



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 751 233 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:
07.12.2005 Patentblatt 2005/49

(51) Int Cl.7: **C23C 8/10**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
07.01.1999 Patentblatt 1999/01

(21) Anmeldenummer: **96109446.3**

(22) Anmeldetag: **13.06.1996**

(54) **Kupferband oder -blech mit brauner Deckschicht und Verfahren zu seiner Herstellung**

Copper strip or plate with brown coating and process for the production

Bande ou plaque en cuivre pourvue d'un revêtement brun et procédé de fabrication

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **29.06.1995 DE 19523646**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.1997 Patentblatt 1997/01

(73) Patentinhaber: **KM Europa Metal
Aktiengesellschaft
D-49023 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Triquet, Christian, Dipl.-Ing.
49143 Bissendorf (DE)**
• **Denke, Wolfgang
49086 Osnabrück (DE)**
• **Hoveling, Stefan, Dipl.-Ing.
49078 Osnabrück (DE)**
• **Priggemeyer, Stefan, Dr.
49143 Wallenhorst (DE)**

(74) Vertreter: **Bockermann, Rolf
Bockermann & Ksoll
Patentanwälte
Bergstrasse 159
44791 Bochum (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 483 568 WO-A-85/01521
GB-A- 309 966 US-A- 3 152 927
US-A- 3 398 028 US-A- 3 434 889

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 63
(C-0911), 18.Februar 1992 & JP-A-03 260074
(MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 20.November
1991,**
- **DATABASE WPI Derwent Publications Ltd.,
London, GB; AN 78-41167a XP002015273 &
JP-A-53 046 426 (FURUKAWA ELECTRIC) ,
26.April 1978**
- **APPL. PHYS.LETTERS, Bd. 44, Nr. 2, 15.Januar
1984, US, Seiten 188-189, XP002015272 I. URSU:
"early stage of copper during cw co2 laser
irradiation"**
- **Journal of the Institute of Metals, October 1960,
p. 65-70, Rönquist et al**

EP 0 751 233 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einerseits ein Kupferband oder -blech mit einer rotbraunen bis dunkelbraunen Deckschicht für die Anwendung im Baubereich. Andererseits ist die Erfindung auf bevorzugte Verfahren zur Herstellung einer braunen Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere auf gewalzten Bändern und Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenbekleidung, gerichtet.

[0002] Es ist bekannt, daß sich unter normalen atmosphärischen Bedingungen auf der Oberfläche von metallblankem Kupfer eine festhaftende und beständige Deckschicht aus Kupferoxid bildet. Der zunächst sehr dünne Oxidfilm stabilisiert die Oberfläche des Kupfermaterials bereits merklich gegenüber den Einwirkungen der Atmosphäre. Die langsame Weiterbildung der Oxidschicht infolge der Reaktion des Kupfers mit Feuchtigkeit und Luftsauerstoff läßt im Idealfall allmählich eine gleichmäßige Braunfärbung (Braunpatina) entstehen, wobei die Oberfläche des Kupfers zunehmend den metallischen Glanz verliert. Die braune Deckschicht wird im Laufe der Zeit immer dunkler und geht dann in ein Anthrazit-Braun über. Dies ist der an senkrechten Gebäudeflächen, wie einer Außenwandbekleidung, üblicherweise eintretende Endzustand. Bei geneigten Dachflächen ändert sich die Deckschicht unter Reaktion mit den in der Atmosphäre enthaltenen Stoffen, wie Schwefeldioxid, Kohlendioxid und Chloriden zu basischen Kupferverbindungen farblich weiter, bis das kupfertypische Patinagrün erreicht ist.

[0003] Die Ausbildung der braunen Deckschicht kann sich jedoch unter gewissen atmosphärischen Bedingungen stellenweise erheblich verzögern aber auch beschleunigen, so daß in der Regel relativ lange gewartet werden muß, bis eine gleichmäßige Verfärbung der Kupferoberfläche erreicht ist. Abweichungen von einer einheitlichen Farbtönung sind insbesondere im Anfangsstadium der Bewitterung zu beobachten. Auf der Kupferoberfläche bilden sich vielfach zunächst ungleichmäßig dunkle Flecken und/oder Streifen aus. Im weiteren Verlauf der Bewitterung durch atmosphärische Einflüsse verwinden diese Farbunterschiede jedoch zusehens.

[0004] Ein Verfahren zur Herstellung gleichmäßiger Schichten aus Kupfer-(I)-Oxid auf der Oberfläche von Kupferdraht oder -band ist beispielsweise in Chemical Abstracts, Band 83, Nr. 2, Juli 1975, Seite 258, Zusammenfassung Nr. 32184t erwähnt. Bei diesem bekannten Verfahren wird die Kupferoxidschicht durch eine oxidierende Wärmebehandlung bei einer im Temperaturbereich von 300 bis 1000 °C liegenden Temperatur gebildet.

[0005] Aus der US-PS 5,282,890 ist ein Verfahren zur Erzeugung einer braunen Deckschicht auf einem Kupferband oder -blech bekannt, bei welchem durch eine Wärmebehandlung mit den Behandlungsparametern → Behandlungstemperatur 150°C bis 650°C und Behand-

lungsdauer 0,1 bis 30 Minuten, insbesondere bei einer Behandlungstemperatur zwischen 150°C und 350°C, vorzugsweise etwas 275 °C, und einer Gasatmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von etwa 25 Vol.% im Behandlungssofen sowie einer Behandlungsdauer zwischen 0,1 und 30 Minuten eine dunkelbraune Schicht aus Kupferoxiden auf einem Kupferband erzeugt wird.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einerseits ein Kupferband oder -blech der eingangs genannten Art zur Verfügung zu stellen, das auf der Oberfläche eine gleichmäßige und festhaftende braune Deckschicht (Braunpatina) aufweist und das bei verringerter Löslichkeit von Kupferionen einfach zu handhaben und zu verarbeiten ist.

[0007] Andererseits liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung einer braunen Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug zu schaffen.

[0008] Die Lösung des gegenständlichen Teils dieser Aufgabe wird in den im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 aufgeführten Merkmalen gesehen. Danach besteht die zweischichtige Deckschicht aus einer am Basismetall haftenden ersten Schicht aus Cu_2O mit einer im Bereich von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1 μm liegenden Dicke und einer darüber angeordneten zweiten Schicht aus CuO mit einer Dicke zwischen 1 und 100 nm, vorzugsweise mit einer Dicke zwischen 10 und 50 nm.

[0009] Eine Weiterbildung der Merkmale des Patentanspruchs 1 wird in den Merkmalen des Patentanspruchs 2 gesehen.

[0010] Die Lösung des auf ein Verfahren gerichteten Teils der Aufgabe ergibt sich aus den im Kennzeichen der Patentansprüche 3 und 6 aufgeführten Merkmalen.

[0011] Vorteilhafte Weiterbildungen der Verfahren ergeben sich aus den Merkmalen der Patentansprüche 4 und 5 sowie 7 bis 13.

[0012] Mit Hilfe der Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es in überraschend einfacher Weise, eine werksseitige Vorbewitterung (Braunpatinierung) der Oberfläche von aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug zu erzielen, ohne daß auf die von der Langzeiteinwirkung atmosphärischer Einflüsse abhängige dunkelbraune Verfärbung der Kupferoberfläche gewartet werden muß. Dieser Vorteil kommt insbesondere dem ästhetischen Empfinden nach einer gleichmäßigen Einfärbung der Kupferoberfläche entgegen, beispielsweise bei einer aus Kupferprofilelementen zusammengesetzten Dachabdeckung oder Fassadenbekleidung. Ein wesentlicher Vorteil ist auch darin zu sehen, daß dem Klempner bei eventuell notwendig werdenden Reparaturarbeiten entsprechende mit einer Braunpatina versehene Kupferbänder oder -bleche zur Verfügung gestellt werden können. Dieses vorpatinierte Material ermöglicht dann eine übergangslose Einfügung in bereits seit längerer Zeit den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzten Fassadenbekleidungen, ohne daß Unterscheide bezüglich der Farbtönung der brau-

nen Deckschichten auf den einzelnen Fassadenelementen sichtbar werden.

[0013] Es hat sich ferner gezeigt, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten vorpatinierten Bänder oder Bleche aus Kupfer Deckschichten aufweisen, die sowohl eine hervorragende Haftfestigkeit aufweisen als auch beim Biegen oder Abkanten verformungsfest bleiben, d. h. keine Ablösung zeigen. Sogar die bei der Montage von Dachabdeckungen und Fassadenbekleidungen häufig unvermeidlichen Fingerspuren bleiben auf der vorpatinierten Oberfläche weitgehend unauffällig.

[0014] Die verbesserte Haftfestigkeit der Deckschicht und die noch einheitlichere Braunfärbung der vorpatinierten Kupferoberfläche läßt sich sowohl dadurch erreichen, daß unmittelbar im Anschluß an die erste Wärmebehandlung unter einer definierten Sauerstoff enthaltenden Mischgasatmosphäre eine zweite Wärmebehandlung unter oxidierenden Bedingungen zur Bildung einer CuO-Schicht durchgeführt wird. Hinzu kommt, daß die Cu₂O-Zwischenschicht als Haftvermittler für die CuO-Schicht dient. Die Cu₂O-Schicht schützt das Kupferblech vor lokaler Korrosion, während die CuO-Schicht für die Reduzierung der Flächenkorrosion (Kupferionenlöslichkeit) durch saures Regenwasser oder andere für Kupfer aggressive Medien verantwortlich ist.

[0015] Auch durch eine Kombination folgender Verfahrensschritte:

c) das bandförmige Kupferhalbzeug wird bei einer im Temperaturbereich von 450°C bis 600°C liegenden Temperatur für eine Dauer von 0,1 bis 5 Minuten in einer Sauerstoff enthaltenden Mischgasatmosphäre wärmebehandelt, deren Sauerstoffgehalt 3 bis 10 Vol.% beträgt,

d) im Anschluss an die Wärmebehandlung nach Verfahrensschritt c) wird das bandförmige Kupferhalbzeug mit einer wässrigen Lösung aus einem alkalisch reagierenden Salz in Verbindung mit mindestens einem Salz aus der anorganische Peroxide umfassenden Gruppe behandelt, wobei die wässrige Behandlungslösung einen pH-Wert > 8 und eine Temperatur von 30 bis 90°C aufweist und die Behandlung in einem Zeitraum zwischen 15 und 120 Sekunden erfolgt.

[0016] Überraschenderweise führt auch eine chemische Nachoxidierung mit einer wässrigen Lösung aus einem alkalisch reagierenden Salz allein oder in Verbindung mit einem Salz aus der anorganische Peroxide, organische Peroxide und Chlorsauerstoffsäure umfassenden Gruppe zum gleichen Ergebnis.

[0017] Grundsätzlich sind bereits zahlreiche chemische und elektrolytische Verfahren zum Braunfärben von Kupferoberflächen bekannt. Diese führen ohne den vorherigen thermischen Voroxidationsschritt, insbeson-

dere unter großtechnischen Fertigungsbedingungen, zu einer ungenügenden Farbsättigung der Deckschichten. Darüber hinaus läßt es sich in der Regel nicht vermeiden, daß bei einer beispielsweise durch Tauchbehandlung aufgetragenen Behandlungslösung Flecken und Schlieren auf der Oberfläche zurückbleiben.

[0018] Anhand einiger Ausführungsbeispiele soll die Erfindung im folgenden noch näher erläutert werden.

10 Ausführungsbeispiel 1:

[0019] Ein kaltgewalztes und gegebenenfalls entfettetes Band aus SF-Kupfer gemäß DIN 1787 mit einer Dicke von 0,6 mm und einer Breite von 100 mm (Probe 1) wurde mittels einer rauhen Arbeitswalze gleichmäßig aufgeraut. Die mittlere Rauigkeit der Oberfläche des Kupferbands betrug 5 µm. Das Kupferband wurde dann zur Wärmebehandlung einem Laborofen zugeführt, dessen Betriebstemperatur auf etwa 480 °C eingestellt war. Zur Oberflächenoxidation des Kupferbands wurde in der Ofenkammer eine kontrollierte Gasatmosphäre aus Stickstoff mit 2 Vol.% Sauerstoffanteil eingestellt und das Kupferband bei diesen Bedingungen 5 Minuten gehalten. Nach dieser Wärmebehandlung wurde die Probe 1 in einer Kühlkammer unter Schutzgas, beispielsweise Argon, auf Raumtemperatur abgekühlt. Das wärmebehandelte Kupferband zeigte eine regelmäßige rote etwa 1 µm dicke Cu₂O-Oxidschicht, deren Kristalle eine mittlere Korngröße von 0,05 µm aufwiesen. Anschließend wurde die Probe 1 einer zweiten Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 300 °C in einer Mischgasatmosphäre mit höherem Sauerstoffgehalt als bei der ersten Wärmebehandlung, beispielsweise atmosphärische Luft, unterzogen. Durch diese zweite Wärmebehandlung wuchs auf der Oberfläche der Cu₂O-Zwischenschicht eine dünne dunkelbraune CuO-Oxidschicht mit einer Dicke von etwa 0,05 µm (50 nm) auf.

[0020] Üblicherweise sind CuO-Schichten auf Kupferoberflächen schwarz und bestehen aus Tenorit-Kristallen. Wird allerdings durch eine gezielte zweite Wärmebehandlung oder durch eine chemische Nachoxidierung eine dünne CuO-Schicht auf einer roten Cu₂O-Zwischenschicht aufgebaut, so addieren sich die Farbwerte der beiden Oxidschichten auf die angestrebte rotbraune bis dunkelbraune Deckschicht.

[0021] Wenn die Dicke der Cu₂O-Zwischenschicht unterhalb von 0,05 µm liegt, ist der Anteil der roten Farbe zu gering, um zusammen mit der CuO-Schicht eine dunkelbraune Farbe der Deckschicht zu erhalten. Ist jedoch die Dicke der Cu₂O-Zwischenschicht (Kuprit) größer als 5 µm, verringert sich nachteiligerweise die Haftung dieser Zwischenschicht und die Verformbarkeit der Schicht ist nicht mehr gewährleistet. Insgesamt treten die besten Eigenschaften hinsichtlich Farbe, Haftung und Verformbarkeit im Dickenbereich der Zwischenschicht von 0,2 bis 0,7 µm auf.

Ausführungsbeispiel 2:

[0022] In Abwandlung des Ausführungsbeispiels 1 wurde eine als Probe 2 bezeichnetes Kupferblech nach der ersten Wärmebehandlung um 20 % kaltverformt und danach einer zweiten 10-minütigen Wärmebehandlung bei 350 °C zur Erzeugung einer dünnen dunkelbraunen CuO-Schicht unterzogen.

Ausführungsbeispiel 3:

[0023] In weiterer Abwandlung des Ausführungsbeispiels 1 wurde ein als Probe 3 bezeichnetes Kupferblech zunächst zur Ausbildung der Cu₂O-Zwischenschicht 1,5 min bei 550 °C und dann zur Ausbildung einer dünnen CuO-Schicht 10 min bei 350 °C unter oxidierenden Bedingungen einer Wärmebehandlung unterzogen. Nach diesen beiden Wärmebehandlungen wurde die Probe 3 zur Festigkeitssteigerung um etwa 10 % kaltverformt.

[0024] Nach diesen Behandlungsschritten wiesen sämtliche Proben eine sehr gleichmäßige Deckschicht mit einer intensiven dunkelbraunen Färbung auf. Die Braunpatina erwies sich als sehr abriebfest. Auch nach ergänzenden Biege- und Abkantoperationen zeigte sich weder eine Beschädigung der Deckschicht noch konnte eine Ablösung der Deckschicht beobachtet werden.

Ausführungsbeispiel 4:

[0025] Ein kaltgewalztes Band aus SF-Cu (Zustand walzhart) gemäß DIN 1787 mit einer Dicke von 0,63 mm und einer Breite von 1000 mm wurde in einem Durchlaufofen einer Rekristallisationsglühung mit gleichzeitiger Oberflächenoxidation unterzogen. Die Wärmebehandlung fand oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Kupferbands in einer kontrollierten Gasatmosphäre mit etwa 5 % Sauerstoff statt. Unmittelbar nach dem Glühprozeß wurde das Kupferband durch ein auf etwa 70 °C erwärmtes Oxidationsbad geführt, das aus einem Gemisch von etwa 40 g/l Natronlauge und etwa 20 g/l Kaliumperoxodisulfat besteht. Anschließend wurde das Kupferband mit Wasser gespült und mit Heißluft getrocknet. Die Verweilzeiten des Kupferbands im Durchlaufofen und im chemischen Oxidationsbad können dabei durch die zum Weichglühen notwendige Zeitdauer bestimmt werden. Das Kupferband wies nach diesen Behandlungsschritten eine gleichmäßige, rotbraune bis dunkelbraune Deckschicht auf. Rasterelektronenmikroskopisch wurde die Dicke der Cu₂O-Schicht mit 0,7 µm bestimmt, während die Dicke der CuO-Schicht etwa 0,05 µm betrug.

[0026] Zur Erhöhung der Festigkeit kann das Kupferband anschließend noch halbhart gewalzt werden. Weder hierbei noch bei ergänzenden Biege- oder Abkantoperationen zeigten sich Beschädigungen oder Ablösungen der Deckschicht.

Patentansprüche

1. Kupferband oder -blech mit einer rotbraunen bis dunkelbraunen Deckschicht für die Anwendung im Baubereich, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Deckschicht aus einer am Basismetall haftenden ersten Schicht aus Cu₂O mit einer im Bereich von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1 µm liegenden Dicke und einer darüber angeordneten zweiten Schicht aus CuO mit einer Dicke zwischen 1 und 100 nm, vorzugsweise mit einer Dicke zwischen 10 und 50 nm, besteht.
2. Kupferband oder -blech nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cu₂O-Kristalle eine im Bereich von 0,005 bis 0,5 µm liegende Korngröße, vorzugsweise eine mittlere Korngröße von etwa 0,05 µm aufweisen.
3. Verfahren zur Herstellung einer braunen Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere gewalzten Bändern oder Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenbekleidung, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Verfahrensschritte:
 - a) Das bandförmige Kupferhalbzeug wird bei einer im Temperaturbereich von 250 bis 750 °C liegenden Temperatur für eine Dauer von 0,1 bis 5 Minuten in einer bis zu 15 Vol.% Sauerstoff enthaltenden Mischgasatmosphäre einer ersten Wärmebehandlung zur Bildung einer Cu₂O-Schicht unterzogen.
 - b) Im Anschluß an die erste Wärmebehandlung nach Verfahrensschritt a) wird das bandförmige Kupferhalbzeug einer zweiten Wärmebehandlung unter oxidierenden Bedingungen zur Bildung einer CuO-Schicht unterzogen, wobei die zweite Wärmebehandlung für eine Dauer von 1 bis 30 Minuten im Temperaturbereich von 200 bis 450 °C durchgeführt wird und wobei die Mischgasatmosphäre einen Sauerstoffgehalt zwischen 10 und 21 Vol.% aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung nach Verfahrensschritt a) bei einer Temperatur zwischen 450 und 600 °C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sauerstoffgehalt der Mischgasatmosphäre nach Verfahrensschritt a) 3 bis 10 Vol.% beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung einer braunen Deckschicht auf aus Kupfer bestehendem bandförmigem Halbzeug, insbesondere gewalzten Bändern

oder Blechen für die Dachabdeckung und Fassadenbekleidung, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Verfahrensschritte:

- c) Das bandförmige Kupferhalbzeug wird bei einer im Temperaturbereich von 450 bis 600 °C liegenden Temperatur für eine Dauer von 0,1 bis 5 Minuten in einer Sauerstoff enthaltenden Mischgasatmosphäre wärmebehandelt, deren Sauerstoffgehalt 3 bis 10 Vol.% beträgt.
 - d) Im Anschluss an die Wärmebehandlung nach Verfahrensschritt c) wird das bandförmige Kupferhalbzeug mit einer wässrigen Lösung aus einem alkalisch reagierenden Salz in Verbindung mit mindestens einem Salz aus der anorganische Peroxide umfassenden Gruppe behandelt, wobei die wässrige Behandlungslösung einen pH-Wert größer als 8 und eine Temperatur von 30 bis 90 °C aufweist und die Behandlung in einem Zeitraum zwischen 15 und 120 Sekunden erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Oberfläche des bandförmigen Kupferhalbzeugs vor dem Verfahrensschritt a) oder c) mittels texturierter Walzen strukturiert wird.
 8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Behandlungslösung zwischen 10 und 14 beträgt.
 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das bandförmige Kupferhalbzeug in der wässrigen Lösung zusätzlich elektrolytisch behandelt wird, wobei das Kupferhalbzeug als Anode geschaltet ist.
 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch die Anode ein elektrischer Strom mit einer Stromdichte von 1 bis 20 A/dm² fließt.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das bandförmige Kupferhalbzeug nach dem Verfahrensschritt a) oder c) und/oder nach dem Verfahrensschritt b) oder d) einer mechanischen Verformung um bis zu 40 % unterzogen wird.
 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verformung zwischen 5 und 7 % beträgt.
 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verformung mittels texturierter Arbeitswalzen durchgeführt wird.

Claims

1. Copper strip or sheet with a reddish brown to dark brown covering layer for use in the building sector, **characterised in that** the covering layer consists of a first layer of Cu₂O adhering to the base metal and having a thickness lying in the range from 0.05 to 5 µm, preferably in the range from 0.1 to 1 µm, and an overlying second layer of CuO with a thickness between 1 and 100 nm, preferably with a thickness between 10 and 50 nm.
2. Copper strip or sheet according to claim 1, **characterised in that** the Cu₂O crystals exhibit a grain size lying in the range from 0.005 to 0.5 µm, preferably an average grain size of approximately 0.05 µm.
3. Method for producing a brown covering layer on a semi-finished product in strip form made of copper, in particular rolled strips or sheets for roof covering and façade cladding, **characterised by** the combination of the following steps:
 - a) The copper semi-finished product in strip form is subjected to a first heat treatment at a temperature lying in the temperature range from 250 to 750°C for 0.1 to 5 minutes in a mixed gas atmosphere containing up to 15% by volume of oxygen to form a Cu₂O layer.
 - b) Following the first heat treatment according to method step a), the copper semi-finished product in strip form is subjected to a second heat treatment in oxidising conditions to form a CuO layer, the second heat treatment being carried out for a period of 1 to 30 minutes in the temperature range from 200 to 450°C and the mixed gas atmosphere exhibiting an oxygen content between 10 and 21% by volume.
4. Method according to claim 3, **characterised in that** the heat treatment according to method step a) is carried out at a temperature between 450 and 600°C.
5. Method according to claim 3 or 4, **characterised in that** the oxygen content of the mixed gas atmosphere according to method step a) is 3 to 10% by volume.
6. Method for producing a brown covering layer on a semi-finished product in strip form made of copper, in particular rolled strips or sheets for roof covering and façade cladding, **characterised by** the combination of the following method steps:
 - c) the copper semi-finished product in strip form is heat-treated at a temperature lying in the

temperature range from 450 to 600°C for a duration of 0.1 to 5 minutes in a mixed gas atmosphere containing oxygen, the oxygen content of which is 3 to 10% by volume.

d) following the heat treatment according to method step c), the copper semi-finished product in strip form is treated with an aqueous solution of a salt with an alkaline reaction in conjunction with at least one salt from a group comprising inorganic peroxides, the aqueous treatment solution having a pH of greater than 8 and a temperature of 30 to 90°C and the treatment taking place in a time period between 15 and 120 seconds.

7. Method according to any one of claims 3 to 6, **characterised in that** at least one surface of the copper semi-finished product in strip form is textured by means of textured rollers before method step a) or c).

8. Method according to claim 6, **characterised in that** the pH of the treatment solution is between 10 and 14.

9. Method according to at least any one of claims 6 to 8, **characterised in that** the copper semi-finished product in strip form is additionally treated electrolytically in the aqueous solution, the copper semi-finished product being connected as the anode.

10. Method according to claim 9, **characterised in that** an electric current with a current density of 1 to 20 A/dm² flows through the anode.

11. Method according to any one of claims 3 to 8, **characterised in that** after method step a) or c) and/or after method step b) or d), the copper semi-finished product in strip form is subjected to mechanical deformation by up to 40 %.

12. Method according to claim 11, **characterised in that** the working is between 5 and 7%.

13. Method according to claim 11 or 12, **characterised in that** the working is carried out by means of textured working rollers.

Revendications

1. Ruban ou tôle de cuivre avec une couche de recouvrement brun rouge à brun foncé pour utilisation dans le domaine de la construction, **caractérisé en ce que** la couche de recouvrement se compose d'une première couche de Cu₂O adhérent au métal de base

avec une épaisseur se situant dans l'intervalle de 0,05 à 5 µm, de préférence dans l'intervalle de 0,1 à 1 µm et d'une deuxième couche de CuO appliquée sur la première avec une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm, de préférence avec une épaisseur comprise entre 10 et 50 nm.

2. Ruban ou tôle de cuivre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les cristaux de Cu₂O ont une grandeur de grain se situant dans la zone de 0,005 à 0,5 µm, de préférence une grandeur de grain moyenne d'environ 0,05 µm.

3. Procédé de fabrication d'une couche de recouvrement brune sur un produit semi-fini en forme de ruban se composant de cuivre, en particulier des rubans ou tôles laminés pour la couverture d'un toit et le revêtement de façades, **caractérisé par** la combinaison des étapes de procédé suivantes :

le produit semi-fini en cuivre en forme de ruban est soumis à une température se situant dans le domaine de 250 à 750°C pendant une durée de 0,1 à 5 minutes dans une atmosphère gazeuse mixte contenant jusqu'à 15 % en volume d'oxygène, lors d'un premier traitement thermique pour former une couche de Cu₂O ; suite au premier traitement thermique selon la phase de procédé a) le semi-produit en cuivre en forme de ruban est soumis à un deuxième traitement thermique dans des conditions oxydantes pour la formation d'une couche de CuO, le deuxième traitement thermique étant réalisé pendant une durée de 1 à 30 minutes dans l'intervalle de températures de 200 à 450°C et l'atmosphère gazeuse mixte ayant une teneur en oxygène comprise entre 10 et 21 % en volume.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le traitement thermique selon l'étape de procédé a) s'effectue à une température comprise entre 450 et 600°C.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, **caractérisé en ce que** la teneur en oxygène de l'atmosphère gazeuse mixte selon l'étape de procédé a) est de 3 à 10 % en volume.

6. Procédé de fabrication d'une couche de recouvrement brune sur un produit semi-fini en forme de ruban composé de cuivre, en particulier des rubans ou tôles laminés pour la couverture d'un toit et le revêtement de façades, **caractérisé par**

la combinaison des étapes de procédé suivantes :

- on traite thermiquement le produit semi-fini de cuivre en forme de ruban à une température se situant dans l'intervalle de températures de 450 à 600°C pendant une durée de 0,1 à 5 minutes dans une atmosphère gazeuse mixte contenant de l'oxygène, dont la teneur en oxygène est de 3 à 10 % en volume; 5
- suite au traitement thermique selon l'étape de procédé c), le produit semi-fini en forme de ruban est traité avec une solution aqueuse de sel à réaction alcaline en association avec au moins un sel du groupe comprenant les peroxydes inorganiques, la solution de traitement aqueuse présentant un pH supérieur à 8 et une température de 30 à 90°C et le traitement s'effectuant dans un intervalle de temps compris entre 15 et 120 secondes. 10
- 20
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, **caractérisé en ce qu'** au moins une surface du produit semi-fini en forme de ruban est structurée avant l'étape de procédé a) ou c) au moyen de cylindres texturés. 25
8. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le pH de la solution de traitement se situe entre 10 et 14. 30
9. Procédé selon au moins l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** le produit semi-fini en forme de ruban est en plus traité par voie électrolytique dans la solution aqueuse, le produit semi-fini étant raccordé comme anode. 35
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** par l'anode, un courant électrique s'écoule avec une densité de courant de 1 à 20 A/dm². 40
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, **caractérisé en ce que** le produit semi-fini en forme de ruban selon l'étape de procédé a) ou c) et/ou selon l'étape de procédé b) ou d) est soumis à une déformation mécanique allant jusqu'à 40 %. 45
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la déformation se monte à 5 jusqu'à 7 %. 50
13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que** la déformation est réalisée au moyen de cylindre de travail texturé. 55