganique, tel qu'un oxyde, est réalisée, par exemple, par addition d'un précurseur de Si ou Al à une suspension de colloïdes dans un solvant préférentiellement aqueux ou alcoolique (notamment méthanol, éthanol, propanol, ou isopropanol) et en présence d'un agent de minéralisation, d'hydrolyse et ou de catalyse comme par exemple l'ammoniaque.

[0010] Cependant, les concentrations du précurseur métallique qui peuvent être utilisées dans la solution de synthèse restent faibles, c'est-à-dire typiquement inférieures à un dixième de gramme du précurseur métallique par litre de solution de synthèse. Les rendements de production du matériau massif de métal noble synthétisé restent donc relativement faibles. De plus, la réaction de synthèse doit se faire en plusieurs étapes. Par exemple, il est nécessaire de réaliser la réduction du précurseur métallique avant la formation de la matrice inorganique. A cette fin, le précurseur du matériau inorganique doit être ajouté à la solution de synthèse après que la réduction du précurseur métallique.

Bref résumé de l'invention

[0011] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau de métal noble massif de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules contenant un métal noble dans une matrice d'un matériau inorganique, exempt des limitations des procédés connus.

[0012] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau comprenant entre 12 et 23 carats d'un métal noble massif de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules contenant un métal

noble dans une matrice d'un matériau inorganique, le matériau comprenant au moins 50% en poids du métal noble; le procédé comprenant les étapes de:

fournir dans un réacteur un mélange de synthèse comprenant un précurseur de métal noble, un précurseur du matériau inorganique, et un solvant incluant de l'eau, un solvant alcoolique, et un solvant aprotique polaire; et

chauffer ledit mélange à une première température de manière à réduire le précurseur de métal noble;

ledit mélange comprenant entre 5 et 20%vol d'eau; entre 40 et 60 %vol du solvant aprotique polaire, entre 25 et 50%vol du solvant alcoolique; et entre 50 et 100 g du précurseur de métal noble.

[0013] Un avantage du procédé de fabrication décrit ici est que le mélange de synthèse peut comprendre jusqu'à 1 à 2 g/L du précurseur de métal noble, c'est-à-dire environ de 40 à 80 fois la concentration admissible dans les procédés connus. Les rendements de production du matériau massif de métal noble synthétisé sont donc relativement plus élevés. De plus, la réduction du précurseur métallique peut être réalisée avec la formation de la matrice inorganique, permettant de synthétiser le matériau noble en une seule étape.

Brève description des figures

[0014] Des exemples de mise en œuvre de l'invention sont indiqués dans la description illustrée par les figures annexées dans lesquelles:

La fig. 1 illustre une séquence d'ajout dans un réacteur des différents composants d'un mélange de synthèse, selon une première forme d'exécution; et

la fig. 2 illustre une séquence d'ajout dans un réacteur des différents composants d'un mélange de synthèse, selon une seconde forme d'exécution.

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

[0015] Selon un mode de réalisation, un procédé de fabrication d'un matériau composite de couleur ajustable comprenant un métal noble et une matrice inorganique, le procédé comprenant des étapes de:

fournir dans un réacteur un mélange comprenant un précurseur de métal noble, un précurseur du matériau inorganique, et un solvant incluant de l'eau, un solvant alcoolique, et un solvant aprotique polaire; et

chauffer ledit mélange à une première température T_1 de manière à réduire le précurseur de métal noble et à former la matrice inorganique.

[0016] De manière préférée, le mélange comprend entre 8 et 14%vol d'eau; entre 47 et 53%vol du solvant aprotique polaire, et entre 33 et 38%vol du solvant alcoolique.

[0017] La réduction du précurseur de métal noble dans le mélange permet une concentration plus élevée du précurseur de métal noble dans le mélange que dans les procédés de fabrication connus. De manière préférée, le mélange peut comprendre entre 1 et 2 g/L du précurseur de métal noble. Le mélange permet donc d'avoir des rendements de production supérieurs.

[0018] Une telle concentration du précurseur de métal noble permet de fabriquer le matériau de métal noble massif avec une concentration du métal noble comprise entre 12 et 23 carats, c'est-à-dire entre environ 50% et 95% en poids.

[0019] Dans le présent procédé, le précurseur de métal noble et le précurseur du matériau inorganique sont fournis ensemble dans le réacteur, avant de chauffer le mélange à la première température T_1 . Le chauffage du mélange à T_1 permet de réduire le précurseur de métal noble et de faire réagir le précurseur du matériau inorganique afin de former la matrice inorganique. L'ajout d'un réducteur chimique dans le mélange peut être nécessaire pour réduire le métal noble et faire réagir le précurseur du matériau inorganique lors de l'étape de chauffage. C'est le cas pour la réduction d'un précurseur d'or en présence d'un précurseur de silice, comme décrit plus bas. La réduction du précurseur de métal noble et la réaction du précurseur du matériau inorganique sont donc réalisées en une seule étape, contrairement aux procédés connus où la réduction du précurseur de métal noble est réalisée avant la réaction du précurseur du matériau inorganique. L'étape de chauffage permet d'obtenir une suspension (dispersion colloïdale) formée par le métal noble dans sa matrice inorganique.

[0020] Selon une variante, un agent chélatant est ajouté au mélange afin de réduire la vitesse de réaction du précurseur inorganique.

[0021] Selon un mode de réalisation, le solvant alcoolique est l'isopropanol. De manière préférée, le solvant aprotique polaire est le N,N-diméthylformamide (ou DMF).

[0022] Encore selon un mode de réalisation, le métal noble comprend un sel d'or. Le précurseur du matériau inorganique comprend un précurseur de zircone, par exemple le propoxide de zirconium ou encore un précurseur de silice, par exemple un orthosilicate de tétraéthyle (TEOS).

[0023] Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape de refroidissement du mélange à une seconde température T_2 inférieure à la première température. La seconde température T_2 peut être d'environ 30 °C. Le procédé

peut également comprendre une étape de filtration de la suspension, par exemple sur une membrane. Après passage de la solution sur le filtre, une poudre est récupérée.

[0024] Le procédé peut également comprendre une étape consistant à passer la poudre dans une étuve, par exemple à une température d'environ 80 °C pendant environ 12 h. Le procédé peut également comprendre une étape de broyage et de tamisage de la poudre afin d'obtenir une poudre fine et homogène. En particulier, l'étape de broyage et de tamisage permet de contrôler la granulométrie de la poudre. Le procédé peut également comprendre un traitement thermique de la poudre entre 450 et 900 °C sous air ou sous une atmosphère neutre. Le traitement thermique permet une pré-consolidation du matériau inorganique. Le procédé peut également comprendre un post traitement de tamisage de la poudre thermiquement traitée.

[0025] Le procédé comprend une étape de compactage de la poudre par un procédé de frittage. Le procédé de frittage est préférablement un procédé de frittage flash (ou frittage SPS, [acronyme anglais de Spark Plasma Sintering]).

[0026] Selon un mode de réalisation, un adjuvant inorganique tel que le mica est ajouté au mélange fourni dans le réacteur, avant l'étape de chauffer le mélange à la première température T_1 . L'adjuvant inorganique a pour but de modifier les propriétés optiques et colorimétriques du matériau de métal noble massif, par exemple la brillance. La quantité de l'adjuvant inorganique ajouté est contrôlée en fonction de la réaction de synthèse de sorte à garder le caractère précieux de la matière. De manière alternative, l'adjuvant inorganique est ajouté et mélangé à la poudre obtenue après l'étape de filtration, mais avant l'étape de compactage.

[0027] Selon un mode de réalisation, le solvant introduit dans le réacteur comprend entre 4 à 6 L, mais préférablement 5.5 L, d'eau, entre 20 à 25 L, mais préférablement 23.5 L, de DMF et entre 12 et 17 L, mais préférablement 15.75 L, d'isopropanol et le précurseur de métal noble comprend entre 50 et 100 g de sel d'or dans entre 300 et 320 mL, mais préférablement 310 mL, d'eau. L'ajout du DMF crée une réaction exothermique résultant dans une montée en température faible du mélange d'eau et de DMF.

[0028] Selon une première forme d'exécution, le précurseur du matériau inorganique comprend entre 200 et 300 mL, mais préférablement 250 mL, d'isopropanol, une trentaine de mL de propoxide de zirconium (précurseur, polymère) ainsi que entre 1 et 2 mL, mais préférablement 1.43 mL, d'acétylacétone comme agent chélatant.

[0029] Selon la première forme d'exécution illustrée à la fig. 1, les différents composants du mélange sont ajoutés dans le réacteur dans l'ordre suivant:

eau (S1);

le solvant aprotique polaire (S2);

le précurseur de métal noble, sous agitation (S3); et

le précurseur du matériau inorganique (S4).

[0030] Selon une seconde forme d'exécution, le précurseur du matériau inorganique comprend une première solution contenant entre 200 et 400 mL d'isopropanol mais préférentiellement 250 mL d'isopropanol, entre 20 et 60 mL de précurseur de silice mais préférentiellement 45 mL de précurseur de silice, tel le TEOS. Une seconde solution contient entre 300 et 400 g de citrate de sodium dans 1 L de H_2O .

[0031] Selon la seconde forme d'exécution illustrée à la fig. 2, les différents composants du mélange peuvent être ajoutés dans le réacteur dans l'ordre suivant:

eau (S1);

le solvant aprotique polaire (S2);

le précurseur de métal noble, sous agitation (S3);

la première solution (S4);

la seconde solution (S5); et

l'étape de chauffage du mélange à la première température T_1 est réalisée entre l'ajout de la première solution et l'ajout de la seconde solution.

[0032] La première température T_1 à laquelle le mélange est chauffé permet de réduire le précurseur de métal noble entre 90 et 130 °C. Le mélange est chauffé à la première température T_1 pendant environ trois heures à partir du moment où le mélange est à reflux. Une première température de 130 °C permet au mélange d'arriver à environ 95 °C.

[0033] Exemple 1

[0034] Cet exemple concerne la fabrication d'un matériau comprenant un taux d'or compris entre 50 et 95% minimum en masse d'or, ce qui correspond respectivement à des objets entre 12 K et 23 K minimum, dans une matrice de silice.

[0035] Un mélange comprend 77,28 g de $HAuCl_4$, 5,81 L d'eau ultra-pure, entre 20 à 25 L, mais préférablement 23,5 L, de N,N diméthylformamide, entre 12 et 17 L, mais préférablement 15,4 L, d'isopropanol. La quantité de précurseur de silice (orthosilicate de tétraéthyle ou TEOS) peut être comprise entre 25,5 et 400 mL. Dans cet exemple, le mélange comprend 80 mL de TEOS. Le mélange est initialement de couleur jaune, caractéristique du sel d'or.

[0036] Le mélange est fourni dans un réacteur de 60 L et est ensuite porté à reflux à une première température T_1 d'environ 130 °C. Une fois le reflux atteint, entre 300 et 500 g, mais préférablement 391 g, de citrate de sodium préalablement dissous dans entre 300 et 900 mL d'eau ultra-pure, mais préférablement 500 mL, d'eau ultra-pure sont ajoutés

dans le mélange (milieu réactionnel). Le mélange se décolore et devient transparent. Environ dix minutes après l'ajout du citrate de sodium, entre 150 et 250 mL, mais préférentiellement 200 mL, d'ammoniaque sont ajoutés au mélange. Les particules d'Au-silice se forment et le milieu devient bleu foncé. Une fois les particules formées, le milieu est laissé à la température T_1 pendant environ deux heures afin d'obtenir une suspension avant de redescendre à une seconde température T_2 correspondant à la température ambiante.

[0037] La suspension est ensuite filtrée sur membrane en nylon 0,22 μm . Le précipité de poudre est ensuite rincé par trempage dans de l'eau ultrapure. Environ 45 g de poudre sont récoltés en fin de réaction. La poudre Au-silice ainsi obtenue titre à 91% en masse d'or.

[0038] La poudre est précuite entre 400 et 900 °C, pendant 1 à 5 heures, dans un four permettant de travailler sous air, sous azote et sous argon. La poudre est préférentiellement précuite sous atmosphère inerte, préférentiellement sous argon et préférentiellement à 700 °C pendant deux heures. La poudre est ensuite broyée puis tamisée afin d'obtenir une granulométrie fine, préférentiellement en dessous de 50 μm .

[0039] La mise en forme s'effectue par frittage flash. A cette fin, la poudre est introduite dans un moule en graphite ou en carbure de tungstène, préférentiellement en carbure de tungstène, dont la chambre interne est protégée par une feuille de graphite. La pression est appliquée à froid ou à chaud, préférentiellement à froid. La gamme de pression varie entre 2 et 400 MPa. La montée en température s'effectue avant ou après que la pression nominale soit appliquée, préférentiellement après. La température de mise en forme se situe entre 500 et 900 °C, préférentiellement à 700 °C. L'atmosphère de travail pour le frittage peut être l'azote, l'argon ou bien le vide mais est préférentiellement l'argon. Le frittage dure entre 7 et 19 minutes, préférentiellement 12 minutes. Les compacités des pastilles obtenues sont entre 87 et 100%.

[0040] Par exemple, une poudre Au-silice dosée à 94% en masse d'or, précuite à 450 °C, avec une mise en forme sous argon, pression de 32 MPa appliquée à froid puis montée à 700 °C le tout pendant 7 minutes conduit à la formation d'une pastille ayant une masse volumique de 14,4 g.cm^{-3} et une compacité de 95%.

[0041] Exemple 2

[0042] Cet exemple concerne la fabrication d'un matériau comprenant un taux d'or compris entre 50 et 95% minimum en masse d'or, ce qui correspond respectivement à des objets entre 12 K et 23 K minimum, dans une matrice de zirconium.

[0043] Un mélange comprend entre 50 et 100 g de HAuCl_4 mais préférentiellement 77,28 g de HAuCl_4 , entre 3.5 et 8 L d'eau ultra-pure mais préférentiellement 5,81 L d'eau ultra-pure, entre 20 et 25 L de N,N diméthylformamide mais préférentiellement 23,5 L de N,N diméthylformamide, entre 14 et 20 L d'isopropanol mais préférentiellement 15,75 L d'isopropanol. La quantité de précurseur de zircone peut être comprise entre 6 et 55 mL de d'isopropoxyde de zirconium et la quantité d'agent chélatant (acétylacétone) peut être comprise entre 1,4 et 12 mL. Dans cet exemple, le mélange comprend 6,58 mL d'isopropoxyde de zirconium ($\text{Zr}(\text{OiPr})_4$) et 1,43 mL d'acétylacétone (un agent chélatant). Le mélange est initialement de couleur jaune, caractéristique du sel d'or.

[0044] Le mélange est fourni dans un réacteur de 60 L et est ensuite porté à reflux à une première température T_1 de 130 °C. Une heure après que le reflux est atteint, le mélange (milieu réactionnel) se décolore et devient transparent, puis se recolore en marron. La réaction dans le mélange est laissée sous reflux pendant deux heures, puis le mélange est laissé redescendre à une seconde température T_2 correspondant à la température ambiante, de manière à obtenir une suspension.

[0045] La suspension obtenue est ensuite filtrée sur une membrane en nylon de 0,22 μm . Environ 45 g de produit de poudre sont récoltés en fin de réaction. La poudre Au-zircone ainsi obtenue titre à 94% en masse d'or,

[0046] La poudre est précuite entre 400 et 900 °C, pendant 1 à 5 heures, dans un four permettant de travailler sous air, sous azote et sous argon. La poudre est préférentiellement précuite sous atmosphère inerte, préférentiellement sous argon et préférentiellement à 450 °C pendant deux heures. La poudre est ensuite broyée puis tamisée afin d'obtenir une granulométrie fine, préférentiellement en dessous de 50 μm .

[0047] La mise en forme s'effectue par frittage flash. A cette fin, la poudre est introduite dans un moule en graphite ou en carbure de tungstène, préférentiellement en carbure de tungstène, dont la chambre interne est protégée par une feuille de graphite. La pression est appliquée à froid ou à chaud, préférentiellement à froid. La gamme de pression varie entre 2 et 400 MPa. La montée en température s'effectue avant ou après que la pression nominale soit appliquée, préférentiellement après. La température de mise en forme se situe entre 500 et 900 °C, préférentiellement à 700 °C. L'atmosphère de travail pour le frittage peut être l'azote, l'argon ou bien le vide mais est préférentiellement l'argon. Le frittage dure entre 9 et 20 minutes, préférentiellement 11 minutes. Les compacités des pastilles obtenues sont entre 95 et 100%.

[0048] Par exemple, une poudre Au-zircone dosée à 73,4% en masse d'or, précuite à 450 °C, avec une mise en forme sous argon, pression de 300 MPa appliquée à froid puis montée à 700 °C le tout pendant 19 minutes conduit à la formation d'une pastille ayant une masse volumique de 12,99 g.cm^{-3} et une compacité de 98%.

[0049] Exemple 3

[0050] On part d'une poudre de Au-zircone produite par la méthode exposée ci-dessus, sa teneur en or est mesurée par coupellation à 84% en or. Un total de l'adjuvant inorganique comme le mica d'une masse représentant 8% de la masse total de la poudre est ajouté à la poudre. L'ensemble est alors finement mélangé et broyé afin de contrôler la granulométrie.

Le mélange obtenu est alors mis en forme sous argon, avec une pression de 300 MPa appliquée à froid puis montée à 700 °C, le tout pendant 19 minutes, de manière à former une pastille ayant une masse volumique de 12,3 g.cm⁻³ et une compacité de 98%.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau comprenant entre 12 et 23 carats d'un métal noble massif de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules contenant un métal noble dans une matrice d'un matériau inorganique, le matériau comprenant au moins 50% en poids du métal noble; le procédé comprenant les étapes de: fournir dans un réacteur un mélange comprenant un précurseur de métal noble, un précurseur du matériau inorganique, et un solvant incluant de l'eau, un solvant alcoolique, et un solvant aprotique polaire; et chauffer ledit mélange à une première température (T_1) de manière à réduire le précurseur de métal noble; caractérisé en ce que ledit mélange comprend entre 5 et 20%vol d'eau; entre 40 et 60%vol du solvant aprotique polaire, et entre 25 et 50%vol du solvant alcoolique; et en ce que ledit mélange comprend entre 50 et 100 g du précurseur de métal noble.
2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel le précurseur de métal noble comprend un sel d'or.
3. Le procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le matériau comprend entre 50% et 95% en poids du métal noble.
4. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant alcoolique est l'isopropanol.
5. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le solvant aprotique polaire est le N,N-diméthylformamide.
6. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le matériau inorganique comprend un précurseur de zircone,
7. Le procédé selon la revendication 6, dans lequel le précurseur de est un propoxide de zirconium.
8. Le procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel le mélange comprenant un agent chélatant.
9. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le matériau inorganique comprend un précurseur de silice.
10. Le procédé selon la revendication 9, dans lequel le précurseur de silice est un orthosilicate de tétraéthyle.
11. Le procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel le mélange comprend en outre une solution aqueuse de citrate de sodium.
12. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la première température est environ 130 °C.
13. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant en outre une étape de refroidir le mélange à une seconde température (T_2) inférieure à la première température (T_1) de manière à obtenir une suspension.
14. Le procédé selon la revendication 13, comprenant en outre une étape de filtration de la suspension, et une étape de broyage et tamisage de la suspension filtrée afin d'obtenir une poudre.
15. Le procédé selon la revendication 14, comprenant en outre une étape de compactage de la poudre par un procédé de frittage.
16. Le procédé selon la revendication 15, dans lequel le procédé de frittage comprend un procédé de frittage flash.
17. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 14 et la revendication 15, dans lequel un adjuvant inorganique est ajouté au mélange fourni dans le réacteur, avant l'étape de chauffer le mélange à la première température (T_1), ou ajouté et mélangé à la poudre obtenue après l'étape de filtration, mais avant l'étape de compactage.
18. Le matériau comprend entre 12 et 23 carats d'un métal noble massif de couleur ajustable formé par le procédé selon l'une des revendications 1 à 17.
19. Le matériau selon la revendication 18, utilisé pour fabriquer tout ou partie de pièces ou composants pour des applications dans le domaine du luxe ou de la cosmétique.
20. Le matériau selon la revendication 18, utilisé pour fabriquer tout ou partie de pièces ou composants dans le domaine de l'horlogerie, de la bijouterie, de la joaillerie, de la maroquinerie ou des instruments d'écriture.
21. Le matériau selon la revendication 18, utilisé pour fabriquer tout ou partie de pièces ou composants dans le domaine dentaire, médical ou biomédical.

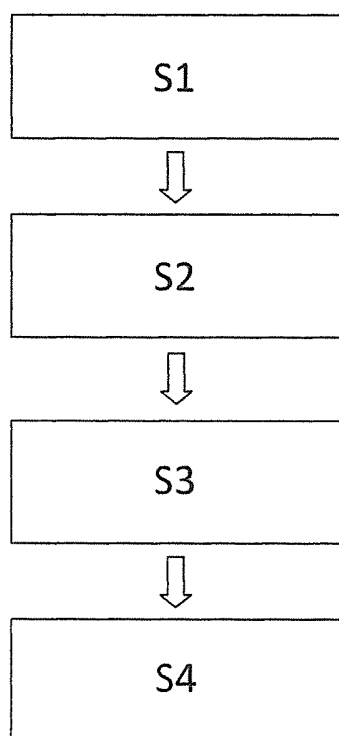


Fig. 1

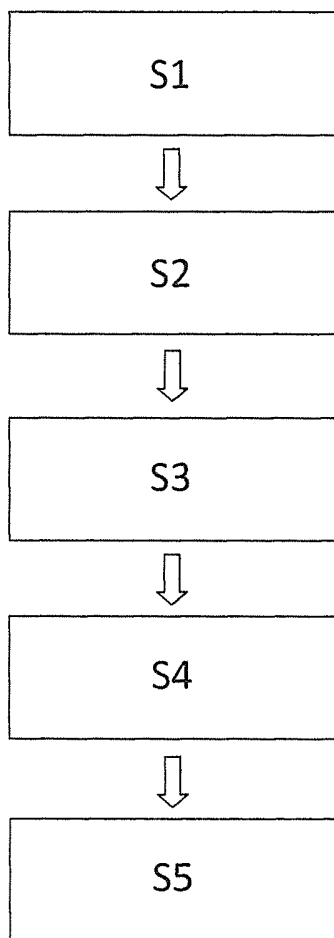


Fig. 2

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		COTE DU DOSSIER DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE	
		Richem-77-CH	
Demande nationale n°		Date du dépôt	
1050/2015		24-07-2015	
Pays du dépôt		Date de priorité revendiquée	
Déposant (Nom)			
Cartier International AG			
Date de la requête d'une recherche de type international		Numéro donné par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international	
05-06-2015		SN 64643	
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB			
C04B35/14	B22F1/00	B22F1/02	B22F3/105
C04B35/486	C04B35/624	C04B35/645	C22C5/02 C22C5/06
II. DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification		Symboles de la classification	
IPC	C04B	B22F	C22C
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III. ☐ IL A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV. ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION (Observations sur la feuille supplémentaire)			

Form PCT/ISA 201 A (11/2000)

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

CH 10802015

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
INV.	C04B35/14	B22F1/00	B22F1/02	B22F3/105
	C04B35/624	C04B35/645	C22C5/02	C22C5/06
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)				
C04B B22F C22C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où des 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 révélatrice, formes de recherche utilisées)				
EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
X	ANNE SERIN ET AL: "New deeply coloured 18-K gold materials built by nanotechnologies", GOLD BULLETIN, vol. 48, no. 1-2, 12 décembre 2014 (2014-12-12), pages 13-20, XP55209499, ISSN: 2364-821X, DOI: 10.1007/s13464-014-0154-9			18-21
Y	* "Experimental section"; Tableau 2; Results and Discussion; figure 6 "Conclusion" *			1-17
	-----			-/--
☒ Voir la suite du nombre 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 ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (liste ci-dessous) "D" document se référant à une utilisation orale, à un usage, à une exposition ou tout autre moyen "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt 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 "K" 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 considéré à la fois avec plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "S" document qui fait partie de la même famille de brevets				
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée			Date d'expédition du rapport de recherche de type international	
5 octobre 2015			- 9 -10- 2015	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.O. 6818 Patentan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3018			Munro, Brian	

Formulaire PCT/ISA-A(2011) (première édition) (Janvier 2014)

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

CH 10802015

C (suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,D	EP 2 369 022 A1 (NEOLLIA SAS [FR]) 28 septembre 2011 (2011-09-28) cité dans la demande	18-21
Y	* alinéa [0047] - alinéa [0049]; revendications; exemples *	1-17
Y	* alinéa [0017] - alinéa [0019] * ----- RENJIS T TOM ET AL: "Freely Dispersible Au@TiO ₂ , Au@ZrO ₂ , Ag@TiO ₂ , and Ag@ZrO ₂ Core-Shell Nanoparticles: One-Step Synthesis, Characterization, Spectroscopy, and Optical Limiting Properties". LANGMUIR, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, NY; US. vol. 19, no. 8, 15 avril 2003 (2003-04-15) , pages 3439-3445, XP002586209, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/LA02566435 [extrait le 2003-03-07] * "Experimental Section" *	1-17
A,D	EP 1 887 052 A1 (ROLEX SA [CH]) 13 février 2008 (2008-02-13) cité dans la demande * le document en entier *	1-21

Formulaire PC160A2004 (suite de la deuxième partie) (janvier 2004)

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n°

CH 10802015

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 2369022	A1	28-09-2011	CH 702835 A2	15-09-2011
			EP 2369022 A1	28-09-2011
EP 1887052	A1	13-02-2008	CN 101116910 A	06-02-2008
			DE 06405325 T1	25-09-2008
			EP 1887052 A1	13-02-2008
			HK 1119443 A1	23-07-2010
			JP 5467713 B2	09-04-2014
			JP 2008031039 A	14-02-2008
			US 2008026207 A1	31-01-2008

Fichier de PG/ISA/2015 (première - famille de brevets) (Janvier 2006)