(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 479 308 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.05.2012 Patentblatt 2012/21

(51) Int Cl.:
A44C 17/04 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **04009191.0**

(22) Anmeldetag: **19.04.2004**

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

Method for producing a piece of jewellery

Procédé de fabrication d'une pièce de bijouterie

(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

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.11.2004 Patentblatt 2004/48

(73) Patentinhaber: **D. Swarovski KG**
6112 Wattens (AT)

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

(74) Vertreter: **Torggler, Paul Norbert et al**
Patentanwälte Torggler & Hofinger
Postfach 322
6010 Innsbruck (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 4 140 121 DE-C- 3 908 472
US-A- 3 837 884

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 479 308 B1

Beschreibung

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

[0002] Ein derartiges Verfahren eignet sich insbesondere auch für relativ preiswerte Steine, bei denen die gesonderte Herstellung eines Teiles des Schmuckstükkes 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] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Schmuckstückes durch Umgießen eines Schmucksteines bereitzustellen, welches die diskutierten Nachteile behebt. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1, einen Schmuckstein nach Anspruch 6 und ein Schmuckstück nach Anspruch 7 gelöst.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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 nitri-

discher 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 Metallkoloiden brauchen eine besondere Einbettung, sind aber sogar dann geeignet, wenn sie einen Schmelzpunkt in der Nähe oder knapp unterhalb der Eingießtemperatur haben.

[0014] 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.

[0015] 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):

[0016] 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.

[0017] 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):

[0018] 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.

[0019] Wurde hingegen die beschriebene Schicht eine Minute lang bei 1200°C getempert, zeigte der beschichtete Stein beim Eingießen keine erkennbare Farbänderung.

[0020] 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.

[0021] 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:

[0022] 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:

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] Will man die farbig 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schmuckstückes durch Umgießen eines Schmucksteins (1) mit Metall von mindestens 950° C, wobei der Schmuckstein (1) vor dem Umgießen mit einer farbstoffhattigen Auflage versehen wird, und während oder nach dem Aufbringen der Auflage diese einer energetischen Behandlung unterzogen wird, welche jene Farbumwandlungen der Auflage bewirkt, die ohne die energetische Behandlung beim Umgießen des Schmucksteins (1) auftreten würden, wobei die energetische Behandlung ein Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 950° und 1250°C während einer Zeit von 1 bis 20 Minuten umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die energetische Behandlung ein Tempern bei einer Temperatur zwischen 700° und 800°C während einer Dauer von mindestens einer Stunde umfasst.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die farbstoffhaltlge Auflage mit einem schützenden Überzug versehen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Überzug Li, Mg, Zn, B, Ce, Ti, Si, Zr oder Al enthalten ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei zwischen Schmuckstein und farbiger Auflage eine Übergangsschicht angeordnet wird.

6. Schmuckstein (1), welcher zur Herstellung eines Schmuckstückes durch Umgießen mit Metall gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 geeignet ist, wobei der Schmuckstein mit einer farbstoffhaltigen Auflage von an sich variabler Farbe versehen ist, welche sich aufgrund einer energetischen Behandlung bei Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 950° C und 1250° C nicht mehr wesentlich ändert.

7. Schmuckstück mit einem Schmuckstein (1) nach Anspruch 6, wobei die Rückseite (2) des Schmucksteines (1) von einem durch eingegossenes Metall (4) gebildeten Ring (3) geschützt wird.

Claims

1. A process for the production of a piece of jewellery by casting metal of at least 950°C around a precious stone (1), wherein prior to the casting operation the precious stone (1) is provided with a colouring agent-bearing coating and that during or after the application of the coating, the latter is subjected to an energetic treatment which causes those transformations of the coating which would occur without the energetic treatment upon casting the metal around the precious stone (1), wherein the energetic treatment includes heating to a temperature of between 950°C and 1250°C for a period of 1 to 20 minutes.

2. A process according to claim 1, wherein the energetic treatment includes a tempering operation at a temperature of between 700° and 800°C for a period of at least one hour.

3. A process according to one of claims 1 to 2, wherein the colouring agent-bearing coating is provided with a protective covering.

4. A process according to claim 3, **characterised in that** Li, Mg, Zn, B, Ce, Ti, Si, Zr or Al is contained in the covering.

5. A process according to one of claims 1 to 4, wherein a transitional layer is arranged between the precious stone and the coloured coating.

6. A precious stone (1) which is suitable for the production of an article of jewellery by pouring metal therearound according to one of claims 1 to 5, wherein the precious stone is provided with a colouring agent-bearing coating of per se variable colour, which no longer substantially changes by virtue of an energetic treatment upon heating to a temperature of between 950°C an 1250°C.

7. A piece of jewellery comprising a precious stone (1) according to claim 6, wherein the rear side (2) of the precious stone (1) is protected by a ring (3) formed by the poured-in metal (4).

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pièce de bijouterie par enrobage par coulée d'une pierre précieuse (1) avec un métal d'au moins 950° C, dans lequel la pierre précieuse (1) est munie, avant la coulée, d'un revêtement contenant un colorant, et pendant ou après l'application du revêtement, celui-ci est soumis à un traitement énergétique, qui entraîne des modifications de couleur de revêtement qui se produiraient sans le traitement thermique lors de l'enrobage par

coulée de la pierre précieuse (1), dans lequel le traitement énergétique comprend un chauffage à une température entre 950° et 1250° C pendant une durée de 1 à 20 minutes,

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le traitement énergétique comprend un recuit à une température entre 700° et 800° pendant une durée d'au moins une heure.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel le revêtement contenant un colorant est muni d'un revêtement protecteur.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que**, le revêtement protecteur contient du Li, du Mg, du Zn, du B, du Ce, du Ti, du Si, du Zr ou de l'Al.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel entre la pierre précieuse et le revêtement coloré est disposée une couche de transition.

6. Pierre précieuse (1) qui est appropriée pour la fabrication d'une pièce de bijouterie, par enrobage par coulée avec un métal selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la pierre précieuse est munie d'un revêtement contenant un colorant d'une couleur en elle-même variable qui ne se modifie substantiellement plus en raison d'un traitement énergétique par chauffage à une température entre 980° C et 1250° C.

7. Pièce de bijouterie avec une pierre précieuse (1) selon la revendication 6, dans laquelle la face arrière (2) de la pierre précieuse (1) est protégée par un anneau (3) formé par un métal coulé (4).

Fig. 3

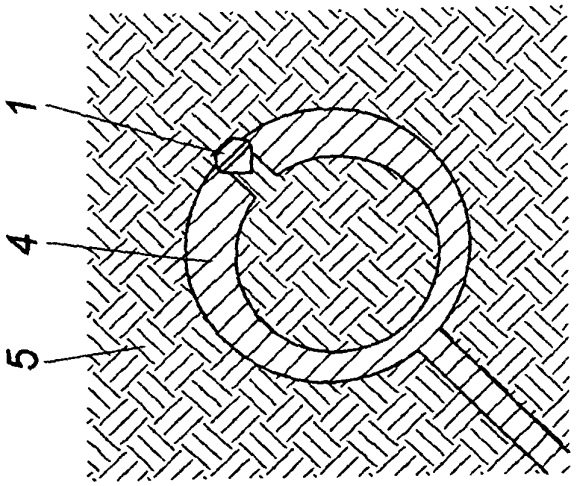


Fig. 2

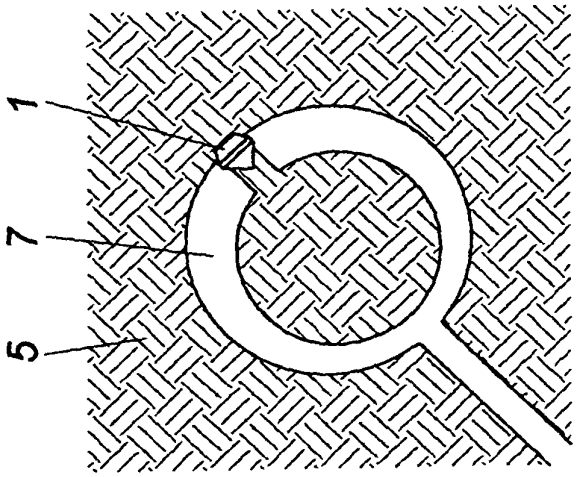


Fig. 1

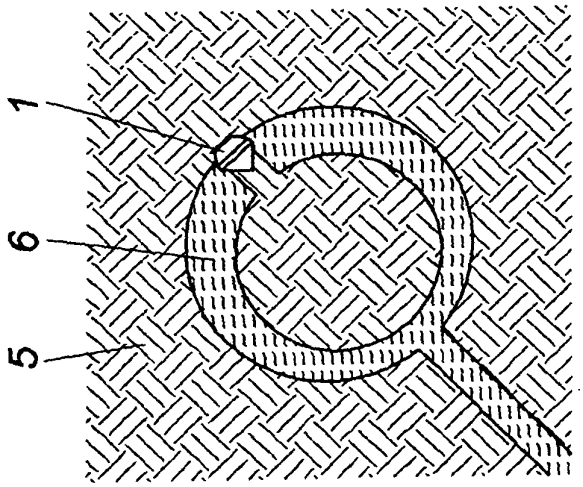
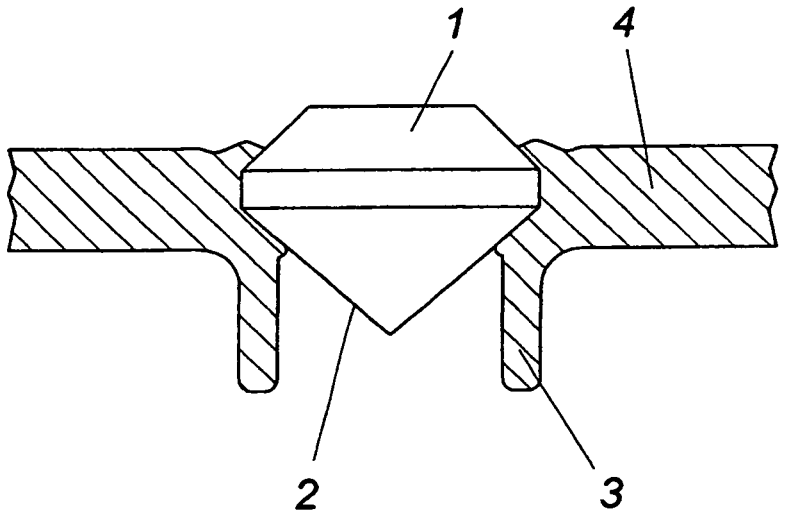


Fig. 4



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3837884 A **[0004] [0016]**