

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 548 784 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
31.03.1999 Patentblatt 1999/13

(51) Int. Cl.⁶: **B44D 5/00**, B44C 1/04,
B05D 5/06

(21) Anmeldenummer: **92121438.3**

(22) Anmeldetag: **17.12.1992**

(54) Verfahren zur Veredelung des Erscheinungsbildes einer Oberfläche

Process for enhancing the appearance of a surface

Procédé pour l'amélioration de l'aspect d'une surface

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE DK FR GB IT SE

(30) Priorität: **21.12.1991 DE 4142596**
31.01.1992 DE 4202779

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.1993 Patentblatt 1993/26

(73) Patentinhaber: **Wottrich, Günther**
D-26382 Wilhelmshaven (DE)

(72) Erfinder: **Wottrich, Günther**
D-26382 Wilhelmshaven (DE)

(74) Vertreter:
Jabbusch, Wolfgang, Dr.Jur.
Jabbusch, Wehser & Lauerwald
Patentanwälte
et al
Koppelstrasse 3
26135 Oldenburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 247 589

- **Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-080653 & JP-A-1 031 981 (MITSUI MINING & SMELTING) 2. Februar 1989**
- **Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-06715W & JP-A-49 049 024 (S. MATSUO) 22. Dezember 1974**
- **Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-240866 & JP-A-60 159 174 (DAIKAN KK) 20. August 1985**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 548 784 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Veredelung des optischen Erscheinungsbildes der Oberfläche eines aus einem anderen Material als Kupfer bestehenden Gegenstandes, bei dem die Oberfläche des Gegenstandes mit einer Lage eines oxidationsfähigen Kupferanteils enthaltenden Auftragsmittels versehen wird.

[0002] Nach der US-A-42 47 589 ist ein Verfahren zur Herstellung dekorativer Artikel durch eine bindemittelfreie Applikation homogener Metalloxid- beziehungsweise Metallsalzpigmentfilme, vorzugsweise auf porösen oder saugfähigen Untergründen bekannt, mit dem Ziel, den optischen Eindruck eines Anstrichs zu vermeiden. Dieses bekannte Verfahren basiert darauf, daß extrem dünne Schichten des jeweiligen Metalls direkt auf dem Substrat partiell oxidiert oder korrodiert werden. Hierbei entstehen kurzfristig wasserlösliche Zwischenprodukte. Diese Zwischenprodukte dringen als Lösung in die Poren (auch von scheinbar glatten Oberflächen) des Untergrundes ein und setzen sich im Fortgang der Reaktion zu unlöslichen Folgeprodukten um, etwa vergleichbar mit Rostflecken bei Sanitärkeramik und Textilien. Nach dem Trocknen bildet sich ein extrem dünner homogener Film farbiger Korrosionsprodukte aus, die je nach Reaktionsstufe stark changieren können. Derartige Filme müssen zur Erhaltung der Farbstufe und mechanischen Festigkeit durch einen Schutzlack passiviert werden und sind für eine Außenanwendung, bei der sie der Witterung ausgesetzt würden, nicht geeignet.

[0003] Nach der JP-A-1-31981 ist eine Oberflächenbehandlung beziehungsweise Beschichtung von Gegenständen bekannt, die an sich bereits aus einem Kupfermaterial hergestellt sind. Diese Gegenstände erhalten eine oberflächliche Beschichtung, die bereits oxidierte Kupferbestandteile enthält. Hierdurch wird lediglich eine Voroxidation der Oberfläche eines Kupfermaterials erzielt. Das bekannte Verfahren ist an Gegenständen, die aus einem anderen Material als Kupfer bestehen, nicht anwendbar.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem beliebige Oberflächen, insbesondere auch Bedachungsflächen aus modernen Materialien, das Aussehen einer Kupferfläche erhalten können, insbesondere einschließlich der Patinierungserscheinungen.

[0005] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, welches sich dadurch auszeichnet, daß der Gegenstand unter Verwendung eines die Kupferanteile einbindenden Bindemittels eine aufgrund ihrer Dicke von 100 bis 150 Mikrometer der Witterung und deren Erosions- und Oxidationswirkungen aussetzbare Beschichtung erhält.

[0006] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit mit Vorteil in einfacher Weise auf die Oberfläche eines beliebigen Gegenstandes, beispielsweise einer Bedachung, einer Fassaden- oder Wandverkleidung, einer Skulptur, eines Obelisks, einer Säule oder dergleichen ein Auftragsmittel aufgetragen, wobei beliebige herkömmliche Farbauftragungsmethoden angewandt werden können, also beispielsweise Streichen, Rollen, Spritzen und so weiter. Die zu behandelnde Oberfläche, das heißt der Untergrund, kann praktisch beliebig sein.

[0007] Das Auftragsmittel enthält Kupferanteile, die der Oxidation ausgesetzt sind, das heißt die eine Patina bilden, also Grünspan ansetzen, und zwar mit Vorteil eine ganz natürliche Patina, da es sich hier tatsächlich um Kupferanteile handelt. Die behandelte Oberfläche erhält daher ein völlig natürliches, einer normalen Kupferoberfläche entsprechendes Erscheinungsbild.

[0008] Damit wird mit dem Auftragsmittel ein anderer Weg beschritten, als bei herkömmlichen Bronzeanstrichen, mit denen lediglich der entsprechende Metalleffekt nachgeahmt wird. Vielmehr wird mit dem Auftragsmittel in einfacher und kostengünstiger Weise eine Verkupferung erreicht, die ansonsten allenfalls durch eine umständliche und kostenaufwendige Elektrolyse möglich wäre, also ein Verfahren, das höchstens bei Skulpturen rentabel wäre.

[0009] Des weiteren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß als Unterbau funktionelle, kostengünstige Baumaterialien verwendet werden können, deren Aussehen keine Rolle spielt, da anschließend ohnehin eine Oberflächenveredelung erfolgt. Eine Erosion des Auftragsmittels von der Oberfläche würde nur zur Folge haben, daß eventuell an entsprechender Stelle der Auftrag nachgebessert werden muß, ohne daß dadurch der Unterbau in irgendeiner Weise beschädigt wird, so daß insbesondere eine Bedachung trotz einer Kupfererosion dicht und witterungsbeständig bleibt.

[0010] Eine nächste Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß ein Bindemittel des Auftragsmittels und die Kupferanteile auch in einem Zwei-Stufen-Vorgehen getrennt voneinander aufgetragen werden können. Zunächst kann das Bindemittel selbst aufgestrichen, aufgerollt oder in anderer Weise aufgetragen werden. Danach können die Kupferanteile aufgestäubt werden, beispielsweise über ein Feinsieb-Flugstaubverfahren, und zwar vorzugsweise bis zum Erreichen einer fast trockenen Oberfläche. Die Dicke der Bindemittelschicht kann beispielsweise 100 bis 150 Mikrometer betragen.

[0011] Danach kann das Bindemittel ausgehärtet werden, beispielsweise heiß ausgehärtet werden, und gegebenenfalls anschließend abgekühlt werden. Danach können die überschüssigen Kupferanteile abgetragen werden, beispielsweise abgesaugt werden. Anschließend patinieren die Kupferanteile entweder durch die Witterung von selbst im Laufe der Zeit oder es kann auch eine Patinierung beschleunigt werden, indem eine spezielle Patinierungssubstanz, beispielsweise eine Patinierlösung, aufgetragen wird.

[0012] Zudem besteht ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß die Kupferanteile auch mit Vorteil vorpatiniert werden können, so daß die verschönerte Oberfläche sofort eine relativ gleichmäßige Patinierung aufweist.

[0013] Insgesamt kann also entweder das Bindemittel, evtl. der Extender, und die gesamte Kupfermenge als homogenes Gemisch, mit überkritischer Pigment-Volumen-Konzentration auf die mit einem Haftgrund versehene Substratoberfläche appliziert werden, oder das Bindemittel, evtl. der Extender, und ein Teil der verwendeten Kupfermenge als homogenes Gemisch mit unterkritischer Pigment-Volumen-Konzentration (PVK) auf das Substrat appliziert werden und erst danach weitere Kupferanteile aufgebracht werden, beispielsweise über ein Feinsieb-Flugstaubverfahren, und zwar vorzugsweise bis zum Erreichen einer fast trockenen Oberfläche und einer überkritischen PVK.

[0014] Das Zwei-Stufen-Verfahren hat den Vorteil, daß eine Grundierung des Substrates nicht nötig ist, da die aufgebraute Beschichtung eine unterkritische PVK aufweist. Hierdurch wird eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Substrat gewährleistet. Da außerdem im Bereich der Beschichtungsoberfläche der Kupferanteil extrem hoch ist (stark überkritische PVK), ist eine gute und schnelle Patinierung möglich.

[0015] Die Schichtstärke der Beschichtung beträgt in beiden Fällen etwa 100 bis 150 Mikrometer.

[0016] Nach dem Aushärten des Bindemittels (physikalisch trocknend, oxidativ, kalt oder heiß härtend) können evtl. überschüssige Kupferpartikel des Verfahrens der zweiten Alternative abgetragen werden, beispielsweise durch Absaugen, in den Prozeß zurückgeführt werden.

[0017] Anschließend können die oberen Kupferanteile der Beschichtung entweder durch atmosphärische Einwirkung im Laufe der Zeit patinieren oder es kann eine Patinierung durch spezielle Patinierhilfsmittel, beispielsweise Patinierlösungen, erfolgen. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß eine leichte und schnelle Patinierung im Rahmen einer maschinellen Fertigung möglich ist und somit gleichmäßig patinierte und damit optisch aufgewertete Artikel zur Verfügung stehen. Das Applikationsverfahren gemäß erster Alternative eignet sich für Formkörper mit stark strukturierten Oberflächen.

[0018] Das Applikationsverfahren gemäß zweiter Alternative eignet sich für die Beschichtung flächiger Substrate (Bedachungsmaterialien aller Art) auf maschinellm Wege.

[0019] Das Anteilsverhältnis der Kupferanteile zu den Bindemittelanteilen gibt bestimmte Eigenschaften des Auftragsmittels vor. Ist der Kupferanteil zu hoch, so nimmt eventuell die Festigkeit des Auftrags ab, ist der Kupferanteil zu niedrig, so wird eventuell nicht das gewünschte Kupfererscheinungsbild erreicht. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Kupferanteil durchaus nur etwa knapp unterhalb der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration liegen.

[0020] Die Kupferanteile können in das Bindemittel eingebunden sein, oder wie bereits erwähnt, im Zwei-Stufen-Verfahren nachträglich aufgetragen werden. Das nachträgliche Auftragen hat zusätzliche Vorteile. Mit dem Untergrund kommt im wesentlichen nur Bindemittel in Kontakt, was eine besonders gute Haftfestigkeit garantiert. Die Außenfläche des Auftrages wird hauptsächlich von Kupferanteilen gebildet, so daß das äußere Erscheinungsbild besonders kupfermäßig ist und große Anteile der Oberfläche der Kupferanteile der Oxidation zur Patinabildung ausgesetzt sind.

[0021] Für die chemischen und mechanischen Eigenschaften der Beschichtung (Patinierbarkeit, Erosionsfestigkeit, Haftfestigkeit auf dem Substrat) ist in hohem Maße die Pigment-Volumen-Konzentration (PVK) in den einzelnen Zonen der Beschichtung verantwortlich. Im Grenzbereich Substratoberfläche-Beschichtung ist eine unterkritische PVK, für eine gute Haftung, an der zu patinierenden Oberfläche jedoch eine überkritische PVK, zur schnellen Reaktion des Kupfers anzustreben.

[0022] Als Bindemittel kommen verschiedenste, handelsübliche Bindemittel in Betracht, insbesondere Kunstharz-Bindemittel. Es kann sich grundsätzlich um anorganische oder organische, um lösungsmittelfreie oder lösungsmittelhaltige, um lösungsmittelverdünnbare oder wasserverdünnbare Bindemittel handeln. Insbesondere kann zu einem jeweiligen Untergrund ein geeignetes Bindemittel gewählt werden.

[0023] Dem Bindemittel kann zudem ein Extender hinzugefügt werden, der mit dem Bindemittel vorzugsweise gut homogenisiert ist.

[0024] Als Bindemittel kommen beispielsweise in Betracht: Abbindende Mörtel und Sulfate, sog. Asbestzemente, Natrium und Kalium-Wasserglas, Organosilikate, Polyurethane, Epoxid-Systeme, Chlorkautschuk, oxidativ trocknende Harze, ungesättigte Polyester, Thermoplaste, Polyisocyanat, Polyetherpolyol. Als Füllmittel oder Extender kommen beispielsweise in Betracht: Quarzmehl, Kaolin, Talk, natürliche Aluminium- und Magnesiumsilikathydroxide.

[0025] Im Nachfolgenden werden für bestimmte Einsatzzwecke beispielhaft Rezepturen und Arbeitsgänge genannt:

1. Beschichtung von Bedachungsmaterial auf Bitumenbasis

Bindemittel: lösemittelhaltiger Epoxidharz-Reaktionslack - bei niedrigen Temperaturen reagierend feuchtigkeitshärtender IK-PURLack, lösemittelhaltig.

[0026] Durch die Anwendung lösemittelhaltiger Bindemittel wird eine leichte Anlösung der Substratoberfläche erreicht. Hier bildet sich eine Mischzone Bindemittel-Bitumen aus, die eine gute Verklammerung des Bindemittels auf

dem Substrat bedingt.

Rahmenrezepturen:

5 **[0027]** Epoxidharz-System, lösemittelhaltig, kalt härtend.

Harzkomponente:

[0028]

10

15	Araldit 6071 (Ciba-Geigy)	38,5 Teile
	Xylol	6,0 Teile
	Isobutyl-Methyl-Keton	6,0 Teile
	Ethandiol	1,0 Teile
	Harnstoffharz (Laromine, BASF)	2,0 Teile
20	Füllmittel „Extender“ (Quarzmehl, Bariumsulfat, Kaolin, Aluminium- u. Magnesiumsilikathydroxide, usw.)	<u>36,5 Teile</u>

Härter:

25

[0029]

30

Triethylentetramin	2,2 Teile
Xylol	9,0 Teile
Butanol-2	8,8 Teile
	<u>20,0 Teile</u>

35

Harz/Härter-Mischungsverhältnis

40 4,5 : 1

feuchtigkeitshärtendes IK-Pur-System

[0030]

45

Desmodur E -lösemittelhaltig (Bayer)

50 Teile

Füllmittel „Extender“

40 Teile

50 - siehe Vorrezeptur -

[0031] Für die Beschichtung gewellter Substratoberflächen kann eine Thixotropierung beider Systeme mittels „Aero-sil-Degussa“ vorgenommen werden. Hierdurch wird ein Abfließen von den schrägen Flächen verhindert.

55

Arbeitsgang:

[0032] Bindemittel auf die Substratoberfläche auftragen (Rollen, Spritzen), Schichtstärke 100 - 150 µm.

EP 0 548 784 B1

[0033] Auftrag des Kupferpulvers über Feinsiebe - Flugstaubverfahren bis zum Erreichen einer fast trockenen Oberfläche.

Im Bereich der Oberfläche liegt eine deutlich überkritische PVK (Pigment-Volumen-Konzentration) vor - guter Reaktionsgrund für die Patinierlösung - ,

während im Grenzbereich Substrat-Beschichtung sowohl eine unterkritische PVK als eine Mischphase Bindemittel-Bitumen vorliegt.

[0034] Härtung bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen bis ca. 60 °C. Die maximale Temperatur wird durch die thermischen Eigenschaften des Substrates begrenzt.

[0035] Absaugen - und Rückführung - eventuell nicht eingebundenen Kupfers.

Patinierung

2. Beschichtung von Formkörpern aus Beton, Stein u.a. anorganische Materialien Einzelstücke; Studioarbeit durch Pinselauftrag.

Beschichtungsmasse:

[0036]

Bindemittel:	Chlorkautschuk (Pergut S 20, 50 %ig in Toluol, Bayer)	70 Teile
Füllmittel: „Extender“	Quarzmehl, Kaolin, natürliche Aluminium-u. Magnesiumsilikathydroxide	55 Teile
	Kupferpulver	55 Teile

[0037] Bei Bedarf durch Zugabe von Xylol auf Streichkonsistenz einstellen.

Arbeitsgang:

[0038] Objekt im Bedarfsfall reinigen und trocknen.

[0039] Auftrag einer 30 - 50 µm starken Grundierung auf Basis eines Chlorkautschuklackes mit unterkritischer PVK zur Verbesserung der Haftfestigkeit.

[0040] Trocknen der Grundierung (Abdampfen des Lösemittels).

[0041] Auftrag der Deckbeschichtung in einer Stärke von 100 - 150 µm, an exponierten Stellen gegebenenfalls auch stärker.

[0042] Trocknen der Beschichtung (Abdampfen des Lösemittels).

[0043] Auftrag der Patinierlösung.

Dieser Vorgang ist je nach gewünschtem Patinierungsgrad zu wiederholen.

Als Patinierlösungen kommen folgende Substanzen in Betracht:

[0044]

Ammoniumchlorid	40 g/l
Kaliumtartrat	120 g/l
Natriumchlorid	160 g/l
Kupfernitrat	200 g/l

[0045] Die o.a. Lösung dient zur Erzeugung einer blau-grünen Patina.

Kupfernitrat in 50 ml Wasser demin. lösen,	25 g
mit Ammoniak das Kupfer ausfällen und durch weitere Zugabe lösen,	
Essigsäure 6 %ig zugeben	100 ml
Ammoniumchlorid zu der Lösung geben	100 g

[0046] Diese Lösung liefert dunkelgrüne (Pompejanisches Grün) Patina.

Ammoniumcarbamat	250 g/l
Ammoniumchlorid	205 g/l

[0047] Diese Lösung bringt bei abwechselnder Applikation mit Wasserstoffperoxid intensive helle Grünfärbung.

Patentansprüche

- Verfahren zur Veredelung des optischen Erscheinungsbildes der Oberfläche eines aus einem anderen Material als Kupfer bestehenden Gegenstandes, bei dem die Oberfläche des Gegenstandes mit einer Lage eines oxidationsfähige Kupferanteile enthaltenden Auftragsmittels versehen wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gegenstand unter Verwendung eines die Kupferanteile einbindenden Bindemittels eine aufgrund ihrer Dicke von 100 bis 150 Mikrometer der Witterung und deren Erosions- und Oxidationswirkungen aussetzbare Beschichtung erhält.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferanteile vor dem Auftragen des Auftragsmittels auf die Oberfläche zur Erzielung einer patinagrünen Färbung voroxidiert werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein Bindemittel auf die Oberfläche aufgetragen wird und anschließend die Oberfläche des Bindemittels mit den Kupferanteilen bestäubt wird.
- Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das mit einem Teil der Gesamtkupfermenge und eventuell Extendern versehene Bindemittel auf die Oberfläche des Substrates appliziert wird und anschließend die Beschichtungsoberfläche mit Kupfer bestäubt wird, so daß hier eine überkritische Pigment-Volumen-Konzentration (PVK) erreicht wird, oder daß das Beschichtungssystem als solches mit einer bereits überkritischen Pigment-Volumen-Konzentration (PVK) auf das mit einem Haftgrund versehene Substrat aufgetragen wird.
- Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend das Bindemittel ausgehärtet wird.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein heißhärtendes Bindemittel verwendet wird, das nach dem Aushärten abgekühlt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nicht eingebundene Kupferteile abgenommen, vorzugsweise abgesaugt, werden.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Patinierung der Kupferanteile durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 2 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Patinierung eine Patiniersubstanz, vorzugsweise eine Patinierlösung, verwendet wird.

Claims

1. A process for enhancing the visual appearance of the surface of an object comprising a material other than copper, wherein the surface of the object is provided with a layer of a coating agent containing oxidisable copper constituents, characterised in that, by using a binder binding the copper constituents, the object is provided with a coating which is exposable to atmospheric conditions, owing to its thickness of 100 to 150 micrometres, and to the erosion and oxidation effects thereof.
2. A process according to claim 1, characterised in that the copper constituents are pre-oxidised before the coating agent is applied to the surface in order to achieve patina-green coloration.
3. A process according to claim 1 or 2, characterised in that a binder is first applied to the surface and then the surface of the binder is dusted with the copper constituents.
4. A process according to claim 3, characterised in that the binder, provided with a proportion of the total copper quantity and, optionally, extenders, is first applied to the surface of the substrate and then the coating surface is dusted with copper so that a supercritical pigment volume concentration (PVC) is achieved, or the coating system as such with an already supercritical pigment volume concentration (PVC) is applied to the substrate provided with an adhesive base.
5. A process according to claim 3 or 4, characterised in that the binder is then hardened.
6. A process according to claim 5, characterised in that a heat-hardening binder is used which is cooled after hardening.
7. A process according to any one of claims 3 to 6, characterised in that non-bound copper constituents are removed, preferably sucked off.
8. A process according to any one of the preceding claims, characterised in that the copper constituents are patinated.
9. A process according to claim 2 or 8, characterised in that a patinating substance, preferably a patinating solution, is used for patination.

Revendications

1. Procédé d'amélioration de l'aspect de la surface d'un objet, constitué d'un autre matériau que le cuivre, au cours duquel la surface de l'objet est pourvue d'une couche d'un produit d'application contenant une fraction de cuivre oxydable, caractérisé en ce que l'objet reçoit, par utilisation d'un liant liant les fractions de cuivre, un revêtement pouvant être soumis aux intempéries et à leurs effets d'érosion et d'oxydation, en raison de son épaisseur de 100 à 150 micromètres.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fractions de cuivre sont pré-oxydées avant l'application du produit d'application sur la surface, pour obtenir une coloration vert patine.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'un liant est d'abord appliqué sur la surface et la surface du liant est ensuite pulvérisée avec les fractions de cuivre.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le liant pourvu d'une partie de la quantité totale de cuivre et éventuellement de diluant, est d'abord appliqué sur la surface du substrat et ensuite la surface du revêtement est pulvérisée de cuivre, de sorte qu'on obtient ici une concentration pigment-volume (PVK) sur-critique, ou en ce que le système de revêtement en tant que tel avec une concentration pigment-volume (PVK) déjà sur-critique est appliqué sur le substrat pourvu d'une couche adhésive.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le liant est ensuite durci.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise un liant durcissant à chaud, qui est refroidi après durcissement.

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que les particules de cuivre non liées sont enlevées, de préférence aspirées.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est procédé à un patinage des fractions de cuivre.
9. Procédé selon la revendication 2 ou 8, caractérisé en ce que pour le patinage on utilise une substance à patine, de préférence une solution à patine.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55