



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 479 308 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.11.2004 Patentblatt 2004/48

(51) Int Cl.7: **A44C 17/04**

(21) Anmeldenummer: **04009191.0**

(22) Anmeldetag: **19.04.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(72) Erfinder:
• **Altenberger, Rudolf**
6114 Kolsass (AT)
• **Rauch, Thomas**
6020 Innsbruck (AT)
• **Huter, Michael**
6020 Innsbruck (AT)

(30) Priorität: **23.05.2003 AT 8002003**

(71) Anmelder: **D. Swarovski & Co.**
6112 Wattens (AT)

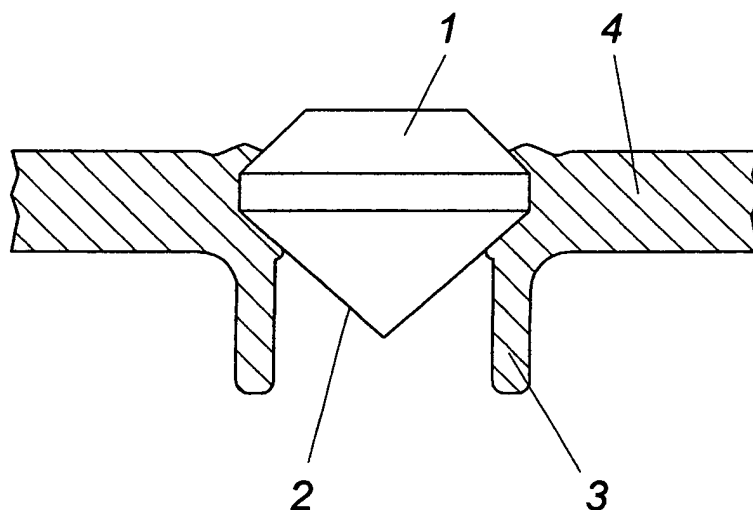
(74) Vertreter: **Torggler, Paul N. et al**
Wilhelm-Greil-Strasse 16
6020 Innsbruck (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Schmuckstückes**

(57) Verfahren zur Herstellung eines Schmuckstückes durch Umgießen eines Schmucksteins mit Metall, wobei der Schmuckstein vor dem Umgießen mit einer farbstoffhaltigen Auflage versehen wird, und während

oder nach dem Aufbringen der Auflage diese einer energetischen Behandlung unterzogen wird, welche jene Umwandlungen der Auflage bewirkt, die ohne die energetische Behandlung beim Umgießen des Schmucksteins auftreten.

Fig. 4



EP 1 479 308 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Schmuckstückes durch Umgießen eines Schmucksteins mit Metall.

[0002] Ein derartiges Verfahren eignet sich insbesondere auch für relativ preiswerte Steine, bei denen die gesonderte Herstellung eines Teiles des Schmuckstückes aus Edelmetall und dessen Verbindung mit dem Stein durch einen Goldschmied einen relativ hohen Aufwand bedeuten.

[0003] Als Schmucksteine zur Verwendung im gattungsgemäßen Verfahren kommen insbesondere Steine in Frage, deren natürliche Farbe künstlich verstärkt oder verändert worden ist. Für die Veränderung der Farbe des Steines stehen zwei grundsätzlich zu unterscheidende Methoden zur Verfügung: Es ist möglich, färbende Elemente in den Stein eindiffundieren zu lassen oder aber eine farbige, beispielsweise pigmenthaltige Schicht fest mit dem Stein zu verbinden.

[0004] Nur die zweite Art von Farbveränderung ist hier von Interesse, da sie für die industrielle Massenfertigung wesentlich besser geeignet ist. Beispielsweise ist es aus US 3,837,884 (Balzers) bekannt, auf einen Grundkörper eine blaue Farbschicht durch Aufdampfen von Kobaltoxid, Aluminiumoxid und Siliziumoxid aufzubringen. Obwohl diese Schichten etwa 30 Minuten lang bei etwa 300°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre getempert werden, sind sie unter den Bedingungen des gattungsgemäßen Verfahrens nicht stabil.

[0005] Überraschend wurde gefunden, dass Schmucksteine, welche mit einer farbigen Auflage versehen sind, in einem Gießverfahren verarbeitet werden können, wenn vorgesehen wird, dass während oder nach dem Aufbringen der Auflage diese einer energetischen Behandlung unterzogen wird, welche jene Umwandlungen der Auflage bewirkt, die ohne die energetische Behandlung beim Umgießen des Schmucksteins auftreten würden.

[0006] Bei der eingangs definierten Herstellung eines Schmuckstückes wird der Stein zunächst für längere Zeit jener Temperatur ausgesetzt, bei welcher das WachsmodeLL ausgebrannt wird, welches schließlich durch das eingegossene Edelmetall ersetzt werden soll. Diese Temperatur liegt in der Größenordnung von 750°C. Anschließend wird die Oberfläche des Steines beim Eingießen des Edelmetalls auf eine Temperatur erhitzt, die bei Silber zwischen 950° und 1050°, bei Gold zwischen 950° und 1250° und für Platin zwischen 1800° und 1900°C liegt. Wie anschließend anhand der Ausführungsbeispiele diskutiert werden soll, genügt es, die mit einer Farbschicht versehenen Steine kurzzeitig auf die Eingießtemperatur des Metalles und/oder durch längere Zeit auf die Ausbrenntemperatur des WachsmodeLLes zu erhitzen, um die beim Eingießen selbst noch auftretenden Farbänderungen auf ein Minimum zu reduzieren.

[0007] Weitere Einzelheiten der Erfindung werden

anschließend anhand der Zeichnung bzw. der Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Fig. 1 - 3 ist eine schematische Darstellung von drei herkömmlichen Phasen des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 4 ein Schnitt durch ein Detail eines erfindungsgemäß hergestellten Schmuckstückes.

[0008] Das Herstellen eines Schmuckstückes durch Umgießen eines Schmucksteins mit Metall ist an sich bekannt. Wie in Fig. 1 dargestellt, wird der Stein 1 in Formmasse 5 eingebettet, wogegen für das Metall der Fassung zunächst Wachs 6 als Platzhalter dient. Anschließend wird das Wachs 6 durch Erhitzen auf etwa 750°C ausgetrieben, sodass der in Fig. 2 dargestellte Hohlraum 7 entsteht. Dieser Hohlraum 7 wird schließlich gemäß Fig. 3 mit Metall 4 gefüllt, welches den Stein 1 umgibt.

[0009] Als Beispiel eines Schmuckstückes ist in Fig. 1 - 3 ein Ring dargestellt, doch ist die Erfindung immer dort anwendbar, wo die Oberfläche eines Steines, insbesondere dessen Rückseite 2 (vgl. Fig. 4), mit einer farbigen Auflage versehen ist, die durch das Eingießen von Metall 4 beeinträchtigt werden könnte.

[0010] Voraussetzung für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zunächst, dass der Stein selbst beim Umgießen mit Metall seine optischen Eigenschaften beibehält. Glas und Quarz beispielsweise lassen sich ohne weiteres mit einer hitzeresistenten Farbschicht versehen, doch würde normales Glas bei den angegebenen Temperaturen schmelzen. Quarz würde sich schon bei den zum Ausbrennen des Wachses üblichen Temperaturen trüben.

[0011] Ein grundsätzlich geeigneter Stein, beispielsweise Zirkonoxid, wird nun mit einer Farbschicht versehen. Die gängigsten Methoden hiezu sind Bedampfen, Sputtern, chemisches Bedampfen usw. Speziell durch reaktives Sputtern auf ein leicht erwärmtes Substrat lassen sich die meisten anorganischen Farben auch bei niederen Temperaturen direkt aufbringen.

[0012] Zur Färbung des Steines kommen insbesondere Farbstoffe in Betracht, deren Grundzusammensetzungen als anorganische Buntpigmente bekannt sind, insbesondere anorganische Materialien, die einen "Strich" haben. Bekannt sind solche Farben im Zusammenhang mit Keramikglasuren sowie mit oberflächlichem Färben von Glas. Insbesondere bieten sich Farbschichten auf Basis oxidischer Pigmente mit Rutil-Cassiterit-, Zirkon-, Baddeleyite, Korund-Hamatit-, Olivin-, Spinell-, Granat- und Perovskitstruktur an. Farbschichten auf Basis nitridischer und vor allem oxinitridischer Pigmente scheinen ebenfalls sehr geeignet für das Verfahren sowie Farbschichten auf Basis von Carbiden und Carboxiden. Farbschichten auf Basis von Sulfiden, Sulfaten, Phosphaten, Cyanverbindungen sowie Metallkolloiden brauchen eine besondere Einbettung, sind aber sogar dann geeignet, wenn sie einen Schmelzpunkt in

der Nähe oder knapp unterhalb der Eingießtemperatur haben.

[0013] Würde man einen derart vorbereiteten Stein im Verfahren nach Fig. 1 - 3 weiter bearbeiten, käme es zu einer ungewünschten und weitgehend unkontrollierten Verfärbung des Steines. Quantifiziert werden solche Verfärbungen nach dem "Colored Stone Grading System" des Gemological Institute of America. Dabei werden Farbeindruck (Hue), "Tone" (hell/dunkel) und Farbsättigung (Saturation) bewertet. Der durch die Erfindung erzielte Effekt besteht darin, dass Steine, die ohne besondere Nachbehandlung des farbigen Überzuges nach mindestens einem der angeführten Kriterien eine Änderung um mehr als zwei Punkte beim Eingießen erfahren würden, nunmehr höchstens zwei Punkte, normalerweise höchstens einen Punkt Abweichung zeigen. Dies wird durch eine energetische Behandlung erzielt, welche die beim Ausbrennen des Wachses und beim Eingießen des Metalls auftretende Belastung vorwegnimmt.

[0014] Anschließend werden einige Beispiele für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegeben. Die Bezeichnung der verwendeten Pigmente erfolgt dabei durch Angabe der CAS-Registrationsnummer der American Chemical Society. Für hohe Temperaturen geeignete Pigmente sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 1986, Vol. A5, insbesondere Seite 546/547 angegeben. Diese Farben lassen sich alle entweder direkt oder durch Auswahl einer geeigneten Zwischen-, Einbettungs- oder Deckschicht erfindungsgemäß so herstellen, dass sie ihre Farbe beim Eingießen nicht mehr verändern.

Beispiel 1 (Vergleichsversuch):

[0015] Auf kubisches Zirkonia wurde nach dem in US 3,837,884 beschriebenen Verfahren eine Schicht aufgedampft, die zu etwa 35 Gew.% aus Kobaltoxid, 10 % Aluminiumoxid, Rest Siliziumoxid bestand. Durch anschließende Wärmebehandlung wurde eine Blaufärbung der Schicht erzeugt. Eingießen des mit der gefärbten Schicht versehenen Steins ohne Nachbehandlung führte bei der Eingießtemperatur von 14 ct Gelbgold (ca. 1050°C) zu Verfärbung des Steins.

[0016] Neuerungsgemäß wurde der beschichtete Stein 10 Minuten lang auf 1200°C erhitzt und anschließend eine Stunde lang bei 750°C (das entspricht der Wachs-Ausbrenntemperatur) getempert. Nicht einmal bei der Eingießtemperatur von 14 ct Pd-Weißgold (1250°C) kam es aufgrund der beschriebenen Wärmebehandlung zu nachträglichen Veränderungen.

Beispiel 2 (Vergleichsversuch):

[0017] Auf Zirkonia wurde ein Pigment der Zusammensetzung CAS 68186-85-6 (grüner Spinell, Co_2TiO_4) mit etwas TiO_2 im Überschuss, durch Reaktiv-Sputtern bei niedriger Temperatur aufgebracht. Beim Eingießen

in 14 ct Paladium-Weißgold kam es zu einer deutlich sichtbaren Veränderung der grünen Farbe.

[0018] Wurde hingegen die beschriebene Schicht eine Minute lang bei 1200°C getempert, zeigte der beschichtete Stein beim Eingießen keine erkennbare Farbänderung.

[0019] Wurde hingegen der bei 1200°C getemperte Stein in eine 14 ct Gelbgoldschmelze eingegossen, kam es trotzdem zu einer bräunlichen Farbveränderung. Die Farbveränderung war am Rand, wo die Farbschicht direkten Kontakt mit der Legierung hatte, am stärksten.

[0020] Wurde zu der Farbschicht noch eine Schutzschicht aus Magnesiumaluminat aufgebracht und der Stein bei 1200°C getempert, veränderte sich der Farbton, auch an den Stellen, an denen ein direkter Kontakt zur heißen Gelbgoldlegierung bestand, nicht.

Beispiel 3:

[0021] Eine Farbschicht auf Basis des Pigments CAS 68187-35-9 (brauner Hämatit, Fe_2O_3) wurde dadurch temperaturstabil sowie chemisch und mechanisch resistent erzeugt, indem auf eine dünne SiO_2 -Schicht das Eisenoxid-Pigment gemeinsam mit einer Einbettmatrix aus Aluminiumoxid aufgebracht wurde. Der Behandlung durch 10 Minuten bei 1200°C folgte eine Nachbehandlung von zwei Stunden bei 750°C. Der Farbton des so eingebetteten und wärmebehandelten Pigments entspricht zwar nicht mehr genau der Farbe des reinen Pigments, dafür veränderte sich die Farbe beim Eingießen nicht.

Beispiel 4:

[0022] Zirkonia wurde mittels des Pigmentes CAS 68187-05-3, einem blaugrauen Spinell mit der Grundformel Co_2SnO_4 , beschichtet. Die ca. 125 mm Pigmentschicht wurde mit einer dichten Schutzschicht aus Aluminiumoxid überzogen und eine Minute auf 1200°C erhitzt. Im Anschluss wurde der Stein 30 Minuten bei 750°C an Luft getempert. Die resultierende Blaufärbung blieb beim Eingießen in Sterling Silber erhalten.

[0023] Bei einzelnen der angeführten Beispiele wurde berücksichtigt, dass die farbige Auflage eines Schmucksteins nicht nur durch die beim Eingießen von Metall auftretende Temperatur beschädigt werden kann. Vielmehr kann es auch an der Grenzfläche zwischen Stein und Farbschicht und vor allem an der Außenseite der Farbschicht zu unerwünschten Veränderungen kommen, welche durch Trennschichten vermieden werden können. Insbesondere wird dadurch der Tatsache Rechnung getragen, dass auch bei einem farbechten Stein beim Eingießen von Metall die Politur leiden kann.

[0024] Will man die farbige beschichtete Rückseite eines Steins auch noch gegen mechanischen Angriff, insbesondere gegen die schlagende Wirkung von Schleifkörpern oder anderen Schmuckstücken, sowie die abrasive Wirkung von Diamantschleifkörnern sichern,

kann man, wie in Fig. 4 dargestellt, vorsehen, dass die Rückseite des Schmucksteines von einem durch das eingegossene Metall gebildeten Ring umgeben ist.

ändert.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schmuckstückes durch Umgießen eines Schmucksteins mit Metall, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schmuckstein vor dem Umgießen mit einer farbstoffhaltigen Auflage versehen wird, und dass während oder nach dem Aufbringen der Auflage diese einer energetischen Behandlung unterzogen wird, welche jene Umwandlungen der Auflage bewirkt, die ohne die energetische Behandlung beim Umgießen des Schmucksteins auftreten würden. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die energetische Behandlung ein Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 950° und 1250°C während einer Zeit von 1 bis 20 Minuten umfasst. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die energetische Behandlung ein Tempern bei einer Temperatur zwischen 700° und 800°C während einer Dauer von mindestens einer Stunde umfasst. 20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die farbstoffhaltige Auflage mit einem schützenden Überzug versehen wird. 25
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Überzug Li, Mg, Zn, B, Ce, Ti, Si, Zr oder Al enthalten ist. 30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen Schmuckstein und farbiger Auflage eine Übergangsschicht angeordnet wird. 35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseite (2) des Schmucksteines (1) von einem durch das eingegossene Metall (4) gebildeten Ring (3) geschützt wird. 40
8. Schmuckstein, welcher zur Herstellung eines Schmuckstückes durch Umgießen mit Metall gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 geeignet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schmuckstein mit einer farbstoffhaltigen Auflage von an sich variabler Farbe versehen ist, welche sich aufgrund einer energetischen Behandlung bei Erhitzen auf eine Temperatur unter 1250°C nicht mehr wesentlich 45

50

55

Fig. 1

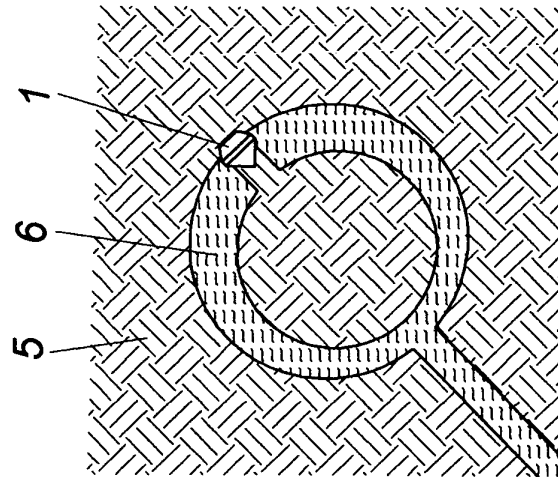


Fig. 2

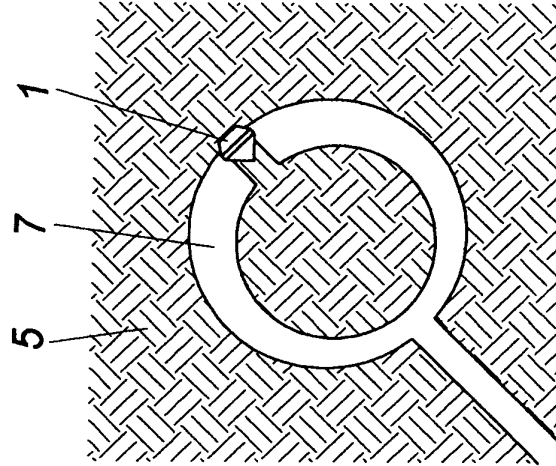


Fig. 3

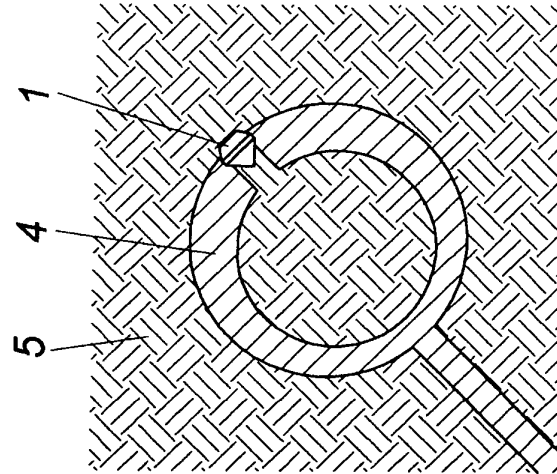
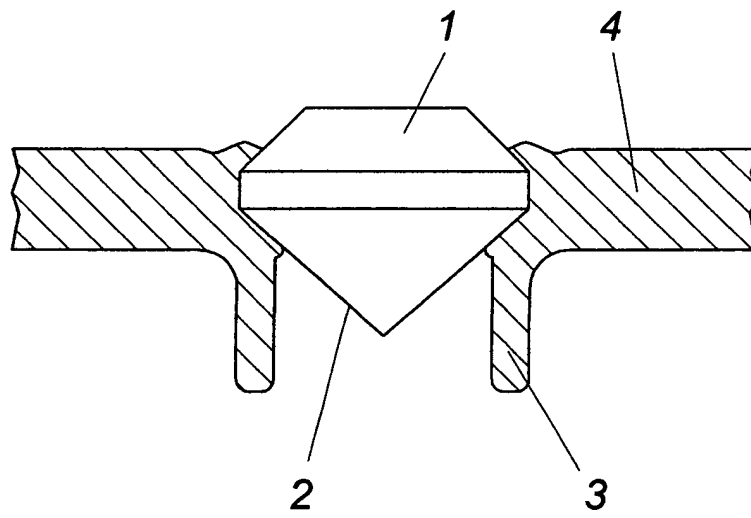


Fig. 4





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 9191

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	US 3 837 884 A (RHEINBERGER P) 24. September 1974 (1974-09-24) * Spalte 3, Zeile 59 - Spalte 4, Zeile 3; Anspruch 1 *	1,8	A44C17/04
A	DE 41 40 121 A (MANFRED MÜLLER) 9. Juni 1993 (1993-06-09) * Anspruch 1 *	1,7,8	
A	DE 39 08 472 C (ALOIS LECHNER) 31. Januar 1991 (1991-01-31) * Spalte 1, Zeile 27 - Zeile 35 *	1,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			A44C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. September 2004	Prüfer Westermayer, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 9191

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-09-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3837884	A	24-09-1974	CH	560764 A5		15-04-1975
			DE	2229909 A1		01-02-1973
			FR	2145544 A1		23-02-1973
			GB	1335782 A		31-10-1973
			IT	963400 B		10-01-1974
			NL	7112184 A ,B		16-01-1973

DE 4140121	A	09-06-1993	DE	4140121 A1		09-06-1993
			AT	134488 T		15-03-1996
			AU	674836 B2		16-01-1997
			AU	3084592 A		28-06-1993
			CA	2125152 A1		10-06-1993
			CN	1078182 A		10-11-1993
			CZ	9401367 A3		16-08-1995
			DE	59205524 D1		04-04-1996
			WO	9310686 A1		10-06-1993
			EP	0615415 A1		21-09-1994
			FI	942629 A		03-06-1994
			HU	67814 A2		29-05-1995
			JP	7505061 T		08-06-1995
			SK	67694 A3		05-01-1995

DE 3908472	C	31-01-1991	DE	3908472 C1		31-01-1991

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82