

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 066**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/00** (2006.01)  
**C23C 14/02** (2006.01)  
**C23C 14/06** (2006.01)  
**C23C 14/08** (2006.01)  
**C23C 28/04** (2006.01)  
**C23C 28/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2009 E 09175394 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2186927**

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

30 Prioridad:

**07.11.2008 US 291331**

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

**31.03.2014**

73 Titular/es:

**MASCO CORPORATION (100.0%)  
21001 VAN BORN ROAD  
TAYLOR, MI 48180, US**

72 Inventor/es:

**PETERSON, NICHOLAS L y  
ANTON, BRYCE R**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 452 066 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 negro

### Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a artículos, particularmente artículos tales como grifos, que tienen un recubrimiento decorativo y protector que tiene el aspecto de un color negro.

### Antecedentes de la invención

10 La práctica industrial actual con diferentes artículos de latón tales como grifos, escudetes de grifos, pomos de puertas, tiradores de puertas, escudetes de puertas y similares, es en primer lugar pulir y sacar brillo a la superficie del artículo hasta un alto brillo y después aplicar un recubrimiento orgánico protector, tal como uno compuesto de acrílicos, uretanos, epóxidos y similares, sobre esta superficie pulida. Este sistema tiene el inconveniente de que la operación de pulido y abrillantado, particularmente si el artículo es de una forma compleja, es muy laboriosa. También, los recubrimientos orgánicos conocidos no son siempre tan duraderos como sería deseable, y son susceptibles de ataque por los ácidos. Sería por lo tanto bastante ventajoso si los artículos de latón, o también otros artículos, de plástico, cerámica, o metálicos, pudieran ser provistos de un recubrimiento que proporcione al artículo un aspecto decorativo así como resistencia al desgaste, resistencia a la abrasión y resistencia a la corrosión.

15 La patente de Estados Unidos N° 7.270.895 representa un desarrollo reciente en esta tecnología. La patente describe un artículo recubierto con una capa de recubrimiento que tiene un color negro. Preferiblemente, el color es gris oscuro o un color bronce oscuro. El recubrimiento comprende una capa de color y protectora compuesta por un oxcarburo de metal refractario en el que el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono. El metal refractario es típicamente zirconio. Continúa la investigación de nuevos aspectos no alcanzables previamente.

### Compendio de la invención

La presente invención se dirige a un artículo recubierto con una capa de recubrimiento que tiene un color negro. El artículo recubierto tiene un color negro y comprende un sustrato que tiene una superficie y que tiene sobre al menos una porción de la superficie un recubrimiento en multi-capas que comprende, por orden:

25 una primera capa de oxcarburo de un metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono en donde el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono,

30 una segunda capa de color encima de la primera capa de color, en donde la segunda capa de color comprende una capa de oxcarburo de metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono en donde el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono; y en donde el contenido de oxígeno y el contenido de carbono de la segunda capa de color es mayor que el contenido de oxígeno y el contenido de carbono de la primera capa de color; y

una capa de óxido de metal refractario encima de la segunda capa de color.

35 En la realización preferida, se deposita una combinación de dos capas ópticas finas semi-transparentes sobre una capa gris oscuro más espesa. Las propiedades combinadas de estas tres capas dan como resultado un aspecto más negro mucho más oscuro, que el alcanzable previamente. Se depositan dos capas ópticas finas sobre una capa gris oscuro más espesa. La capa base tiene un color gris, se prefiere oxcarburo de zirconio. La siguiente capa es también un oxcarburo de zirconio, pero se deposita con un contenido de oxígeno y carbono más alto. Esta capa oscurece el aspecto y tiene el efecto de anular ópticamente el color amarillo que se ve normalmente en la capa superior, que es un óxido de zirconio. Las propiedades combinadas de estas tres capas dan como resultado un aspecto más negro mucho más oscuro, que el alcanzable previamente.

40

### Breve descripción de los dibujos

La Figura es una vista en sección transversal, no a escala, de una porción del sustrato que tiene el color negro de esta invención sobre la misma.

### Descripción detallada de la invención

45 La presente invención se dirige a un artículo tal como un artículo plástico, de cerámica, cermet o metálico que tiene depositado el recubrimiento decorativo y protector sobre al menos una porción de su superficie. Más particularmente, se dirige a un artículo o sustrato, particularmente a artículo metálico tal como acero inoxidable, aluminio, latón o cinc, que tiene depositadas sobre su superficie las capas descritas en esta memoria. El recubrimiento es decorativo y proporciona también resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y resistencia a la abrasión. El recubrimiento da el aspecto de un color negro.

50

5 Preferiblemente, el metal refractario de la primera capa de color es hafnio, tántalo, zirconio, titanio o aleación de zirconio-titanio. Más preferiblemente, el metal refractario de la primera capa de color es zirconio. El oxycarburo de metal refractario de la primera capa de color es oxycarburo de zirconio. Preferiblemente, el oxycarburo de metal refractario de la primera capa de color representa 30 a 40 por ciento de oxígeno en átomos, 10 a 20 por ciento de carbono en átomos y 50 a 60 por ciento de metal refractario en átomos. Más preferiblemente, el oxycarburo de metal refractario de la primera capa de color representa 10 por ciento de carbono en átomos y 30 a 40 por ciento de oxígeno en átomos.

10 El metal refractario de la segunda capa de color es preferiblemente hafnio, tántalo, zirconio, titanio o aleación de zirconio-titanio. Más preferiblemente, el metal refractario de la segunda capa de color es zirconio. Preferiblemente, el oxycarburo de metal refractario de la segunda capa de color es oxycarburo de zirconio. Preferiblemente, el oxycarburo de metal refractario de la segunda capa de color representa 30 a 50 por ciento de oxígeno en átomos, 10 a 30 por ciento de carbono en átomos y 30 a 50 por ciento de metal refractario en átomos. Más preferiblemente el oxycarburo de metal refractario de la segunda capa de color representa 10 por ciento de carbono en átomos y 30 a 50 por ciento de oxígeno en átomos.

15 En general, la capa superior de óxido de metal refractario es óxido de hafnio, tántalo, zirconio o titanio. Preferiblemente la capa superior de óxido de metal refractario es óxido de zirconio.

20 La Figura muestra el Artículo 10 que comprende el sustrato 12. El sustrato 12 puede estar compuesto de cualquier material sobre el cual se puede aplicar una capa de recubrimiento, tal como plástico, p.ej., ABS, poliolefina, poli(cloruro de vinilo), y fenolformaldehído, cerámica, cermet, metal o aleación de metales. En una realización está compuesto de un metal o aleación metálica tal como cobre, acero, latón, cinc, aluminio, aleaciones de níquel y similares.

25 En la presente invención, como se ilustra en la Fig. 1, se aplica una primera capa o serie de capas sobre la superficie del artículo mediante recubrimiento tal como electrorrecubrimiento en el caso de un recubrimiento base de níquel. En el caso de un recubrimiento base polimérico, se aplica el polímero por medios convencionales. Se aplica una segunda serie de capas sobre la superficie de la capa o capas de recubrimiento base por deposición de vapor. Las capas poliméricas o de electrorrecubrimiento sirven, entre otros, como un recubrimiento base que nivela la superficie del artículo y como una barrera de corrosión para mejorar la resistencia a la corrosión. En una realización de la presente invención se puede depositar una capa 14 de níquel sobre la superficie del artículo. La capa de níquel puede ser cualquiera de los níqueles convencionales que se depositan por recubrimiento, p.ej., 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 por procedimientos de electrorrecubrimiento convencionales y bien conocidos. La capa 14 puede ser una o más capas de cobre, níquel y cromo. Estas capas protectoras de la corrosión son bien conocidas en la técnica.

35 La capa 14 puede estar compuesta por un polímero aplicado sobre la superficie del artículo 10 como una capa de recubrimiento base. Se aplica una segunda serie de capas sobre la superficie de la capa polimérica por deposición de vapor. La capa polimérica sirve, entre otras cosas, como un recubrimiento base que nivela la superficie del artículo y como una barrera de corrosión para mejorar la resistencia a la corrosión. En la presente invención la capa polimérica 14 se deposita sobre la superficie del artículo.

40 La capa 14 de recubrimiento base polimérico puede estar compuesta tanto de material polimérico termoplástico y termoestable como de material resinoso termoplástico y termoestable. Estos materiales poliméricos o resinosos incluyen los policarbonatos, epoxi-uretanos, poliacrilatos, polimetacrilatos, nilones, poliésteres, polipropilenos, poliepóxidos, alquídicos y polímeros que contienen estireno tales como poliestireno, estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-butadieno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), y mezclas y copolímeros de los mismos, bien conocidos, convencionales y comercialmente disponibles. Los polímeros para la capa 14 son bien conocidos en la técnica.

45 Sobre la capa 14 se deposita, por deposición de vapor tal como deposición física de vapor o deposición química de vapor, la capa de color 16 protectora y decorativa. La capa de color 16 está compuesta de una capa de oxycarburo de metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono en donde el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono.

50 La segunda capa de color 18 se deposita encima de la primera capa de color 16. La segunda capa de color 18 comprende una capa de oxycarburo de metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono en donde el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono; y en donde el contenido de oxígeno y el contenido de carbono de la segunda capa de color 18 es mayor que el contenido de oxígeno y el contenido de carbono de la primera capa de color 16.

55 El espesor de las capas de color y protectoras 16 y 18 es un espesor que al menos es eficaz para proporcionar el color gris oscuro y para proporcionar resistencia a la abrasión, resistencia a los rayones, y resistencia al desgaste. En general, este espesor es al menos aproximadamente 1.000 Å, preferiblemente al menos aproximadamente 1.500

Å, y más preferiblemente al menos aproximadamente 2.500 Å. Un intervalo superior de espesor en general no es crítico y depende de consideraciones secundarias tales como el coste. En general no se debe exceder de un espesor de aproximadamente 7500 Å, preferiblemente de aproximadamente 5000 Å.

5 Las capas 16 y 18 se depositan por técnicas convencionales y bien conocidas incluyendo las técnicas de deposición de vapor tales como evaporación por arco catódico (CAE) o pulverización (*sputtering*), y similares. Las técnicas y el equipo de pulverización y CAE se describen, entre otros, en J. Vossen and W. Kern "Thin Film Processes II", Academic Press, 1991; R. Boxman et al, "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology", Noyes Pub., 1995; y las patentes de Estados Unidos números 4.162.954 y 4.591.418.

10 Un método para depositar las capas 16 y 18 es por deposición física de vapor utilizando pulverización reactiva o evaporación reactiva por arco catódico. La evaporación reactiva por arco catódico y la pulverización reactiva en general son similares a la pulverización y evaporación por arco catódico ordinarias excepto que se introduce un gas reactivo en la cámara que reacciona con el material objetivo desprendido.

15 A continuación, se deposita la capa 20 de óxido de metal refractario encima de la capa de color 18. Los óxidos de metal refractario incluyen óxidos de hafnio, tántalo, zirconio, titanio y aleaciones de titanio-zirconio. En general, este espesor de la capa 20 es al menos aproximadamente 60 Å, preferiblemente al menos aproximadamente 120 Å, y más preferiblemente al menos aproximadamente 250 Å. En general, sin embargo, la capa 20 no debería ser más espesa que aproximadamente 1,2 µm, preferiblemente aproximadamente 0,5 µm, y más preferiblemente aproximadamente 0,25 µm.

20 La capa 20 se deposita por técnicas de deposición de vapor convencionales y bien conocidas incluyendo las técnicas de deposición física de vapor tales como evaporación por arco catódico (CAE) o pulverización. En resumen, en el procedimiento de deposición por pulverización, se colocan en una cámara de vacío un metal refractario (tal como titanio o zirconio) objetivo, que es el cátodo, y el sustrato. Se evacúa el aire de la cámara de vacío para producir condiciones de vacío en la cámara. Se introduce en la cámara un gas inerte, tal como argón. Se ionizan las partículas de gas y se aceleran hasta el objetivo para desprender los átomos de titanio o zirconio. El material objetivo desprendido se deposita entonces típicamente como una película de recubrimiento sobre el sustrato.

25 En la evaporación por arco catódico, un arco eléctrico típicamente de varios cientos de amperios golpea sobre la superficie de un cátodo de metal tal como zirconio o titanio. El arco vaporiza el material del cátodo, que se condensa después sobre los sustratos formando un recubrimiento.

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

### Ejemplo I

Los grifos de latón se ponen en un baño convencional de limpieza por inmersión que contiene los jabones, detergentes, desfloculantes y similares, estándares y bien conocidos, el cual se mantiene a un pH de 8,9-9,2 y una temperatura de 355,4-366,5 K (82-93 °C (180-200 °F)) durante aproximadamente 10 minutos. Los grifos de latón se ponen después en un baño convencional de limpieza alcalina por ultrasonidos. El baño de limpieza por ultrasonidos tiene un pH de 8,9-9,2, se mantiene a una temperatura de aproximadamente 71-82 °C (160-180 °F), y contiene los jabones, detergentes, desfloculantes y similares, convencionales y bien conocidos. Después de la limpieza por ultrasonidos se enjuagan los grifos y se ponen en un baño convencional de electrolimpieza alcalina. El baño de electrolimpieza se mantiene a una temperatura de aproximadamente 331,1-355,4 K (60-82 °C (140-180 °F)) a pH de aproximadamente 10,5-11,5, y contiene detergentes estándares y convencionales. Los grifos se enjuagan entonces dos veces y se ponen en un baño activador ácido convencional. El baño activador ácido tiene un pH de aproximadamente 2,0-3,0, está a temperatura ambiente, y contiene una sal ácida basada en fluoruro de sodio. Se enjuagan entonces los grifos dos veces y se ponen en un baño de recubrimiento con níquel brillante durante aproximadamente 12 minutos. El baño de níquel brillante en general es un baño convencional que se mantiene a una temperatura de aproximadamente 327,6-338,7 K (54-65 F (130-150 °F)), un pH de aproximadamente 4,0, contiene NiSO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub>, ácido bórico, y abrillantadores. Se deposita sobre la superficie del grifo una capa de níquel brillante de un espesor medio de aproximadamente 10 µm.

Los grifos recubiertos con níquel brillante se enjuagan tres veces y después se ponen en un baño convencional de recubrimiento de cromo hexavalente, comercialmente disponible, utilizando equipo convencional de recubrimiento de cromo durante aproximadamente siete minutos. El baño de cromo hexavalente es un baño convencional y bien conocido que contiene aproximadamente 907 gramos/3,8 litros (32 onzas/galón) de ácido crómico. El baño contiene también los aditivos convencionales y bien conocidos para recubrimiento de cromo. Se mantiene el baño a una temperatura de aproximadamente 317,6-319,8 K (44 -47 °C (112-116 °F)), y se utiliza un catalizador mezcla de sulfato/fluoruro. La relación 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. Se enjuagan cuidadosamente los grifos con agua desionizada y después se secan.

Los grifos recubiertos de cromo se ponen en un vaso de recubrimiento por evaporación por arco catódico. El vaso es en general un recipiente cilíndrico que una cámara de vacío que se adapta para ser evacuada 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. En adición, se conectan a la cámara fuentes de gases metano y oxígeno mediante válvulas ajustables para variar los caudales de metano y oxígeno hacia la cámara.

Se monta un cátodo cilíndrico en el centro de la cámara y se conecta a las salidas negativas de un suministro eléctrico D.C. variable. El lado positivo del suministro eléctrico se conecta a la pared de la cámara. El material del cátodo comprende zirconio.

Los grifos recubiertos se montan sobre husos, que están montados sobre un anillo alrededor de la parte exterior del cátodo. El anillo completo gira alrededor del cátodo mientras que cada huso gira alrededor de su propio eje, dando como resultado la llamada moción planetaria que proporciona la exposición uniforme al cátodo para los múltiples grifos montados alrededor de cada huso. Típicamente el anillo gira a varias rpm, mientras que cada huso hace varias revoluciones por revolución del anillo. Los husos están aislados eléctricamente de la cámara y provistos de contactos giratorios de modo que se puede aplicar un voltaje de polarización (bias) a los sustratos durante el recubrimiento. La cámara de vacío se evacúa a una presión de aproximadamente  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  y se calienta a aproximadamente 150 °C.

Los grifos electrorrecubiertos se someten entonces a limpieza con plasma de arco de alto bias en el que se aplica un voltaje de polarización (negativo) de aproximadamente -600 voltios a los grifos electrorrecubiertos mientras se golpea y se sostiene sobre el cátodo un arco de aproximadamente 500 amperios. La duración de la limpieza es de aproximadamente cinco minutos.

Se deposita ahora la capa de color 16 de oxcarburo de zirconio. Se introducen flujos de metano en la cámara de vacío mientras continúa la descarga del arco a aproximadamente 500 amperios. Con el fin de aumentar la oscuridad del recubrimiento, se puede introducir también en la cámara un flujo de oxígeno, en una cantidad del 30 a 40 por ciento del flujo total de gas, para producir el color gris oscuro. Se aumenta el caudal de metano y de este modo la capa resultante contiene un contenido de carbono entre 10 a 20 por ciento en átomos.

A continuación se deposita la capa de color 18 de oxcarburo de zirconio sobre la capa 16. Se introducen flujos de metano en la cámara de vacío mientras continúa la descarga del arco a aproximadamente 500 amperios. Con el fin de aumentar la oscuridad del recubrimiento, se puede introducir también en la cámara un flujo de oxígeno, en una cantidad del 30 a 40 por ciento del flujo total de gas, para producir el color gris oscuro. Se aumenta el caudal de metano y de este modo la capa resultante contiene un contenido de carbono entre 10 a 20 por ciento en átomos. Después se deposita esta capa de oxcarburo de zirconio, se introduce un flujo de oxígeno de aproximadamente 100 a 500 litros estándar por minuto durante un tiempo de aproximadamente 10 a 60 segundos. Se forma una capa fina de óxido de zirconio con un espesor de aproximadamente 20 a 100 Å. Se apaga el arco, se ventila la cámara de vacío y se separan los artículos recubiertos.

Una vez que se deposita esta capa de oxcarburo de zirconio, se introduce un flujo de oxígeno de aproximadamente 100 a 500 litros estándar por minuto durante un tiempo de aproximadamente 1 a 5 minutos. Se forma una capa fina de óxido de zirconio con un espesor de aproximadamente 100 a 1000 Å. Se deposita una capa de óxido de zirconio (capa superior 20) que tiene un espesor medio de aproximadamente 0,1 µm durante un período de uno a cinco minutos. Se apaga el arco, se ventila la cámara de vacío y se separan los artículos recubiertos. El procedimiento de deposición por arco catódico comprende aplicar suministro eléctrico D.C. al cátodo para alcanzar un flujo de corriente de aproximadamente 500 amperios, introduciendo gas argón en el vaso para mantener la presión en el vaso a aproximadamente 0,133 a 0,667 Pa (1 a 5 militor) y haciendo girar los grifos en la forma planetaria descrita anteriormente.

### Ejemplo II

En el Ejemplo I, los colores finales de las capas 16 y 18 estuvieron en los intervalos de color para gris y bronce. Estos se midieron en un espectrofotómetro de color utilizando un iluminante D65.

Como es sabido, la medida de color se determina por tres parámetros específicos en los cuales "L" es una medida de la luminosidad de un objeto, "a" es una medida de la coloración roja (positiva) o de la coloración verde (negativa), y "b" es una medida de de la coloración amarilla (positiva) o de la coloración azulada (negativa). Estos tres parámetros, juntos, definen un color específico.

El color negro medido del Artículo 10 estuvo dentro de los siguientes intervalos.

Artículo 10

Negro:

## ES 2 452 066 T3

$$L^* = 40,0 \pm 5,0$$

$$a^* = 0,00 \pm 2,0$$

$$b^* = 0,00 \pm 3,0$$

- 5 La capa base tiene un color gris, se prefiere el oxcarburo de zirconio. La siguiente capa es también un oxcarburo de zirconio, pero se deposita con contenido de oxígeno y carbono más alto. Esta capa oscurece el aspecto y tiene el efecto de anular ópticamente el color amarillo que normalmente se ve en la capa superior, que es óxido de zirconio. Las propiedades combinadas de estas tres capas dan como resultado un aspecto más negro, mucho más oscuro que el conseguible previamente.
- 10 Aunque se han descrito ciertas realizaciones de la invención con fines de ilustración, se debe entender que puede haber diversas realizaciones y modificaciones dentro del alcance general de la invención

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo recubierto que tiene un color negro que comprende un sustrato que tiene una superficie y que tiene sobre al menos una porción de la superficie un recubrimiento en multi-capas que comprende, por orden:
- 5 una primera capa de oxcarburo de un metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono en donde el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono,
- una segunda capa de color encima de la primera capa de color, en donde la segunda capa de color comprende una capa de oxcarburo de metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono en donde el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono; y en donde el contenido de oxígeno y el contenido de carbono de la segunda capa de color es mayor que el contenido de oxígeno y el contenido de carbono de la primera
- 10 capa de color; y
- una capa de óxido de metal refractario encima de la segunda capa de color.
2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el metal refractario de la primera capa de color es hafnio, tántalo, zirconio, titanio o aleación de zirconio-titanio, preferiblemente zirconio.
3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el oxcarburo de metal refractario de la primera capa de color es
- 15 oxcarburo de zirconio.
4. El artículo de la reivindicación 1, reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que el oxcarburo de metal refractario de la primera capa de color representa 30 a 40 por ciento de oxígeno en átomos, 10 a 20 por ciento de carbono en átomos y 50 a 60 por ciento de metal refractario en átomos, preferiblemente 10 por ciento de carbono en átomos y 30 a 40 por ciento de oxígeno en átomos.
- 20 5. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metal refractario de la segunda capa de color es hafnio, tántalo, zirconio, titanio o aleación de zirconio-titanio, preferiblemente zirconio.
6. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el oxcarburo de metal refractario de la segunda capa de color es oxcarburo de zirconio.
7. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el oxcarburo de metal refractario de la
- 25 segunda capa de color representa 30 a 50 por ciento de oxígeno en átomos, 10 a 30 por ciento de carbono en átomos y 30 a 50 por ciento de metal refractario en átomos, preferiblemente 10 por ciento de carbono en átomos y 30 a 50 por ciento de oxígeno en átomos.
8. El artículo de la reivindicación 1, en el que la capa superior de óxido de metal refractario es hafnio, tántalo, zirconio u óxido de titanio, preferiblemente óxido de zirconio.
- 30 9. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera capa tiene un color gris oscuro, la segunda capa tiene un color gris oscuro, la capa superior tiene un color amarillo y el artículo tiene un color negro.
10. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera capa es un capa relativamente espesa, la segunda capa es una capa fina y la capa superior es un capa relativamente fina.
11. Un método para obtener un artículo recubierto que tiene un color negro, comprendiendo el método las etapas de:
- 35 a) sobre al menos una porción de la superficie de un sustrato, aplicar una primera capa de oxcarburo de un metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de carbono en donde el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono,
- b) aplicar una segunda capa de color encima de la primera capa de color, en donde la segunda capa de color comprende una capa de oxcarburo de metal refractario que tiene un contenido de oxígeno y un contenido de
- 40 carbono en donde el contenido de oxígeno es mayor que el contenido de carbono; y en donde el contenido de oxígeno y el contenido de carbono de la segunda capa de color es mayor que el contenido de oxígeno y el contenido de carbono de la primera capa de color; y
- c) aplicar una capa de óxido de metal refractario encima de la segunda capa de color.
12. El método de la reivindicación 11, en donde en la etapa a) la primera capa es creada por deposición de vapor, preferiblemente por pulverización reactiva o por evaporación reactiva por arco catódico.
- 45 13. El método de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en donde la segunda capa es creada por deposición de vapor, preferiblemente por pulverización reactiva o por evaporación reactiva por arco catódico.

14. El método de la reivindicación 11, reivindicación 12 o reivindicación 13, en donde la capa de óxido de metal refractario presente encima de la segunda capa de color es creada por deposición de vapor.

15. El método de las reivindicaciones 11 a 14, en donde la primera capa, la segunda capa y la capa de encima de la segunda capa son creadas utilizando la misma técnica.

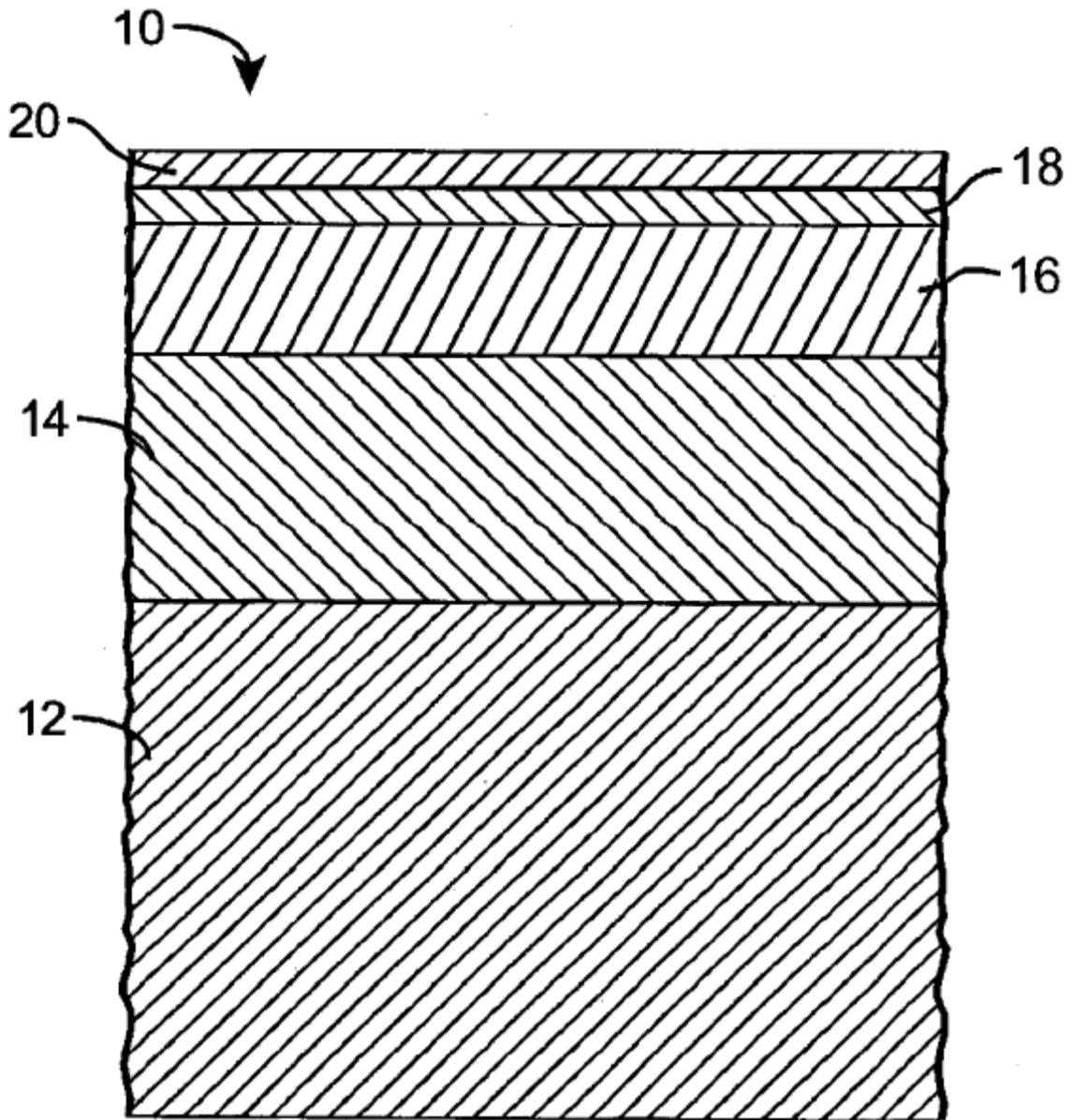


FIG.1