

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 892**

51 Int. Cl.:
C23C 16/455 (2006.01)
A44C 27/00 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07704826 .2**
96 Fecha de presentación: **31.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1994202**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **Revestimiento protector de plata**

30 Prioridad:
02.02.2006 FI 20065082

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2012

73 Titular/es:
BENEQ OY
ENSIMMÄINEN SAVU
01510 VANTAA, FI

72 Inventor/es:
MÄKELÄ, Milja;
SOININEN, Pekka y
SNECK, Sami

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 379 892 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Revestimiento protector de plata

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para revestir productos de plata, y más concretamente a un método para revestir plata, según el preámbulo de la reivindicación 1.

Antecedentes de la invención

10 La plata se deslustra en la atmósfera de forma natural, especialmente en presencia de azufre. Las atmósferas industriales y los procesos digestivos naturales son importantes fuentes de la pérdida de lustre de la plata. Cuando la plata se deslustra, se forman sulfuros, óxidos o carbonatos sobre la superficie de la plata. La pérdida de lustre de la plata y de vajillas de plata es un problema, por ejemplo, para la utilidad del artículo, las industrias de joyería y artículos de regalo, así como para los usuarios últimos de productos de plata. La pérdida de lustre degrada el aspecto del producto ya que se forma una capa o manchas de color negro o gris oscuro. Se pueden quitar pero normalmente es un proceso laborioso, y el proceso puede afectar negativamente al aspecto del producto. También, en aplicaciones técnicas, la pérdida de lustre de la plata reduce las propiedades ópticas, tales como la reflectancia, de la plata de los productos y partes de plata.

15 En la técnica anterior se conocen métodos para evitar, con antelación, la pérdida de lustre. Un método existente para evitar la pérdida de lustre comprende usar aleaciones de plata que están diseñadas con resistencia a la oxidación, e implica la mezcla de aditivos especiales, tales como silicio o germanio, con plata. Otro método existente para evitar la pérdida de lustre comprende revestir la plata pura usando rodio. Uno de los problemas asociados con el dispositivo anterior, que usa aleaciones de plata, es que el método requiere que todos los factores estén cuidadosamente controlados durante la elaboración, como es usar nuevos metales extremadamente puros y el control preciso de la temperatura en la fusión y el recocido. Como resultado, el proceso de elaboración y el equipo para llevar a cabo el proceso son muy costosos de poner en práctica. El coste es también prohibitivo en el método para revestir plata con rodio. Además, el revestimiento de rodio tiene un tono blanco azulado y, por eso, un producto revestido con rodio puede llegar a ser visualmente diferente a la plata pura.

20 En el documento US 2006/007677 A, se describe un método anterior al método para proteger la plata. Este documento describe un método para construir una lámpara, que comprende proporcionar una superficie interior reflectante que tiene una capa de un material reflectante, y proporcionar una capa protectora que protege la capa de plata frente a la oxidación y la formación de sulfuro. Seleccionándose el espesor de la capa protectora de forma que se satisfaga al menos uno de lo que sigue: (a) la temperatura la lámpara con corrección del color no es inferior a 40 K por debajo de la temperatura de la fuente de luz con corrección de color, y (b) el % de reflectancia de la superficie interior reflectante no es inferior a aproximadamente a un 3% por debajo del de una superficie interior reflectante equivalente, sin la capa protectora en un intervalo del espectro visible de 400-800 nm.

35 Otros métodos existentes para evitar la pérdida de lustre de la plata comprenden revestir el producto, artículo o parte de plata acabado con un método que proporcione una capa de material sobre el producto, artículo o parte de plata que evite o contenga la pérdida de lustre del producto, artículo o parte acabada de plata. Estos tipos de métodos de la técnica anterior comprenden barnizar los productos de plata. El problema que hay con estos métodos conocidos de revestimiento es que la capa de revestimiento no es uniforme en la totalidad del producto o en la parte del producto que se ha revestido. Las variaciones de espesor en las capas de revestimiento sobre el producto de plata originan variaciones de color, por ejemplo debido a interferencias u otras alteraciones ópticas que no son preferibles. Estos métodos conocidos producen también capas relativamente gruesas de material de revestimiento sobre los productos de plata. Esto, además, tiene una influencia negativa sobre el aspecto del producto de plata. El barniz puede también volverse amarillo o desprenderse. Por eso, los métodos conocidos para evitar la pérdida de lustre no proporcionan un revestimiento uniforme y sustancialmente invisible al ojo humano, sino un revestimiento no uniforme y/o un revestimiento que produce una decoloración del producto de plata.

Breve descripción de la invención

40 Un objeto de la presente solicitud es proporcionar un método para mitigar los inconvenientes anteriores. Los objetos de la solicitud se consiguen mediante un método según la porción caracterizadora de la reivindicación 1. Por lo tanto, la presente invención se caracteriza por aplicar un revestimiento delgado de material protector que tiene un espesor entre 1 nm y 100 nm sobre al menos una parte de la superficie del producto, artículo o parte de plata, usando un método de ALD (Atomic Layer Deposition) (deposición de capa atómica). En las reivindicaciones dependientes se describen realizaciones preferidas.

El término capa delgada significa, en este contexto, una capa que tiene un espesor entre 1 y 100 nm, y más preferiblemente entre 40 y 90 nm, o aproximadamente 2-20 nm.

En el método, se deposita un revestimiento de película delgada sobre la superficie del objeto de plata. En la presente solución, la plata se reviste con una o más capas de moléculas de óxido de aluminio, Al_2O_3 . Se puede usar trimetil-aluminio, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, como un precursor, y agua, H_2O , como fuente de oxígeno. El espesor de la película delgada generada por cada ciclo de ALD es de aproximadamente 0,1 nm, y el revestimiento se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 200°C.

En experimentos se han conseguido resultados deseados depositando un revestimiento de Al_2O_3 de aproximadamente 3 nm sobre un producto de plata usando 30 ciclos de ALD con sucesivos impulsos de trimetil-aluminio (TMA) y agua. También se han probado espesores más gruesos para determinar la relación entre el color del revestimiento y el espesor del revestimiento. Se ha descubierto también que otro buen orden de espesor es de aproximadamente 70 nm. Este espesor se puede conseguir depositando un revestimiento de Al_2O_3 de aproximadamente 70 nm sobre un producto de plata usando 700 ciclos de ALD con sucesivos impulsos de TMA y agua. Una ventaja de la presente solución es que es posible producir un revestimiento delgado que evite, de forma eficaz, que la plata pierda lustre sin alterar el aspecto del producto de plata. También permanecerán sustancialmente inalteradas las propiedades ópticas de la plata. De este modo, el revestimiento pasiva la superficie de plata. El revestimiento generado por el método es delgado, denso, liso y sustancialmente incoloro, y sigue amoldándose con precisión a las formas, también en formas tridimensionales, del objeto de plata sin variaciones de espesor en el revestimiento. Por medio de la presente solución, se puede conseguir un revestimiento estable, uniforme y atractivo. El revestimiento generado es compatible con los productos alimenticios. El consumo del material de revestimiento es bajo y, por eso, los costes del revestimiento se pueden reducir. El espesor de la capa de revestimiento se puede controlar variando el número de capas moleculares del revestimiento. El proceso de revestimiento no es sensible a los cambios menores en los parámetros del proceso, y por eso la repetividad del método es buena. Esta capa delgada es suficiente para evitar la pérdida de lustre de la plata, pero no afecta al aspecto del producto de plata, como los métodos convencionales de revestimientos. El revestimiento puede ser tan delgado que el ojo humano no puede verlo. No es posible que se proporcione una capa tan uniforme sobre un objeto tridimensional por ejemplo con el método CVD (Chemical Vapour Deposition) (Deposición química de vapor) o el método PVD (Physical Vapour Deposition) (Deposición física de vapor), ya que el proceso de revestimiento no se puede controlar con tanto detalle como con el método ALD. El método CVD, y otros métodos similares, requieren también que el objeto revestido tenga que ser girado para proporcionar material de revestimiento sobre toda la superficie del objeto tridimensional.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, la invención se describirá con más detalle por medio de realizaciones preferidas, con referencia a los dibujos que las acompañan, en los que,

la Figura 1 es una representación esquemática del proceso de revestimiento de la plata con óxido de aluminio según la solución de la presente solicitud;

la Figura 2 es una representación esquemática de la estructura del revestimiento según la solución de la presente solicitud.

Descripción detallada de la invención

La plata se deslustra de forma natural en la atmósfera, especialmente en presencia de azufre. Las atmósferas industriales y los procesos digestivos naturales son importantes fuentes de pérdida de lustre de la plata. Cuando la plata se deslustra, se forman sulfuros, óxidos o carbonatos sobre la superficie de la plata. La pérdida de lustre degrada el aspecto del producto ya que se forma una capa o manchas de color negro o gris oscuro. También, en aplicaciones técnicas, la pérdida de lustre de la plata reduce las propiedades ópticas, tales como la reflectancia, de la plata de los productos y partes de plata. Para evitar la pérdida de lustre de las superficies del producto de plata, se puede proporcionar un revestimiento delgado sobre las superficies del producto de plata. El revestimiento deberá ser lo suficientemente delgado como para evitar el cambio de aspecto del producto de plata, pero suficientemente grueso como para proporcionar una buena pasivación y/o protección contra la pérdida de lustre. Esta clase de revestimiento delgado se puede aplicar sobre las superficies de un producto de plata usando preferiblemente la deposición de capa atómica (ALD).

La deposición de capa atómica es una técnica de película delgada que permite que se elaboren revestimientos en forma de película delgada que tienen un espesor de escala nanométrica. La técnica ALD también se puede denominar técnica ALC (Atomic Layer Coating) (revestimiento con capa atómica) o la técnica ALE (Atomic Layer Epitaxy) (epitaxia de capa atómica). La ALD está basada en procesos en fase gaseosa donde habitualmente se evaporan compuestos primarios y son impulsados, por separado, a una cámara de reacción. Se genera una película delgada cuando el material obtenido a partir de la reacción entre los compuestos primarios se deposita sobre la superficie que se va a revestir. El material se deposita sobre la superficie de forma que capas sucesivas de nivel molecular se depositan una por una. Esto se puede denominar "crecimiento" del material. Los materiales en forma de película delgada, obtenidos por medio de la técnica ALD, incluyen, por ejemplo, óxidos metálicos y nitruros metálicos.

En el método de deposición de capa atómica, se forma un revestimiento en forma de película delgada sobre la superficie de plata depositándose sucesivas capas moleculares de uno o más materiales de revestimiento.

Según la solución de la presente solicitud, la técnica ALD está adaptada para revestir un objeto que comprende plata. En la presente solución, el objeto que comprende plata se reviste con un revestimiento que comprende óxido de aluminio, Al_2O_3 . Sin embargo, también se puede usar cualquier óxido metálico incoloro, tales como óxido de circonio, ZrO_2 ; óxido de titanio, TiO_2 ; óxido de cromo Cr_2O_3 ; óxido de indio In_2O_3 ; óxido de niobio, Nb_2O_5 , o cualquier otro material que se pueda obtener mediante la técnica ALD.

La Figura 1 ilustra una realización de la presente solución que muestra el revestimiento de una superficie S de plata con óxido de aluminio Al_2O_3 . El revestimiento está constituido de capas moleculares de óxido de aluminio. La Figura 1 muestra una situación donde se usan trimetil-aluminio, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, y agua, H_2O , como materiales primarios. Si la plata estuviera revestida con ZrO_2 , se podría usar, por ejemplo, ZrCl_4 y H_2O como materiales primarios.

En el paso 1-1, la superficie S es expuesta a un gas que contiene trimetil-aluminio, en cuyo caso se forma una capa de moléculas de trimetil-aluminio, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, sobre la superficie S. En el paso 1-2, se ha retirado el gas residual, y la capa que comprende moléculas de trimetil-aluminio, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, permanece sobre la superficie S. En el paso 1-3, la superficie S ha sido expuesta además al agua, H_2O . En la reacción entre el trimetil-aluminio, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, y el agua, se forma óxido de aluminio, Al_2O_3 . La reacción transcurre progresivamente, y se pueden formar otros compuestos tales como hidróxido de aluminio, AlOH , y metano, CH_4 . Durante la reacción, se deposita óxido de aluminio, Al_2O_3 , sobre la superficie S. El paso 1-4 muestra una situación en la que el trimetil-aluminio, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, sin reaccionar y otros compuestos finales han sido retirados, y hay una capa de óxido de aluminio Al_2O_3 , depositada sobre la superficie S.

El revestimiento, en forma de película delgada, de la presente invención se obtiene mediante crecimiento del material. Esto se lleva a cabo repitiendo los pasos 1-1 a 1-4 de la Figura 1 varias veces, de manera que se depositan sucesivas capas de moléculas de óxido de aluminio sobre la superficie S. El espesor del revestimiento se puede controlar variando el número de capas de moléculas.

La Figura 2 ilustra una situación en la que el revestimiento sobre la superficie S de plata comprende cuatro capas de moléculas de óxido de aluminio, Al_2O_3 . En realidad, el número de capas sucesivas de óxido de aluminio, Al_2O_3 , puede ser otro distinto de cuatro.

En los procesos de revestimiento, normalmente es deseable un revestimiento que sea tan delgado como sea posible, de manera que será todavía lo suficientemente grueso como para tener las propiedades deseadas. Según la presente solución, el espesor del revestimiento está dentro del intervalo de 1 nanómetro a 100 nanómetros, más preferiblemente aproximadamente 10 nanómetros. El espesor del revestimiento se puede ajustar variando el número de capas de moléculas del material de revestimiento.

Los experimentos han mostrado que el intervalo de espesor está preferible entre 1 y 15 nm. El aspecto amarillento aumenta a medida que el espesor del revestimiento aumenta (en el intervalo de 0 a 50 nm) siendo muy perturbador cuando el espesor del revestimiento es de 20 nm o más. Por otro lado, el efecto protector y/o pasivante del revestimiento consigue ser mejor a medida que el espesor del revestimiento aumenta. Por lo tanto, el espesor del revestimiento deberá ser tal que haya un compromiso entre la protección contra la pérdida de lustre y el aspecto del producto de plata.

Otro buen intervalo de espesores se alcanza cuando la interferencia del revestimiento delgado comienza a intensificar el color azul. Por eso, el efecto del color azul producido por el revestimiento lo hace más brillante al ojo humano. Esta clase de efecto se puede producir con el óxido de aluminio depositado con ALD sobre un producto de plata cuando el espesor del revestimiento está en el intervalo de aproximadamente 60 a 90 nm. En este caso, también la pasivación y/o el efecto protector del revestimiento son buenos. La interferencia azul aparece como una progresión cuando se aumenta el espesor del revestimiento, pero luego pueden aparecer también otros colores dependiendo del ángulo de visión del producto y, además, el tratamiento del producto de plata se hace más lento y más caro.

El efecto anteriormente mencionado se puede conseguir también con otros materiales o revestimientos incoloros o sustancialmente incoloros, además del óxido de aluminio. Los intervalos preferibles de espesor varían según el material, debido a las diferencias en el índice de refracción de los materiales.

La disminución de los intervalos de espesor mencionados (1-15 nm) requiere la capacidad de hacer revestimientos muy uniformes y delgados, así como un bajo índice de refracción para el material de revestimiento. Esto es debido al hecho de que el aspecto amarillento llega a ser una característica dominante, antes de que se consiga un espesor suficiente para la pasivación y la protección, cuando se usan materiales que tienen un alto índice de refracción. El óxido de aluminio ha demostrado ser un material adecuado para proporcionar revestimientos delgados uniformes para evitar la pérdida de lustre del producto de plata cuando se usa un ALD. Por ejemplo, cuando se usa óxido de circonio, el aspecto del producto de plata llega a ser demasiado amarillento antes de que se alcance el nivel de pasivación suficiente. Para el producto de plata es preferible un revestimiento delgado. Entonces se puede usar un material que tenga un bajo índice de refracción. Por otro lado, si se requiere una pasivación excelente, y por eso el espesor del revestimiento se debe aumentar, en este caso se puede usar un material que tenga un índice de refracción

más alto con el fin de conseguir el resultado deseado, ya que el resultado deseado se puede conseguir con un revestimiento más delgado comparado con el material que tiene un índice de refracción más bajo.

La solución de la presente solicitud se basa en la idea de proteger la plata contra la pérdida de lustra, revistiéndola haciendo uso del método ALD (deposición de capa atómica). El ALD es adecuado para una producción precisa de revestimientos muy delgados. Como método, el ALD es también muy adecuado para requisitos de producción comercial. La capacidad de hacerlo escalable y la versatilidad del ALD, lo hacen un método atractivo para producir revestimientos en producción industrial.

Los experimentos han mostrado que el crecimiento producido por ALD comienza como columnas, y hasta que el revestimiento no tiene un espesor de aproximadamente 3 nm, no es suficientemente uniforme y sin fracturas como para evitar la pérdida de lustre de la superficie del producto de plata. Por otro lado, cuando se usan óxidos de aluminio como revestimientos, la superficie de un producto de plata ya comienza a parecer amarillenta cuando el espesor del revestimiento es de 10 nm. Por lo tanto, al elegir un material ópticamente más basto, el espesor del revestimiento puede ser más grande, pero cuando se elige un material ópticamente más denso, se deberá disminuir el espesor del revestimiento para evitar el aspecto amarillento del producto. Alguno de los materiales puede incluso producir un aspecto amarillento en el producto cuando el espesor del revestimiento no es lo suficientemente regular como para producir un revestimiento uniforme y sin fracturas. Por consiguiente, el espesor del revestimiento sustancialmente invisible, producido por ALD, puede diferir dependiendo de los materiales usados, de manera que el revestimiento sobre un producto de plata sea suficiente para producir un revestimiento uniforme y sin fracturas, pero suficientemente delgado como para evitar la decoloración del producto de plata. Aquí, la densidad óptica está influenciada, además de por el índice de refracción, por factores de reflectancia, contornos, componentes imaginarios, etc.

La temperatura usada en el proceso de revestimiento depende de las propiedades del material. En muchos casos, resulta ventajoso usar una temperatura relativamente alta. Una temperatura alta permite que las moléculas se evaporen fácilmente, y que se obtenga un revestimiento que tenga una calidad suficientemente buena. Según la presente solución, la temperatura de revestimiento está preferiblemente dentro del intervalo de 80 a 400°C, más preferiblemente dentro del intervalo de 120 a 300°C, muy preferiblemente aproximadamente 200°C.

El proceso del óxido de aluminio funciona al menos en un intervalo de temperatura de 100 a 250°C, y parte incluso en un intervalo de temperatura de 20 a 300°C. Estos intervalos de temperatura relativamente bajos hacen posible que se deposite el revestimiento para evitar la pérdida de lustre después de que se coloquen gemas y/o se realicen juntas de soldadura para ensamblaje u otros pasos de ensamblaje. Por eso, todas las superficies pueden estar protegidas y no hay necesidad de tocar las superficies con herramientas. La baja temperatura hace posible también el tratamiento rápido de los productos de plata haciendo uso de estas bajas temperaturas, lo que hace también que el tratamiento sea más simple y ventajoso.

Según otra realización de la presente solución, se reviste solamente una parte de un objeto o de una superficie.

Según otra realización más de la presente solución, el método se aplica junto con uno o más métodos de protección distintos al aquí descrito. En ese caso, por ejemplo, se puede aplicar el uso de aleaciones de plata que son resistentes a la oxidación.

Según otra realización más de la presente solución, el método se aplica para revestir objetos plateados.

Según otra realización más de la presente solución, el método se aplica para revestir aleaciones de plata.

Según otra realización más de la presente solución, el método se aplica para revestir objetos o superficies que comprenden bronce, cobre y/o latón. En otras palabras, este mismo método se puede usar para revestir otros metales de forma que no se influye en el aspecto del metal.

El método hace posible que se recubran objetos de diversas formas. Por eso, se puede aplicar para revestir joyas, ornamentos, vajillas, etc., así como diversos componentes industriales.

Hay que indicar que no se requiere necesariamente el uso de óxido de aluminio por la presente solución; también se puede usar cualquier otro material de revestimiento que se pueda obtener mediante la técnica ALD, tal como el óxido de titanio (TiO_2), óxido de tantalio (Ta_2O_5) y/o óxido de circonio (ZrO_2). Se pueden usar simultáneamente diferentes materiales de revestimiento. El revestimiento obtenido debería tener las propiedades deseadas y debería ser compatible con el metal que va a ser revestido, como por ejemplo la plata. En vez de $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, también se pueden usar como precursores otros compuestos, tales como cloruro de aluminio, AlCl_3 , y/o trietil-aluminio, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$. En vez de agua, también se pueden usar como fuente de oxígeno otros compuestos tales como peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , ozono O_3 , etc. La elección del material de revestimiento puede depender de la aplicación. Por ejemplo, en vajillas y en joyería se puede requerir una capa de revestimiento biocompatible. Un ejemplo de material de revestimiento biocompatible es el óxido de aluminio, Al_2O_3 . Las reacciones ilustradas en la Figura 1 se pueden producir en diferente orden y también se pueden llevar a cabo otras reacciones y/o pasos.

5 También es posible proporcionar un revestimiento que tenga estructuras en forma de nanoláminas, usando ALD con dos o más materiales de revestimiento diferentes. Entonces se aplica el material protector sobre la superficie de un producto de plata de manera que se depositen una o más capas sucesivas de moléculas, y luego se aplica otro material protector sobre la superficie de un producto de plata, de manera que se deposita una o más capas sucesivas de moléculas. Esto puede continuar hasta que se consigue el espesor de revestimiento predeterminado. También es posible usar tres o más materiales diferentes de la manera sucesiva mencionada. Esto proporciona un revestimiento que comprende dos o más capas de dos o más materiales protectores.

10 El revestimiento aplicado es, por lo general, tan delgado que es invisible al ojo humano. El método puede, por lo tanto, aplicarse a joyería de plata, monedas, medallas, vajillas, ornamentos y productos similares de plata. El método se puede aplicar también a productos que comprenden varios materiales diferentes además de la plata. Además, el método según la presente invención se puede aplicar a, al menos, parte de un componente electrónico o eléctrico, u otro componente industrial hecho de plata o aleaciones de plata.

15 Será obvio para una persona experta en la materia que a medida que la tecnología avanza, el concepto de la invención se puede poner en práctica de diversas formas. La invención y sus realizaciones no se limitan a los ejemplos anteriormente descritos, sino que pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para proteger productos, artículos o partes de plata contra el deslustre, caracterizado por aplicar un revestimiento delgado de un material protector, que tiene un espesor entre 1 nm y 100 nm, en al menos una parte de la superficie de un producto, artículo o parte de plata, usando un método ALD (deposición de capa atómica).
2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por aplicar un revestimiento delgado que tiene un espesor entre 2 y 20 nm.
- 10 3. El método según la reivindicación 1, caracterizado por aplicar un revestimiento delgado que tiene un espesor entre 40 y 90 nm.
4. El método según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado por aplicar el revestimiento delgado proporcionando al menos una capa de óxido metálico usando un método ALD (deposición de capa atómica).
- 15 5. El método según la reivindicación 3, caracterizado porque los óxidos metálicos comprenden óxido de aluminio, Al_2O_3 ; óxido de titanio, TiO_2 ; óxido de cromo, Cr_2O_3 ; óxido de circonio, ZrO_2 ; óxido de indio, In_2O_3 ; óxido de niobio, Nb_2O_5 .
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la película protectora es un material, no óxido, sustancialmente transparente.
- 20 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por aplicar el revestimiento delgado proporcionando sucesivas capa de diferentes materiales protectores sobre al menos parte de la superficie de un producto, artículo o parte de plata usando un método ALD (deposición de capa atómica).
8. El método según las reivindicaciones 1 ó 7, caracterizado por aplicar un revestimiento sustancialmente incoloro sobre al menos una parte de la superficie de un producto, artículo o parte de plata.
- 25 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por realizar dicho revestimiento a una temperatura que está preferiblemente dentro del intervalo de 80 a 400°C, más preferiblemente de 120 a 300°C, muy preferiblemente aproximadamente 200°C.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el revestimiento se produce sobre un producto de plata, con múltiples partes, después de que el producto haya sido ensamblado.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el método se aplica a joyería de plata, monedas, medallas, vajillas, ornamentos o productos similares de plata.
- 30 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el método se aplica, al menos, a parte de un componente electrónico o eléctrico u otro componente industrial hecho de plata o de aleaciones de plata.
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el método se aplica a productos que comprenden varios materiales diferentes además de la plata.

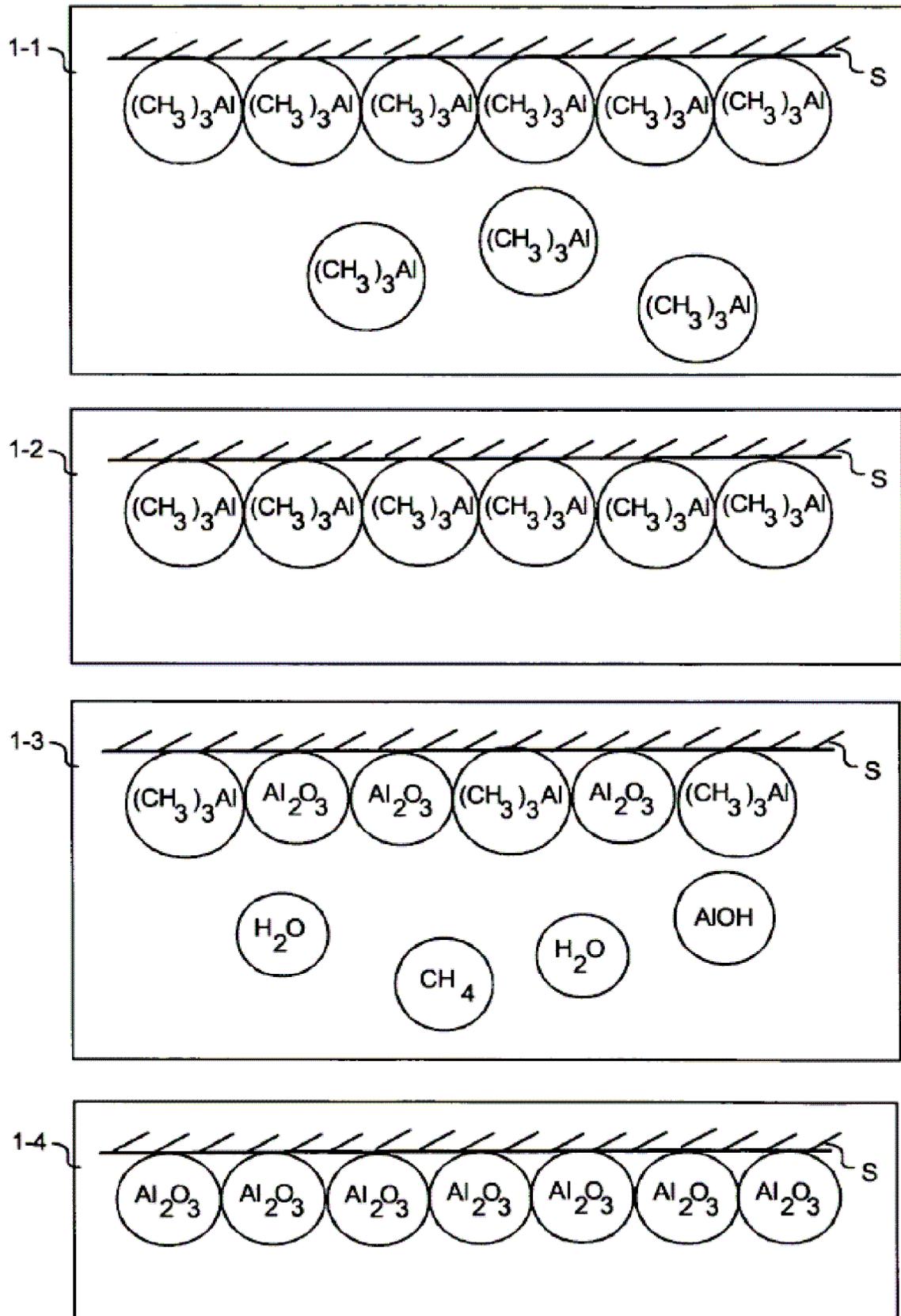


Fig. 1

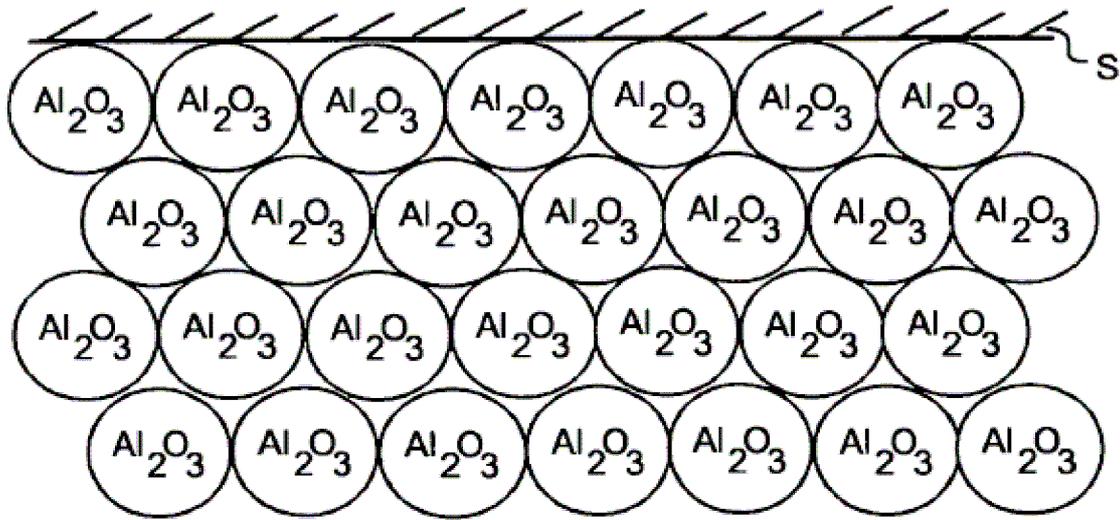


Fig. 2