

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 754**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)

B32B 19/00 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2006 E 06721104 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 1866149**

54 Título: **Artículo recubierto con color oscuro**

30 Prioridad:

05.04.2005 US 99756

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.07.2013

73 Titular/es:

**VAPOR TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
BOULDER TECH CENTER, 6400 DRY CREEK
PARKWAY
LONGMONT, CO 80503, US**

72 Inventor/es:

ANTON, BRYCE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 415 754 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

Artículo recubierto con color oscuro

Campo de la invención.

5 Esta invención se refiere a artículos, en particular artículos tales como grifos, que tienen un revestimiento decorativo y protector que tiene la apariencia de un color oscuro. Más específicamente, el color es gris oscuro o color bronce "aceitado".

Antecedentes de la invención.

10 La práctica industrial habitual con diversos artículos de latón, tales como grifos, adornos de grifería, pomos de puertas, manillas de puertas, adornos de puertas y otros artículos similares, consiste en pulir y bruñir primero la superficie del artículo hasta un alto brillo y luego aplicar un revestimiento orgánico protector, tal como uno compuesto de acrílicos, uretanos, epoxis y similares, sobre esta superficie pulida. Este sistema tiene el inconveniente de que la operación de pulido y bruñido, en particular si el artículo es de una forma compleja, supone un trabajo intensivo. Además, los revestimientos orgánicos conocidos no siempre son tan duraderos como se desea, y son susceptibles al ataque con ácidos. Sería, por lo tanto, muy ventajoso que los artículos de latón, o incluso otros artículos, ya sean 15 de plástico, de cerámica o metálicos, pudieran estar provistos de un revestimiento que proporcionara al artículo una apariencia decorativa, al mismo tiempo que proporcionara resistencia al desgaste, resistencia a la abrasión y resistencia a la corrosión.

20 WO 2005/061404 A2, que es un documento intermedio publicado entre la fecha de prioridad y la fecha de presentación de la solicitud, divulga un artículo que comprende un sustrato de vidrio y una capa a prueba de ataque químico soportada por el sustrato y que comprende uno o más óxidos de Mo, In, Ta, Ni, Nb, Cu, MoIn, MoTa, y NiCu, oxinitruros de Mo, In, Ta, Ni, Nb, Cu, MoIn, MoTa, y NiCu, oxicarbonuro de zirconio, oxicarbonuro de estaño, carburo nitrado de zirconio y/o carburo nitrado de estaño.

25 WO 2006/055323 A2 y WO 2006/057829 A2, que son documentos de patente anteriores publicadas después de la fecha de presentación de la solicitud, divulgan un método para hacer un artículo recubierto, que comprende proporcionar un sustrato de vidrio; y bombardear iónicamente un blanco u objetivo que incluye zirconio en una atmósfera de oxígeno y carbono de modo que se forma una capa que comprende oxicarbonuro de zirconio.

US 6811880 B1 describe un sustrato de recubierto de oxicarbonuro metálico, en el que el metal del revestimiento de oxicarbonuro metálico se selecciona de un grupo que consiste en titanio, boro, silicio, aluminio, molibdeno, zirconio, tungsteno, níquel, lantano y mezclas de los mismos.

30 JP 5 212 604 A describe una herramienta de corte recubierta o revestida de una capa dura que consiste en una capa simple de un tipo o en una pluralidad de capas de dos o más tipos de carburo, nitrado, óxido de Ti, Zr, Hf y disoluciones sólidas de los mismos.

35 JP 53 122 686 A describe un producto de aleación para uso de corte con resistencia al desgaste incrementada, que se prepara recubriendo la superficie de una aleación superdura con oxicarbonuros de Zr o Hf de un espesor específico y revistiendo con alúmina la aleación así creada .

US 5 928 977 A describe un artículo de cerámica basado en zirconia que tiene un núcleo de ZrO₂ y/o ZrO₂ parcialmente reducido y una capa superficial que incluye una región externa formada por carburo de zirconio que tiene un aspecto metálico.

40 US 6 132 889 A describe un artículo que tiene sobre su superficie un revestimiento que comprende al menos a una capa compuesta de níquel; una capa compuesta de zirconio, titanio, hafnio o aleación de zirconio-titanio; una capa coloreada compuesta de compuesto de zirconio, compuesto de titanio, compuesto de hafnio o compuesto de aleación de zirconio-titanio; y una capa delgada que tiene espesor al menos efectivo para proporcionar resistencia química mejorada, compuesta de óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de hafnio u óxido de aleación de zirconio-titanio.

45 Sumario de la invención.

La presente invención está dirigida a un artículo que comprende un sustrato que tiene una superficie y recubierto con un revestimiento en capas que tiene un color oscuro, en el que el color obscuro es gris oscuro o un color bronce oscuro. De acuerdo con la presente invención, como reivindica en la reivindicación 1, el revestimiento comprende una capa de color y de protección compuesta de una capa de oxicarbonuro de metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono, en el que el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono, en el que el oxicarbonuro de metal refractario está compuesto de oxígeno 30 a 40 por ciento atómico , carbono 10 a 20 por ciento atómico y metal refractario 50 a 60 por ciento atómico. El metal refractario es hafnio, tántalo, zirconio, titanio o aleación de zirconio-titanio, y el espesor de la capa de color y protectora es al menos 1.000 Å.

50

En la forma de realización preferida, el metal refractario es zirconio.

La presente invención también está dirigida a un artículo tal como un artículo de plástico, cerámica, cermet o metálico que tiene el revestimiento decorativo y protector depositado sobre al menos una parte de su superficie. Más en particular, se dirige a un artículo o sustrato, en concreto un artículo metálico, tal como acero inoxidable, aluminio, latón o zinc, que tiene depositadas en su superficie las capas descritas en este documento. El revestimiento es decorativo y también proporciona resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y resistencia a la abrasión. El revestimiento proporciona la apariencia o el color gris oscuro o bronce oscuro.

Otra forma de realización incluye una capa de adherencia de metal refractario entre la capa de color y el sustrato.

Todavía otra forma de realización incluye una capa superior refractaria de óxido de metal sobre la capa de color.

Breve descripción de los dibujos.

La figura 1 es una vista en sección transversal, no a escala, de una parte del sustrato que tiene la capa de color oscuro y de protección de esta invención sobre la misma.

La figura 2 es una vista similar a la figura 1 que muestra la capa de adherencia a la capa de color y al sustrato y que muestra una capa superior encima de la capa de color.

Descripción detallada de la(s) forma(s) de realización preferida(s).

El artículo 10 está compuesto del sustrato 12. El sustrato 12 puede estar compuesto de cualquier material sobre el que se pueda aplicar una capa chapada, como plástico, por ejemplo, ABS, poliolefina, poli(cloruro de vinilo), y fenolformaldehído, cerámica, cermet, metal o aleación de metal. En una forma de realización se compone de un metal o aleación metálica, tal como aleaciones de cobre, acero, latón, zinc, aluminio, níquel y similares.

En la presente invención, como se ilustra en las figuras 1 y 2, se aplica una primera capa o serie de capas sobre la superficie del artículo mediante chapado, por ejemplo galvanización en el caso de un revestimiento de base de níquel. En el caso de un revestimiento de base polímero, el polímero se aplica con medios convencionales. Mediante deposición de vapor se aplica una segunda serie de capas sobre la superficie de la capa o capas de revestimiento de base. Las capas de polímero o galvanizadas sirven, entre otras cosas, como un revestimiento de base que nivela la superficie del artículo y como una barrera contra la corrosión para mejorar la resistencia a la corrosión. En una forma de realización de la presente invención, se puede depositar una capa de níquel 14 sobre la superficie del artículo. La capa de níquel puede ser cualquiera de los níqueles convencionales que se depositan mediante chapeado, por ejemplo, níquel brillante, níquel semi-brillante, níquel satinado, etc. La capa de níquel 14 se puede depositar sobre al menos una porción de la superficie del sustrato 12 mediante procedimientos de electrochapado convencionales y sobradamente conocidos. La capa 14 puede ser una o más capas de cobre, níquel y cromo. Estas capas protectoras frente a la corrosión son bien conocidas en el estado de la técnica.

En la presente invención, como se ilustra en las figuras 1 y 2, la capa 14 puede estar compuesta de un polímero aplicado sobre la superficie 14 del artículo 10 como una capa de revestimiento de base. Mediante deposición de vapor se aplica una segunda serie de capas sobre la superficie de la capa polímera. La capa polímera sirve, entre otras cosas, como un revestimiento de base que nivela la superficie del artículo y como una barrera contra la corrosión para mejorar la resistencia a la corrosión. En la presente invención, la capa polímera 14 se deposita sobre la superficie del artículo.

La capa de revestimiento de base polímera 14 puede estar compuesta tanto de polímero termoplástico como termoestable o de material resinoso. Estos materiales polímeros o resinosos incluyen los bien conocidos, convencionales y comercialmente disponibles, policarbonatos, uretanos epoxi, poliácridatos, polimetacrilatos, nylons, poliésteres, polipropilenos, polyepoxis, alquidos y polímeros que contienen estireno tales como poliestireno, estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-butadieno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), y mezclas y copolímeros de los mismos. Los polímeros para la capa 14 son bien conocidos en el estado de la técnica.

Sobre la capa 14 se deposita, mediante deposición de vapor tal como deposición física de vapor o deposición química de vapor, una capa 16 de color protectora y decorativa. La capa de color 16 se compone de una capa de oxycarburo de metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono en la que el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono. La capa 16 tiene un color o aspecto gris o bronce oscuro. El metal refractario es hafnio, tántalo, zirconio, titanio, o aleación de zirconio-titanio, y preferentemente es zirconio. Generalmente, el oxycarburo de metal refractario es oxígeno 30 a 40 por ciento atómico, carbono, 10 a 20 por ciento atómico y metal refractario 40 a 60 por ciento atómico. Preferiblemente, el oxycarburo de metal refractario es carbono 20 por ciento atómico.

El grosor de esta capa 16 de color y protectora es un espesor que resulta al menos eficaz para dar el color gris oscuro y para proporcionar resistencia a la abrasión, resistencia al rayado, y la resistencia al desgaste. En general, este grosor es al menos de unos 1.000 Å, preferiblemente al menos unos 1.500 Å, y más preferiblemente al menos unos 2.500 Å. El intervalo superior es espesores no es generalmente crítico y depende de consideraciones secundarias tales como el costo. Generalmente, no debe excederse de un espesor de alrededor de 7.500 Å, preferiblemente de unos 5.000 Å.

La capa 16 se deposita por medio de técnicas convencionales y bien conocidas que incluyen técnicas de deposición de vapor tales como evaporación en arco catódico (CAE) o bombardeo iónico, y similares. Las técnicas y equipos de evaporación en arco catódico (CAE) y bombardeo iónico se describen, entre otros documentos, en "Thin Film Processes II", de J. Vossen y W. Kern, Academic Press, 1991; "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology", de R. Boxman et al, Noyes Pub, 1995, y en las Patentes U.S. números 4.162.954 y 4.591.418, todas las cuales se incorporan aquí como referencia.

Un método de depositar la capa 16 es por deposición física de vapor utilizando evaporación por arco catódico con reactivo o bombardeo iónico con reactivo. La evaporación por arco catódico con reactivo y el bombardeo iónico con reactivo son generalmente similares a la evaporación por arco catódico y bombardeo iónico normales, excepto que se introduce en la cámara un gas reactivo que reacciona con el material del blanco desalojado.

Además de la capa 16 protectora de color puede haber opcionalmente capas adicionales depositadas al vapor. Estas capas adicionales depositadas al vapor pueden incluir una capa de adherencia 18 compuesta de metal refractario. Los metales refractarios incluyen hafnio, tántalo, zirconio, titanio y aleaciones de titanio-zirconio. En general, la capa de metal refractario funciona, entre otras cosas, como una adherencia de la capa 16 de color a la capa 14. Como se ilustra en la figura 2, la capa de adherencia de metal refractario 18 está generalmente dispuesta en medio de la capa de color 16 y la capa 14 de revestimiento de base. La capa 18 tiene un espesor que es generalmente al menos efectivo para que la capa 18 funcione como una capa de adherencia. En general, este espesor es al menos de unos 60 Å, preferiblemente al menos de unos 120 Å, y más preferiblemente de al menos unos 250 Å. El superior intervalo de espesores no es crítico y depende generalmente de consideraciones tales como el coste. Generalmente, sin embargo, la capa 18 no debe tener un grosor superior a unos 1,2 µm, preferiblemente unos 0,5 µm, y más preferiblemente unos 0,25 µm.

La capa de adherencia 18 de metal refractario se deposita mediante técnicas convencionales y bien conocidas de deposición de vapor, incluidas las técnicas de deposición de vapor físicas, tales como la evaporación por arco catódico (CAE) o bombardeo iónico. Brevemente, en el proceso de depósito por bombardeo iónico se colocan un blanco de metal refractario (por ejemplo, titanio o zirconio), que es el cátodo, y el sustrato en una cámara de vacío. Se evacua el aire en la cámara para producir condiciones de vacío en la cámara. Se introduce en la cámara un gas inerte, tal como argón. Las partículas de gas se ionizan y se aceleran hacia el blanco para desalojar átomos de titanio o zirconio. El material desplazado del blanco se deposita después típicamente como una película de revestimiento sobre el sustrato.

En la evaporación por arco catódico, un arco eléctrico típicamente de varios cientos de amperios se hace incidir sobre la superficie de un cátodo de metal como por ejemplo zirconio o titanio. El arco vaporiza el material del cátodo, que entonces se condensa sobre los sustratos formando un revestimiento.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el metal refractario está compuesto de titanio o zirconio, preferiblemente zirconio.

En una forma de realización de la invención, como se ilustra en la figura 2, la capa 20 compuesta de un óxido de metal refractario se deposita sobre la capa 16. Los metales que se pueden emplear en la práctica de esta invención son aquellos que son capaces de formar un óxido de metal en condiciones adecuadas, por ejemplo, usando un gas reactivo compuesto de oxígeno. Los metales pueden ser, por ejemplo, tántalo, hafnio, zirconio y titanio, preferiblemente titanio y zirconio y, más preferiblemente, zirconio.

La capa 20 se puede depositar mediante técnicas de deposición de vapor bien conocidas y convencionales, incluyendo el bombardeo iónico y evaporación por arco catódico con reactivo.

La capa 20 es eficaz para proporcionar al revestimiento una resistencia mejorada a los productos químicos, tales como ácidos o bases. La capa 20 tiene generalmente un espesor al menos eficaz para proporcionar una resistencia química mejorada, pero no es tan grueso como para oscurecer el color de la capa de color 16. En general, este grosor es al menos de unos 10 Å, preferiblemente al menos de unos 25 Å, y más preferiblemente al menos de unos 40 Å. Es decir, la capa 20 debe ser lo suficientemente delgada como para ser no-opaca o ser sustancialmente transparente. Generalmente la capa 20 no debe tener un espesor superior a unos 0,10 µm, preferiblemente de unos 250 Å, y más preferiblemente de unos 100 Å.

Con el fin de que la invención se pueda entender más fácilmente, se proporciona el siguiente ejemplo. El ejemplo es ilustrativo y no limita la invención al mismo.

Ejemplo I

Se colocan grifos de latón en un baño convencional de limpiador húmedo que contiene convencionales y bien conocidos jabones, detergentes, desfloculantes y similares, que se mantiene a un pH de 8,9 a 9,2 y una temperatura de 82°C - 93°C (180 a 200 °F) durante unos 10 minutos. Después se colocan los grifos de latón en un baño limpiador alcalino ultrasónico convencional. El baño limpiador ultrasónico tiene un pH de 8,9 a 9,2, se mantiene a una temperatura de aproximadamente 71°C - 82°C (160-180 °F), y contiene los convencionales y bien conocidos

ES 2 415 754 T3

jabones, detergentes, desfloculantes y similares. Después de la limpieza ultrasónica, se enjuagan los grifos y se colocan en un baño limpiador electrolítico alcalino convencional.

5 El baño de limpiador electrolítico se mantiene a una temperatura de aproximadamente 60°C - 82°C (140-180 °F), un pH de aproximadamente 10,5 a 11,5, y contiene detergentes estándar y convencionales. Después se enjuagan los grifos dos veces y se colocan en un baño de activador ácido convencional. El baño de activador ácido tiene un pH de aproximadamente 2,0-3,0, está a temperatura ambiente, y contiene una sal de ácido basada en fluoruro de sodio. Entonces los grifos se enjuagan dos veces y se colocan en un baño de níquelado brillante durante aproximadamente 12 minutos. El baño de níquel brillante es generalmente un baño convencional que se mantiene a una temperatura de aproximadamente 54°C - 65°C (130-150 °F), un pH de aproximadamente 4,0, contiene NiSO₄, NiCl₂, ácido bórico, y abrillantadores. Se deposita una capa de níquel brillante de un espesor medio de unos 10 µm sobre la superficie del grifo.

15 Los grifos chapados en níquel brillante se enjuagan tres veces y después se colocan en un baño convencional de chapado de cromo hexavalente, disponible comercialmente, usando durante aproximadamente siete minutos un equipo convencional de cromado o chapeado de cromo. El baño de cromo hexavalente es un baño convencional y bien conocido que contiene alrededor de 240 g/l (32 oz / galón) de ácido crómico. El baño también contiene los aditivos convencionales y bien conocidos de cromado. El baño se mantiene a una temperatura de alrededor de 44,5°C (112 -116 °F), y utiliza un catalizador mixto de sulfato / fluoruro. La proporción de ácido crómico a sulfato es aproximadamente 200:1. Se deposita una capa de cromo de aproximadamente 0,25 µm sobre la superficie de la capa de níquel brillante. Los grifos se lavan a fondo con agua desionizada y después se secan.

20 Los grifos cromados se colocan en un recipiente de chapado mediante arco de evaporación catódico. El recipiente es generalmente un recinto cilíndrico que contiene una cámara de vacío que está adaptada para ser vaciada por medio de bombas. Se conecta una fuente de gas argón a la cámara mediante una válvula ajustable para variar el caudal de argón hacia la cámara. Además, hay fuentes de gases metano y oxígeno conectadas a la cámara por medio de válvulas ajustables para variar los caudales de metano y oxígeno en la cámara.

25 En el centro de la cámara hay montado un cátodo cilíndrico y conectado a las salidas negativas de una fuente de alimentación de DC variable. El lado positivo de la fuente de alimentación de corriente está conectado a la pared de la cámara. El material de cátodo comprende zirconio.

30 Los grifos chapados son montados sobre husillos, los cuales están montados en un anillo alrededor de la parte exterior del cátodo. Todo el anillo gira alrededor del cátodo mientras que cada husillo también gira alrededor de su propio eje, lo que da lugar a un llamado movimiento planetario que proporciona una exposición uniforme al cátodo para los múltiples grifos montados alrededor de cada husillo. El anillo gira típicamente a varias rpm, mientras que cada husillo realiza varias revoluciones por cada revolución del anillo. Los husillos son aislados eléctricamente de la cámara y están provistos de contactos giratorios de manera que durante el revestimiento se puede aplicar una tensión de polarización a los sustratos.

35 La cámara de vacío se vacía hasta una presión de aproximadamente 10⁻⁵ a 10⁻⁷ torr y se calienta hasta unos 150 °C

Los grifos electrochapados se someten entonces a una limpieza de plasma de arco de alta polarización en el que se aplica un voltaje de polarización (negativo) de alrededor de -600 voltios a los grifos electrochapados mientras que sobre el cátodo se hace incidir y se mantiene un arco de aproximadamente 500 amperios. La duración de la limpieza es de aproximadamente cinco minutos.

40 Se introduce gas argón a una caudal suficiente para mantener una presión de aproximadamente 1 a 5 millitorr. Durante un período de tres minutos, se deposita una capa de zirconio que tiene un espesor medio de aproximadamente 0,1 µm sobre los grifos chapados en cromo. El proceso de deposición por arco catódico comprende la aplicación de potencia de DC al cátodo para lograr un flujo de corriente de aproximadamente 500 amperios, introduciendo gas argón en el recipiente para mantener la presión en el recipiente a aproximadamente 1 a 45 5 millitorr y haciendo girar de los grifos de manera planetaria como se ha descrito anteriormente.

Después de que se ha depositado la capa de zirconio, se deposita sobre la capa de zirconio una capa de color de oxcarburo de zirconio. Se introducen flujos de metano en la cámara de vacío mientras que la descarga del arco continúa a aproximadamente 500 amperios. Con el fin de aumentar la oscuridad del revestimiento, también se puede introducir en la cámara un flujo de oxígeno, aumentado de 30 a 40 por ciento del flujo total de gas, para así producir 50 el color gris oscuro. Se aumenta el caudal de metano y por lo tanto la capa resultante contiene un contenido de carbono entre el 10 al 20 por ciento atómico. Después que se ha depositado esta capa de oxcarburo de zirconio, se introduce el flujo de oxígeno de aproximadamente 100 a 500 litros estándar por minuto durante un tiempo de unos 10 a 60 segundos. Se forma una fina capa de óxido de zirconio con un espesor de aproximadamente 20 a 100 Å. El arco se extingue, se ventila la cámara de vacío y se retiran los artículos recubiertos.

Ejemplo II

Otros grifos de latón se prepararon de acuerdo a los procedimientos del Ejemplo I, salvo que se utilizaron revestimientos de base polímeros en lugar de revestimientos de base de níquel. Se siguieron los procedimientos de limpieza inicial del ejemplo I. Después de la limpieza ultrasónica se enjuagaron y secaron los grifos. .

- 5 Se aplicó un revestimiento de base de composición polímera sobre los grifos limpios y secos con una pistola estándar y convencional de baja presión y elevado volumen. El polímero estaba compuesto de 35 por ciento en peso de resina acrílica estirenada, 30 por ciento en peso de resina de melamina-formaldehído, y 35 por ciento en peso de resina epoxi bisfenol A. El polímero se disolvió en disolventes suficientes para proporcionar una composición polímera que contenía aproximadamente un 43 por ciento en peso de sólidos. Después de aplicar a los grifos el revestimiento de base, se dejaron reposar los grifos durante 20 minutos para evaporar en el ambiente el disolvente.
- 10 Después se hornearon los grifos a unos 190°C (375 °F) durante dos horas. El revestimiento de base polímero curado resultante tenía un espesor de aproximadamente 20 µm.

- Los grifos revestidos polímeros se enjuagaron tres veces y luego se colocaron en un baño de chapado convencional de cromo hexavalente, disponible comercialmente, usando un equipo convencional de cromado de acuerdo con los procedimientos del Ejemplo I. Se siguieron el resto de los procedimientos del Ejemplo I para producir artículos revestidos que tenían la misma capa superpuesta coloreada del Ejemplo I.
- 15

Ejemplo III

- En este ejemplo, la descripción del material de base es la misma que la de los dos ejemplos anteriores. La descripción de deposición de PVD es exactamente la misma, con la excepción de la utilización de titanio en lugar de zirconio. El color final es un color de bronce aceitado oscuro en vez de gris oscuro.
- 20

Ejemplo IV

En los Ejemplos I a III, los colores finales estaban en las gamas de color gris y bronce. Estos se midieron en un espectrofotómetro de colores utilizando una fuente luminosa D65.

- 25 Como es sabido, la medición del color se determina por tres parámetros específicos, en los que "L" es una medida de la claridad de un objeto, "a" es una medida de la intensidad de rojo (positivo) o de verde (negativo), y "b" es una medida de la intensidad de amarillo (positivo) o de azul (negativo). Estos tres parámetros, juntos, definen un color específico.

Los colores que se midieron cayeron dentro de los siguientes intervalos.

Gris oscuro:

30 $L^* = 52,0 + / - 5,0$

$a^* = 0,00 + / - 2.0$

$b^* = 2,00 + / - 3.0$

Bronce Oscuro:

$L^* = 50,0 + / - 6,0$

35 $a^* = 6,00 + / - 2.0$

$b^* = 12,00 + / - 5.0$

Aunque ciertas formas de realización de la invención se han descrito con fines ilustrativos, se debe entender que puede haber dentro del alcance general de la invención diversas formas de realización y modificaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende un sustrato que tiene una superficie y que tiene sobre la superficie un recubrimiento de un color oscuro, en el que el color oscuro es gris oscuro o de bronce oscuro, que comprende:
- 5 una capa de color y protectora compuesta de una capa de oxcarburo de metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono, en el que el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono;
- en el que el oxcarburo de metal refractario está compuesto de oxígeno 30 a 40 por ciento atómico, carbono 10 a 20 por ciento atómico y metal refractario 50 a 60 por ciento atómico;
- en el que el metal refractario es hafnio, tántalo, zirconio, titanio o aleación de zirconio-titanio; y
- en el que la capa de color y protectora tiene un espesor de al menos 1.000Å
- 10 2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el metal refractario es zirconio.
3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el oxcarburo de metal refractario es oxcarburo de zirconio.
4. El artículo de la reivindicación 1, en el que el oxcarburo de metal refractario es carbono 10 por ciento atómico y oxígeno 30 a 40 por ciento atómico .
- 15 5. El artículo de la reivindicación 1, que incluye una capa de adherencia de un metal refractario entre el sustrato y la capa de color.
6. El artículo de la reivindicación 5, en el que el metal refractario de la capa de adherencia es hafnio, tántalo, zirconio, titanio o una aleación de titanio-zirconio.
7. El artículo de la reivindicación 5, en el que el metal refractario de la capa de adherencia es zirconio.
- 20 8. El artículo de la reivindicación 1 que incluye una capa superior de óxido de metal refractario sobre la capa de color.
9. El artículo de la reivindicación 8, en el que el metal refractario de la capa superior es hafnio, tántalo, zirconio o titanio.
10. El artículo de la reivindicación 8, en el que el metal refractario de la capa superior es zirconio.
11. El artículo de la reivindicación 8, en el que la capa superior es óxido de zirconio

25

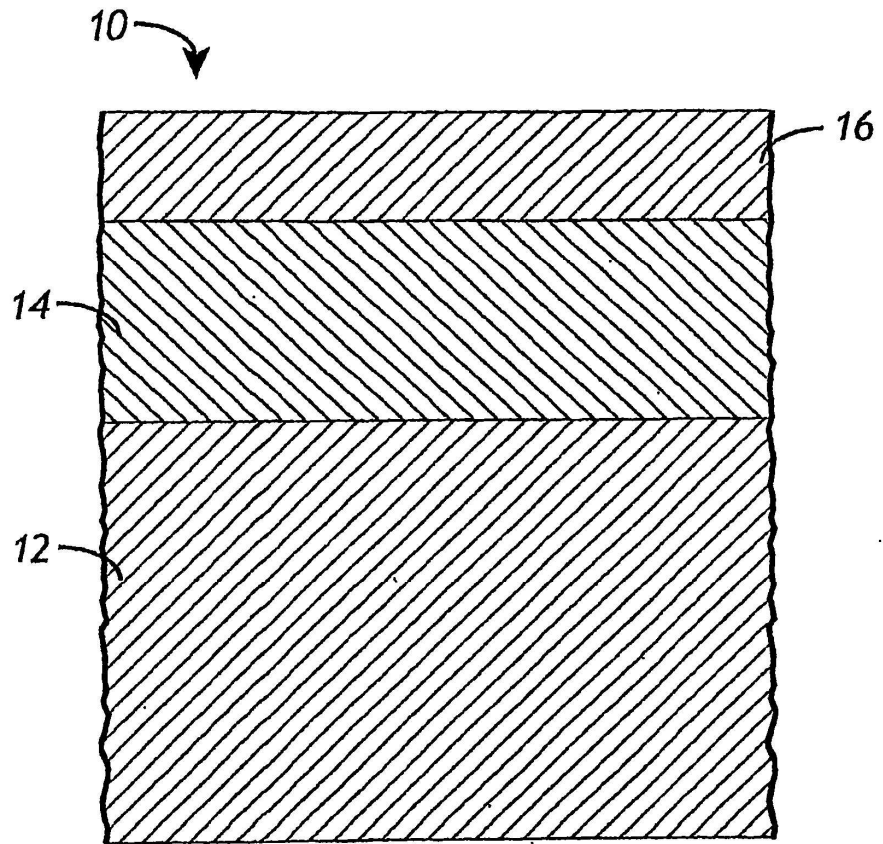


Figura 1

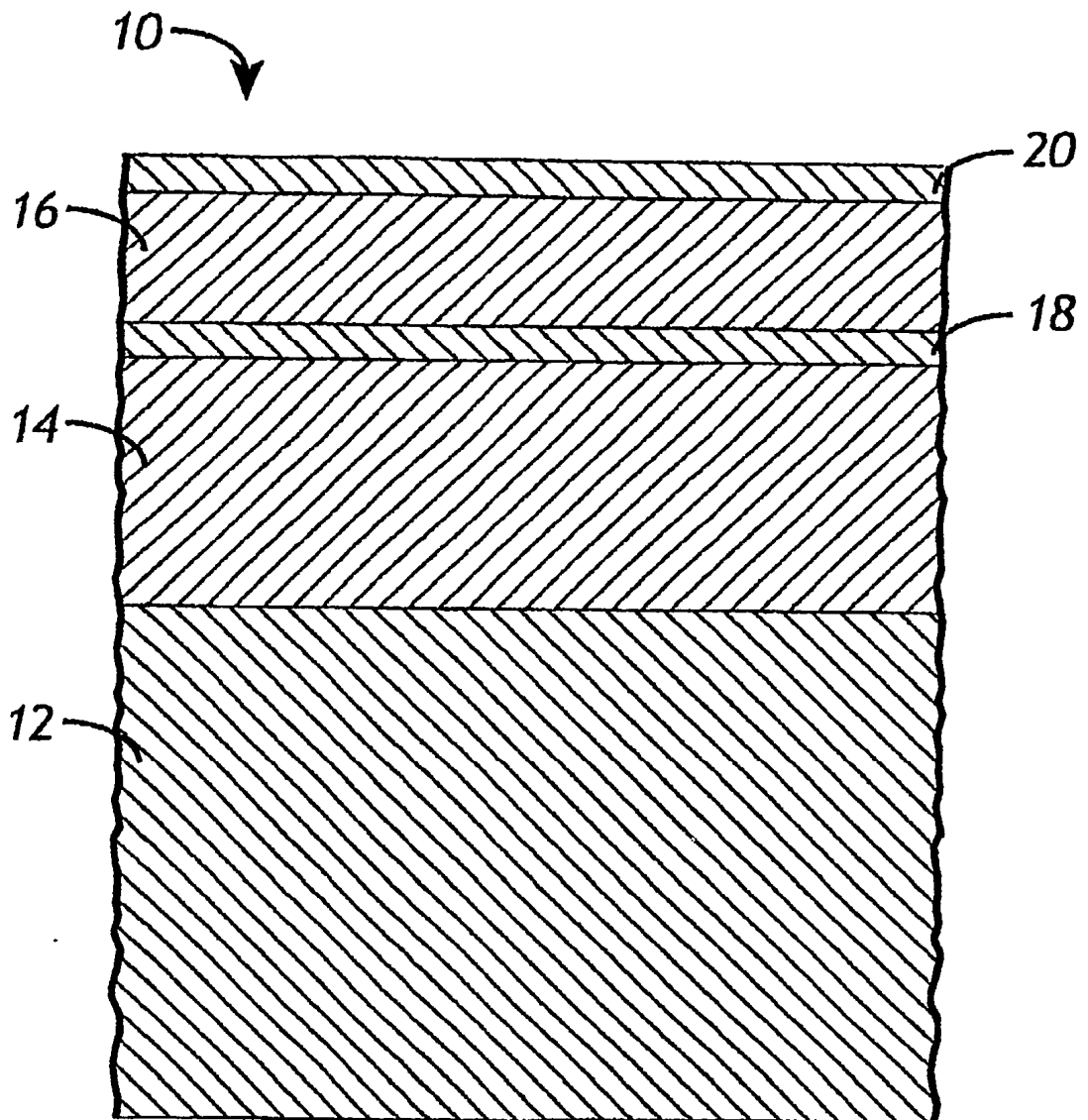


Figura 2