

(19)



(11)

EP 2 369 022 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

17.06.2020 Bulletin 2020/25

(21) Numéro de dépôt: **11157346.5**

(22) Date de dépôt: **08.03.2011**

(51) Int Cl.:

C22C 5/00 (2006.01)	B22F 1/00 (2006.01)
B22F 3/02 (2006.01)	B22F 9/16 (2006.01)
C09C 1/62 (2006.01)	B22F 1/02 (2006.01)
B22F 3/105 (2006.01)	C22C 5/02 (2006.01)
C22C 5/06 (2006.01)	

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

Buntes, massives Edelmateriale, das durch das Zusammenfügen von Nanopartikeln von Edelmetallen zustande kommt

Coloured solid precious material made up of an assembly of nanoparticles of noble metals

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

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

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

(73) Titulaire: **Cartier International AG
6312 Steinhausen (CH)**

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

(74) Mandataire: **P&TS SA (AG, Ltd.)**

**Avenue J.-J. Rousseau 4
P.O. Box 2848
2001 Neuchâtel (CH)**

(56) Documents cités:

**EP-A1- 1 887 052 WO-A1-2006/126771
JP-A- 2000 219 902 US-A- 4 963 184
US-A- 6 136 061**

- **DATABASE WPI Week 199440 Thomson Scientific, London, GB; AN 1994-324884 XP002644375, & ZA 9 308 045 A (MINTEK) 31 août 1994 (1994-08-31)**
- **DATABASE WPI Week 198226 Thomson Scientific, London, GB; AN 1982-53713E XP002644376, & JP 57 082439 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) 22 mai 1982 (1982-05-22)**

EP 2 369 022 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Domaine technique

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

Etat de la technique

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

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

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

[0005] Le recouvrement de la pièce de métal ou d'alliage précieux avec un revêtement afin d'ajouter une coloration de surface n'est pas satisfaisant puisque la couche colorée risque de partir à l'usure et la pièce risque de 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 EP1887052, des céramiques 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.

Bref résumé de l'invention

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

[0009] L'objet de l'invention vise précisément à surmonter ces handicaps, en proposant un matériau de métal noble de couleur ajustable coloré dans la masse et pouvant être utilisé avantageusement dans des domaines relatifs à l'industrie du luxe comme par exemple l'horlogerie, la joaillerie et les instruments d'écriture, mais également dans des domaines où les aspects esthétiques ont leur importance tels que la cosmétique, le dentaire, le médical, ou le biomédical.

[0010] Selon l'invention, ces buts sont atteints notamment au moyen d'un procédé de fabrication d'un matériau massif de métal noble de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules, les nanoparticules contenant un métal noble et étant revêtues d'une couche diélectrique, les nanoparticules étant aptes à être mises en forme de sorte à obtenir un compact non consolidé; le procédé comprenant: la fourniture des nanoparticules de métal noble de taille comprise entre 1 nm et 200 nm et revêtues d'une couche diélectrique; la mise en forme de l'assemblage desdites nanoparticules pour produire le compact de métal noble comportant les nanoparticules et ayant une géométrie définie; ledit matériau étant obtenu par frittage réalisé simultanément avec le compactage par une méthode de frittage flash; le matériau de métal noble coloré obtenu étant de couleur ajustable entre le bleu et le rouge et comprenant au moins 50% en poids du métal noble, la couleur étant déterminée par la composition et l'environnement chimique, la forme et la taille des nanoparticules.

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

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

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

[0014] La solution proposée présente notamment l'avantage par rapport à l'art antérieur d'offrir une plus grande palette de couleurs pour des pièces réalisées dans un métal noble ou alliage de métaux nobles.

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

[0015] Dans un mode de réalisation, les nanoparticules sont fabriquées avec un métal de la classe 11 du tableau périodique, tel que l'or et l'argent, ou encore avec un métal de la classe 10 du tableau périodique, tel que le palladium ou le platine. Les nanoparticules peuvent également être fabriquées à partir d'alliages de l'un ou plusieurs de ces métaux, par exemple, l'or 12 carats (titrant 50%) jusqu'à 18 carats (titrant 75%), ainsi que les ors communément appelés en orfèvrerie « or blanc » (alliages d'or et de nickel), « or rouge » (alliages d'or et de cuivre), « or vert » (alliages d'or et d'argent), « or gris » (alliages d'or et de fer), « or violet » (alliages d'or et d'aluminium) « or jaune », ou "rose" (alliages d'or, d'argent et de cuivre), etc.

[0016] Par soucis de clarté, on parlera de « métal noble » pour désigner indifféremment un métal des classes 10 et 11 du tableau périodique proprement dit, ou d'un alliage formé d'au moins l'un de ces métaux.

[0017] La nanoparticule peut être un métal noble massif ou sous la forme d'un noyau, par exemple constitué d'un métal commun ou d'un minéral, revêtu d'une couche du métal noble.

[0018] Les nanoparticules formées d'un métal noble, et plus particulièrement les nanoparticules formées d'un métal de la classe 11 du tableau périodique qui ont un électron libre sur leur couche électronique la plus externe, peuvent induire des effets de résonance plasmon de surface qui absorbe fortement la lumière à certaines longueurs d'onde dans le spectre visible, créant des couleurs, notamment des couleurs entre le bleu et le rouge. Les couleurs générées peuvent être ajustées dans la gamme spectrale mentionnée selon la taille, la géométrie (sphérique, cylindrique et pyramidale), la composition et l'environnement chimique des nanoparticules considérées.

[0019] Les nanoparticules de métal noble sont revêtues d'une couche diélectrique. Cette couche diélectrique permet, entre autres, de protéger la nanoparticule de métal noble, en particulier lors des traitements de mise en forme et/ou de frittage que l'on verra plus bas, et d'obtenir une coloration spécifique à l'état solide. La couche diélectrique est susceptible d'influencer la longueur d'onde de la bande de résonance de plasmon et donc de la couleur perçue. La couche diélectrique peut également influencer les propriétés physiques (mécanique, thermique, électrique et magnétique) de la nanoparticule métallique revêtue de la couche. Dans la littérature, on parle communément de « coeur » ou « noyau » pour décrire la nanoparticule métallique, et de « coquille » pour décrire la couche diélectrique.

[0020] Dans un mode de réalisation, les nanoparticules de métal noble sont revêtues d'une couche monophasique inorganique, telle qu'une couche d'oxyde. Préférentiellement, la couche inorganique est une couche d'un oxyde tel que la silice, la zircone ou l'alumine ou leurs dérivés.

[0021] Les nanoparticules de métal noble de taille et de géométrie contrôlées (sphères, cubes, bâtonnets, etc.) peuvent être synthétisées par réduction d'un précurseur métallique en solution pour produire de fines particules colloïdales du métal noble. La couche d'oxyde est réalisée, par exemple, par addition d'une source de Si ou Al à une suspension de colloïdes dans un solvant préférentiellement aqueux ou alcoolique (notamment méthanol, éthanol, propanol, ou isopropanol) et en présence d'un agent de minéralisation, d'hydrolyse et/ou de catalyse comme par exemple l'ammoniaque. Dans le cas de la fabrication d'une couche de silice, la source de Si est un alkylorthosilicate dont la transformation en présence d'eau ajoutée dans le mélange réactionnel va produire de la silice qui se dépose sur les nanoparticules de métal (processus sol-gel). On obtient ainsi des nanopar-

ticules de métal colorées revêtues d'une couche de la silice amorphe. La couche d'oxyde peut également être réalisée à l'aide d'un oxyde de Ti ou Zr ou encore un mélange d'au moins deux de ces oxydes.

[0022] Les nanoparticules de métal noble synthétisées ont des dimensions comprises entre 1 nm et 200 nm, mais préférentiellement entre 5 nm et 50 nm. L'épaisseur de la couche d'oxyde n'est pas critique dans la mesure où celle-ci est suffisante. Il semble qu'une valeur de 2 nm soit un minimum et 100 nm soit un maximum pratique qu'on n'atteindra évidemment que pour des diamètres de nanoparticules, de l'ordre de 100 nm à 200 nm. Cette épaisseur a relativement peu d'effet sur la couleur, contrairement à la taille des nanoparticules elles-mêmes.

[0023] D'autres méthodes de synthèse des nanoparticules de métal noble permettant de contrôler la taille et la géométrie des nanoparticules peuvent être utilisées. Par exemple, les nanoparticules de métal noble peuvent également être synthétisées à l'aide d'une méthode dite organométallique reposant sur la décomposition d'un complexe métallique utilisé comme source d'atomes, sous l'action d'un gaz réactif (CO, H₂, H₂O), en présence d'un agent stabilisant tel qu'un polymère ou un ligand. Cette voie peut également être appliquée à la synthèse de nanoparticules sur un support inorganique poreux (silice, alumine, mésoporeux organisés, etc.) ou sur un substrat de silicium de taille et de géométrie données (sphère, cube, bâtonnet, disque, etc.).

[0024] Dans un autre mode de réalisation, les nanoparticules de métal noble sont revêtues d'une couche consistant en un composé organique. De préférence, le composé organique est un composé macromoléculaire, tel qu'un polymère, par exemple, un polyélectrolyte permettant notamment la dispersion des nanoparticules en phase aqueuse.

[0025] La couche organique peut être revêtue in situ, pendant la synthèse des nanoparticules, ou ex situ, après la synthèse des nanoparticules. Plus particulièrement, la couche organique peut être revêtue sur la nanoparticule de métal noble par la méthode dite de « grafting from », qui consiste à synthétiser la chaîne de polymère monomère par monomère à partir d'un amorceur greffé en surface. Le polymère ainsi formé a une architecture et une taille parfaitement contrôlées. Plus particulièrement, un initiateur peut être greffé à la surface de la nanoparticule, et une macromolécule peut être générée à partir de cet initiateur en utilisant une technique de polymérisation radicalaire contrôlée ou de polymérisation radicalaire par transfert d'atome.

[0026] Dans une autre variante du mode de réalisation, une méthode de « grafting on » peut être utilisée où la couche organique est revêtue sur la nanoparticule métallique par dispersion des nanoparticules dans une solution de matériau organique. La nature du matériau organique peut être ajustée en fonction des propriétés d'utilisation envisagées pour la pièce et/ou des procédés de mise en forme utilisés (voir ci-dessous). Par exemple, le matériau organique peut être un polymère thermoplasti-

que ou thermodurcissable ou encore apte à une réticulation photochimique. La couche organique peut être liée par des liaisons fortes (covalentes) à la surface de la nanoparticule, avec ou sans couche d'oxyde, ou liée par des interactions faibles (électrostatiques, Van der Waals).

[0027] Dans un autre mode de réalisation, les nanoparticules sont revêtues d'une multicouche comprenant, par exemple, la couche d'oxyde revêtue sur la particule métallique, et la couche organique, revêtue sur la couche d'oxyde.

[0028] Alternativement, la multicouche peut être formée de plusieurs couches, chacune des couches ayant, par exemple, une composition chimique et/ou une structure cristallographique différente des autres couches.

[0029] Dans un mode de réalisation, les nanoparticules de métal noble revêtues sont mises en forme de sorte à obtenir un compact non consolidé. Par mise en forme on entend tout procédé industriel de mise en forme similaire aux procédés utilisés pour la mise en forme de pièces polymères (plasturgie), céramiques ou métalliques. Par exemple, la mise en forme peut être réalisée par une méthode de compactage à froid de coulage, de moulage par injection, de coulée en ruban. Des méthodes de compactage à froid telles que le pressage, le pressage par injection ou par extrusion, ou le prototypage sont également possibles. Lors de la mise en forme, les nanoparticules revêtues peuvent être dans un mélange solide ou dans une solution liquide, par exemple, une préparation de barbotine ou suspension des nanoparticules revêtues. Le procédé de mise en forme permet de produire un compact dans une géométrie souhaitée telle qu'une pièce massive, par exemple, une pastille, un revêtement, des fibres, ou encore des poudres.

[0030] La mise en forme du compact peut être facilitée par des additifs tels que des liants et/ou plastifiants ajoutés aux nanoparticules. Ces additifs peuvent être éliminés (déliantage) pendant un traitement thermique (voir plus bas), éventuellement assisté d'une surpression ou d'une pression réduite ou de microondes, ou par migration capillaire, ou par sublimation sous vide.

[0031] Le compact est fritté sous atmosphère contrôlée, par exemple, sous air ou sous un gaz tel que O_2 , N_2 , Ar, H_2 , NH_3 , pour consolider les nanoparticules mises en forme, densifier le matériau et conférer une tenue mécanique au matériau de métal noble coloré. Le frittage peut être facilité par des additifs qui viennent accélérer la densification et/ou former une phase vitreuse ou liquide à haute température, ou qui viennent former une nouvelle phase inorganique pendant le frittage (frittage réactif).

[0032] Le frittage du compact est réalisé par une source de chauffage micro-onde produisant un rayonnement dans une gamme de fréquences qui sont préférentiellement absorbées par la couche. Une telle source de rayonnements permet de consolider ce compact et former le matériau de métal noble coloré en amenant la couche dans une gamme de température compatible

avec sa consolidation et/ou densification. En effet, sous l'effet de l'absorption du rayonnement incident de la source micro-onde, la température des couches d'oxyde et/ou organiques s'élève, produisant ainsi la consolidation et densification du compact. Dans ces conditions expérimentales, la coloration spécifique des nanoparticules de métal noble n'est donc pas altérée. Dans le cas de nanoparticules de métal noble revêtues d'une couche d'oxyde ou organique, la gamme de fréquences est comprise entre 900 Mhz et 1000 Mhz ou encore 2,45 GHz.

[0033] Dans un autre mode de réalisation, la source de chauffage micro-onde est assistée d'une autre source de chauffage thermique conventionnelle, par exemple, une source de chauffage thermique radiant, convectif, à induction, ou autres. Alternativement, dans un mode de réalisation ne faisant pas partie de l'invention, le frittage de la forme compacte peut être réalisé seulement à l'aide de la source de chauffage thermique conventionnelle.

[0034] Encore dans un autre mode de réalisation qui ne fait pas partie de l'invention, le frittage est réalisé de façon conventionnelle par chauffage à haute température.

[0035] Encore dans un autre mode de réalisation qui ne fait pas partie de l'invention, le frittage est réalisé simultanément avec le compactage, par exemple, par une méthode de hot pressing, de frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS), ou par frittage laser, par exemple lors de la conception d'une pièce par prototypage rapide.

[0036] Le matériau massif de métal noble ainsi obtenu peut être usiné et/ou recevoir un traitement de surface, tel que le polissage. Une telle étape d'usinage et/ou de traitement de surface permet d'obtenir un produit utilisable commercialement et industriellement.

Exemple 1

[0037] On dissout 5g de $HAuCl_4$ (99,999%, Aldrich) dans 20 ml d'eau (qualité électronique, 18,2 M Ω). On ajoute 344 ml de cette solution à 475 ml d'eau que l'on porte à reflux sous agitation magnétique. On ajoute un agent réducteur, par exemple, 25 ml d'une solution à 1 % en poids de citrate de sodium (99,9%, Aldrich) à chaud et on laisse 30 minutes sous agitation à reflux, de sorte à former les nanoparticules d'or. La solution, initialement jaune pâle, devient rouge vif. Après refroidissement, 80 ml de la solution précédente contenant les nanoparticules d'or est ajoutée à 400 ml d'isopropanol. On additionne ensuite 0.107 ml de tétraéthyl orthosilicate (TEOS) et 10 ml d'une solution d'ammoniaque à 27% (Aldrich), puis on laisse la solution sous agitation pendant 1 heure. La solution prend une teinte violette. Les nanoparticules d'or recouvertes de silice sont ensuite collectées par ultracentrifugation (20.000 g pendant 15 minutes). Une masse de 150 mg de nanoparticules d'or recouvertes de silice est mise en forme à l'aide d'une pastilleuse par pressage à température ambiante. La densification de la pastille est réalisée par un chauffage à 600°C couplée avec une irradiation micro-onde à 2.45 GHz. La pastille obtenue

est de couleur noire.

Exemple 2 (en dehors de l'invention)

[0038] La synthèse des nanoparticules d'or est identique à celle décrite précédemment. On additionne ensuite 0.803 ml de tétraéthyl orthosilicate (TEOS) et 10 ml d'une solution d'ammoniaque à 27% puis on laisse la solution sous agitation pendant 1 heure. La solution prend une teinte rouge sombre. Les nanoparticules d'or recouvertes de silice sont ensuite collectées par ultracentrifugation (20.000 g pendant 15 minutes). Une masse de 150 mg de nanoparticules d'or recouvertes de silice est mise en forme à l'aide d'une pastilleuse par pressage à température ambiante. La densification de la pastille est réalisée par un chauffage à 750°C sous air. La pastille obtenue est de couleur rouge sombre.

Exemple 3 (en dehors de l'invention)

[0039] Dans une étape préliminaire, 5 ml d'une solution de CTAB (bromure de cétrimonium, Aldrich) à 0.2 M est ajoutée à 5.0 ml d'une solution de HAuCl_4 à 0.5 mM (Aldrich). On ajoute au mélange précédent 0.6 ml d'une solution de NaBH_4 (0.01 M) (Aldrich) refroidie à 0°C sous agitation. La solution devient brune et est maintenue sous agitation pendant 5 minutes à température ambiante. Cette première étape permet d'obtenir une solution de germes d'or. Dans une deuxième étape, 5 ml d'une solution 0.15 M de BDAC (chlorure de benzyl diméthyl hexadécyl ammonium, Aldrich) est ajoutée à 0,145 g de CTAB. Le mélange est dissous par sonication pendant 20 minutes à 40°C. On ajoute ensuite dans le mélange 0.2 ml d'une solution 4 mM de nitrate d'argent (Aldrich). On ajoute ensuite 5 ml d'une solution 1 mM d' HAuCl_4 . Après agitation, on ajoute 0.07 ml d'une solution d'acide ascorbique (0.8 mM) (Aldrich). Pour terminer, on ajoute 0.015 ml de la solution de germes préparés précédemment puis on laisse sous agitation pendant 24 heures. Les particules d'or sont collectées par ultracentrifugation. Pour la fabrication des revêtements, dans une solution contenant 40 ml d'isopropanol, 0.375 ml de $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (Aldrich) à 70% en poids est ajoutée à 0.082 ml d'acétate d'éthyle (Aldrich). Le mélange est laissé pendant 30 minutes sous ultrasons. On ajoute 5ml d'une solution aqueuse contenant 40 mg des nanoparticules d'or préparées précédemment à 15 ml de DMF (N,N-diméthylformamide, Aldrich). Ce mélange est ensuite additionné à la solution contenant le sel de zirconium. Le tout est alors porté à reflux sous agitation pendant 45 minutes. Après refroidissement, 44 ml de toluène sont ajoutés afin de précipiter les particules d'or revêtues. Le précipité obtenu est de couleur bleue. La poudre obtenue est intimement mélangée avec 3% d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) (Aldrich) avant d'être frittée par traitement thermique à 1000°C. Le matériau obtenu est de couleur bleue.

[0040] Lors de la fabrication du matériau de métal noble coloré, ce dernier peut être mis en forme de sorte à

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

[0041] Le matériau de métal noble coloré peut également avantageusement être utilisé dans des domaines tels que le dentaire, le médical et biomédical, où les aspects esthétiques ont leur importance.

[0042] Dans un autre mode de réalisation, le matériau de métal noble coloré est fabriqué sous la forme de particules colorées pouvant être utilisées pour la pigmentation dans diverses applications telles que l'agroalimentaire ou la cosmétique.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau massif de métal noble de couleur ajustable formé d'un assemblage de nanoparticules, les nanoparticules contenant un métal noble et étant revêtues d'une couche diélectrique, les nanoparticules étant aptes à être mises en forme de sorte à obtenir un compact non consolidé, le procédé comprenant:

la fourniture des nanoparticules de métal noble de taille comprise entre 1 nm et 200 nm et revêtues d'une couche diélectrique;

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

caractérisé en ce que

le dit matériau est obtenu par frittage réalisé à l'aide d'une source de rayonnement ayant une fréquence absorbée préférentiellement par la couche diélectrique;

le matériau de métal noble obtenu étant de couleur ajustable dans la masse, et comprenant au moins 50% en poids du métal noble, la couleur étant déterminée par la composition et l'environnement chimique, la forme et la taille des nanoparticules.

2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal noble est de l'or ou un alliage d'or à au moins 12 carats.
3. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal noble est un métal de la classe 10 ou 11 du

tableau périodique.

4. Le procédé selon l'une des revendications de 1 à 3, dans lequel la couche diélectrique est une couche d'oxyde ou une couche de polymère. 5
5. Le procédé selon l'une des revendications de 1 à 4, dans lequel la taille des nanoparticules de métal noble est comprise entre 1 nm et 200 nm, mais préférentiellement entre 5 nm et 50 nm. 10
6. Le procédé selon l'une des revendications de 1 à 5 où le frittage est réalisé sous atmosphère contrôlée.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la source de rayonnement est un rayonnement micro-onde. 15
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le rayonnement micro-onde a une fréquence comprise entre 900 et 1000 MHz. 20
9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le rayonnement micro-onde a une fréquence de 2.45 GHz. 25
10. Matériau obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 9.
11. Utilisation du matériau selon la revendication 10, pour fabriquer tout ou partie de pièces ou composants pour des applications dans le domaine du luxe ou de la cosmétique. 30
12. Utilisation du matériau selon la revendication 10 ou 11, 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. 35
13. Utilisation du matériau selon l'une des revendications 10 à 12, pour fabriquer tout ou partie de pièces ou composants dans le domaine dentaire, médical ou biomédical. 40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines massiven Edelmetallmaterials mit anpassbarer Farbe, das aus einer Anordnung von Nanopartikeln gebildet ist, wobei die Nanopartikel ein Edelmetall enthalten und mit einer dielektrischen Schicht überzogen sind, wobei die Nanopartikel geeignet sind, so geformt zu werden, dass ein nicht verfestigter Pressling erhalten wird, wobei das Verfahren umfasst: 50

die Bereitstellung von Edelmetall-Nanopartikeln

mit einer Größe zwischen 1 nm und 200 nm, die mit einer dielektrischen Schicht überzogen sind; das Formen der Anordnung aus den Nanopartikeln, um den festen Edelmetall-Pressling zu erhalten, der die Nanopartikel beinhaltet und eine definierte Geometrie hat;

dadurch gekennzeichnet, dass das Material durch Sintern erhalten wird, das mithilfe einer Strahlungsquelle mit einer von der dielektrischen Schicht bevorzugt absorbierten Frequenz ausgeführt wird;

wobei das erhaltene Edelmetall eine anpassbare Farbe in der Masse hat und mindestens 50 Gew.-% des Edelmetalls umfasst, wobei die Farbe durch die Zusammensetzung und die chemische Umgebung, die Form und die Größe der Nanopartikel bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Edelmetall Gold oder eine Goldlegierung mit mindestens 12 Karat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Edelmetall ein Metall der Klasse 10 oder 11 des Periodensystems ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die dielektrische Schicht eine Oxidschicht oder eine Polymerschicht ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Größe der Edelmetall-Nanopartikel zwischen 1 nm und 200 nm, bevorzugt aber zwischen 5 nm und 50 nm beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Sintern unter kontrollierter Atmosphäre ausgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Strahlungsquelle eine Mikrowellenstrahlung ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Mikrowellenstrahlung eine Frequenz zwischen 900 und 1000 MHz hat. 45
9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Mikrowellenstrahlung eine Frequenz von 2,45 GHz hat.
10. Material, das mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 erhalten wird.
11. Verwendung des Materials nach Anspruch 10 zur vollständigen oder teilweisen Herstellung von Teilen oder Komponenten für Anwendungen im Luxus- oder Kosmetikbereich.

12. Verwendung des Materials nach Anspruch 10 oder 11 zur vollständigen oder teilweisen Herstellung von Teilen und Komponenten im Uhren-, Schmuck-, Juwelier-, Lederwaren oder Schreibgerätebereich.

13. Verwendung des Materials nach Anspruch 10 bis 12 zur vollständigen oder teilweisen Herstellung von Teilen oder Komponenten im Dental-, Medizin- oder Biomedizinbereich.

Claims

1. Process for the manufacture of a bulk material made of noble metal of adjustable colour formed of an assemblage of nanoparticles, the nanoparticles containing a noble metal and being coated with a dielectric layer, the nanoparticles being capable of being shaped so as to obtain a nonconsolidated compact body, the process comprising:

the provision of the noble metal nanoparticles with a size of between 1 nm and 200 nm and coated with a dielectric layer;

the shaping of the assemblage of the said nanoparticles in order to produce the noble metal compact body comprising the nanoparticles and having a defined geometry;

characterized in that

the said material is obtained by sintering carried out using a source of radiation having a frequency absorbed preferentially by the dielectric layer; the noble metal material obtained having a colour which can be adjusted throughout its body and comprising at least 50% by weight of the noble metal, the colour being determined by the chemical composition and environment and the shape and the size of the nanoparticles.

2. Process according to Claim 1, in which the noble metal is gold or a gold alloy having at least 12 carats.

3. Process according to Claim 1, in which the noble metal is a metal of Group 10 or 11 of the Periodic Table.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, in which the dielectric layer is an oxide layer or a polymer layer.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, in which the size of the noble metal nanoparticles is between 1 nm and 200 nm but preferably between 5 nm and 50 nm.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, where the sintering is carried out under a controlled atmos-

phere.

7. Process according to one of Claims 1 to 6, in which the source of radiation is microwave radiation.

8. Process according to Claim 7, in which the microwave radiation has a frequency of between 900 and 1000 MHz.

9. Process according to Claim 7, in which the microwave radiation has a frequency of 2.45 GHz.

10. Material obtained by the process according to one of Claims 1 to 9.

11. Use of the material according to Claim 10, to manufacture all or a portion of parts or components for applications in the field of luxury goods or of cosmetics.

12. Use of the material according to Claim 10 or 11, to manufacture all or a portion of parts or components in the field of watch making, jewellery, fine leather goods or writing implements.

13. Use of the material according to one of Claims 10 to 12, to manufacture all or a portion of parts or components in the dental, medical or biomedical field.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- EP 1887052 A [0006]