

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 780 495 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.06.1997 Patentblatt 1997/26

(51) Int. Cl.⁶: **C25D 11/34**

(21) Anmeldenummer: 96119420.6

(22) Anmeldetag: 04.12.1996

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

(30) Priorität: 22.12.1995 DE 19548261

(71) Anmelder: **KM Europa Metal Aktiengesellschaft
D-49023 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Rode, Dirk, Dr.-Ing.
49088 Osnabrück (DE)**
• **Luetic, Ruzica, Dipl.-Chem.
49074 Osnabrück (DE)**
• **Protzer, Helmut, Dr.-Ing.
49090 Osnabrück (DE)**
• **Hoveling, Stefan, Dipl.-Ing.
49078 Osnabrück (DE)**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Brochantit-Patina auf einer aus Kupfer bestehenden Oberfläche**

(57) Bei der Erfindung handelt es sich um ein Durchlaufverfahren, bei dem die Oberfläche eines aus Kupfer bestehenden technisch fettarmen Vormaterials mit definierter Rauhtiefe patiniert wird. Das Vormaterial wird dazu unter anodischer Schaltung durch ein Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat sowie Natriumsulfit und/oder Natriumdisulfit enthaltendes bewegtes Elektrolysebad mit den Badparametern Temperatur 30 °C bis 90 °C und einer Stromdichte von 1 A/dm² bis 20 A/dm² während einer Verweildauer von 10 Sekunden bis 12 Minuten geführt. Anschließend wird das Vormaterial gespült und hierauf durch ein mindestens eines der Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Kaliumchlorat (KClO₃), Kaliumperoxodisulfat (K₂S₂O₈), Kaliumpermanganat (KMnO₄) oder Kupfersulfat (CuSO₄·5H₂O) enthaltendes Fixierbad bei einer Temperatur von 35 °C bis 95 °C für eine Verweildauer von 10 Sekunden bis 120 Sekunden bewegt und letztlich nach einer weiteren Spülung getrocknet.

EP 0 780 495 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Brochantit-Patina auf einer aus Kupfer bestehenden Oberfläche eines Vormaterials gemäß den Merkmalen im Oberbegriff des Anspruchs 1.

Es ist bekannt, daß sich unter normaler atmosphärischer Bewitterung auf der Oberfläche von blankem Kupfer zunächst eine fest haftende dünne Deckschicht aus braunrotem Kupferoxid bildet. Diese Deckschicht nimmt dann im Laufe der Zeit eine immer dunkler werdende Färbung in Richtung anthrazit-braun an. Vor allem, wenn sich die Kupferoberfläche in einer Schräglage befindet, beispielsweise an einer geneigten Gebäudefläche, ändert sich dann die anthrazit-braune Deckschicht unter Reaktion mit den in der Atmosphäre enthaltenen Stoffen wie z.B. Schwefeldioxid, Kohlendioxid und Chloriden zu basischen Kupferverbindungen farblich weiter, bis letztlich als Endzustand ein kupfertypisches Patinagrün wie ein basisches Kupfersulfat (Brochantit) erreicht werden kann. Die Bildung des Brochantits erstreckt sich hierbei in Abhängigkeit von der geografischen Lage des Bewitterungsorts und insbesondere der Neigung der Kupferflächen zu den jeweiligen Bewitterungseinflüssen im allgemeinen über viele Jahre.

Aufgrund dessen hat die Fachwelt in der Vergangenheit versucht, den sowohl ästhetisch ansprechenden als auch das Vormaterial langdauernd schützenden Endzustand durch gezielte Manipulationen des Vormaterials beschleunigt zu erzeugen. In diesem Zusammenhang hat man sowohl chemische als auch elektrolytische Patinierverfahren vorgeschlagen. Zu den letzteren zählt das Verfahren gemäß der FR-PS 2 064 465. Hierbei wird das kupferne Vormaterial zunächst einer Vorbehandlung durch Entfettung und Dekapierung unterworfen. Anschließend durchläuft das Vormaterial eine anodische Elektrolyse aus einem Natriumhydrogencarbonat(NaHCO_3)-Elektrolyten mit Zusätzen an Sulfaten, Nitraten oder Phosphaten sowie Chromaten oder Dichromaten. Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Bad-Temperatur von etwa 20 °C bis 30 °C durchgeführt werden. Erzeugt wird eine Carbonatpatina mit Anteilen der verwendeten Zusätze.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens unter Anwendung der anodischen Elektrolyse liegt darin, daß sich der letztlich gewünschte Brochantit doch erst im Laufe der Bewitterung bildet. Dabei ist aber eine Beeinträchtigung der Patina durch chemische Umbildung bis hin zur teilweisen oder völligen Abwitterung möglich. Auch enthält die so erzeugte Patina umweltschädliche Chromverbindungen. Ferner stellen die bei der Elektrolyse eingesetzten Chromate ein beträchtliches Sicherheitsrisiko für die jeweils Beschäftigten dar.

Der Erfindung liegt ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung von Brochantit-Patina auf einer aus Kupfer bestehenden Oberfläche vorzuschlagen, mit dem auch in

großtechnischem Maßstab eine gleichmäßige, festhaftende und bewitterungsfeste, von umweltrelevanten Bestandteilen freie, weitgehend naturidentische Grünpatina aus Brochantit erzeugt werden kann, die auch bei der Weiterverarbeitung des eingesetzten Vormaterials nicht nennenswert beschädigt wird.

Die Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß in den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen gesehen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 2 bis 15 aufgeführt.

Eine Brochantit-Patina ist im Anspruch 16 gekennzeichnet.

Die Erfindung schafft ein gleichmäßiges kontinuierliches Durchlaufverfahren, bei dem Vormaterial sowohl in Form von Tafeln als auch in Form von Coils eingesetzt werden kann. Die Länge des auf einem Coil befindlichen Vormaterials ist an sich unbegrenzt. Vorzugsweise werden jedoch Coils eingesetzt mit einem Gewicht zwischen etwa 2 t bis 12 t. Auch die Breite des Vormaterials (Tafeln oder Coils) ist im Prinzip unbegrenzt. Im Hinblick auf die Praktikabilität des Verfahrens beträgt die Breite einer Kupfertafel oder eines Coils aus Kupferblech zwischen 300 mm und 1000 mm. Als Vormaterial gelangt ein Kupferwerkstoff mit einer Festigkeit von F20 bis F37, insbesondere von F24, nach DIN 17 650 oder DIN 17 670 Teil 1 zum Einsatz.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung eines geeigneten Vormaterials mit technisch fettarmer Oberfläche und entsprechender Rauheit. Das Aufrauen kann beispielsweise durch Schleifen oder Bürsten erfolgen. Hierbei wird eine Rauhtiefe R_a von 0,1 μm bis 20 μm , vorzugsweise 5 μm bis 9 μm angestrebt. Diese Rauheit in Verbindung mit der fettarmen Oberfläche bildet die Voraussetzung für eine gute Haftung der Brochantit-Patina auf dem Vormaterial, und zwar insbesondere für dessen Weiterverarbeitung, sowie für ihre Witterungsbeständigkeit.

Auf dem oben definierten Vormaterial wird im folgenden Verfahrensschritt unter anodischer Schaltung des zu patinierenden Vormaterials in einem Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) und Natriumsulfit (Na_2SO_3) und/oder Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) enthaltenden Elektrolyten eine bereits gut an dem Vormaterial haftende grüne Carbonat-Sulfit-Patina mit einer Dicke von 15 μm bis 35 μm hergestellt. Wird in diesem Zusammenhang Natriumcarbonat (Na_2CO_3) eingesetzt, so erfolgt dies in einer Konzentration von 40 g/l bis 90 g/l, insbesondere 60 g/l bis 80 g/l. Die Elektrolyt-Bestandteile Natriumsulfit (Na_2SO_3) und Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) werden hingegen in einer Konzentration von 3 g/l bis 20 g/l, insbesondere größer als 12 g/l, eingesetzt.

Das Elektrolysebad wird hierbei mit einer Temperatur von 30 °C bis 90 °C, vorzugsweise 35 °C bis 50 °C, betrieben, wobei die Stromdichte 1 bis 20 A/dm², vorzugsweise 3 bis 10 A/dm² beträgt. Die Verweildauer des Vormaterials im Elektrolysebad ist auf 10 sec bis 12 min, insbesondere 2 bis 6 min, angesetzt.

Bei Bedarf können dem Elektrolyten noch Netzmittel in Form von nichtschäumenden oder nichtionogenen Tensiden bis zu einem Prozent zugegeben werden.

Das derart vorpatinierte Halbzeug wird dann gespült und in einem nachfolgenden Verfahrensschritt einer Nachoxidation in einem Fixierbad unterworfen, in welchem die zunächst gebildete Carbonat-Sulfit-Patina praktisch vollständig in basisches Kupfersulfat, das heißt in Brochantit umgewandelt wird. Die Oxidationsmittel werden hierbei dem Fixierbad bevorzugt in einer Konzentration von 10 g/l bis 50 g/l beigegeben. Die Reaktionszeit ist hierbei extrem kurz, bevorzugt etwa 10 bis 120 sec, so daß gerade Kupfermaterial vom Coil vorteilhaft patiniert werden kann. Die Temperatur des Fixierbads liegt zwischen 35 °C und 95 °C.

Die Erfindung führt dazu, daß innerhalb kürzester Zeit eine Brochantit-Patina geschaffen wird, die in Aussehen und Zusammensetzung weitgehend der natürlichen Brochantit-Patina entspricht und gleichzeitig eine dauerhafte Witterungsbeständigkeit aufweist. Die künstliche Patina weist dabei einen Farbton im Bereich von lindgrün bis türkis auf, wobei die Schicht etwa 6 % bis 8 % Schwefel enthält und damit typischerweise den Konzentrationsbereich von etwa 7,1 % Schwefel, den die natürliche Brochantit-Patina aufweist. Von Beginn einer Außenbewitterung an liegt damit der Endzustand eines natürlich gewachsenen Brochantits vor, was sich insbesondere in einer dauerhaften Witterungsbeständigkeit zeigt. Die Schicht ist fest haftend auf dem jeweiligen Untergrund, und zwar auch bei beliebiger Weiterverarbeitung des patinierten Vormaterials. Insofern ist das derart patinierte Vormaterial nicht nur für die kunstgewerbliche Anwendung im Innenbereich, sondern insbesondere im großtechnischen Bereich für die Belegung von sich erheblich ausdehnenden Flächen geeignet. Das Verfahren ist rationell und einfach. Es werden umwelt- und arbeitsschutzgerechte Chemikalien eingesetzt.

Hierbei ist es ohne weiteres möglich, das zu patinierende Vormaterial ein- oder beidseitig mit einer Brochantitschicht zu versehen.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Patinierung läuft die Erzeugung von Brochantit wie folgt ab:

Als Ausgangsmaterial wird ein weitgehend fettfreies SFCu-Band F24 mit einer Dicke vom 0,7 mm und einer Breite von 1000 mm sowie einer Rauheit von etwa 9 µm als Coil mit einem Gewicht von 10 t verwendet. Das SFCu-Band wird abgecoilt und horizontal durch ein Elektrolysebad geführt, das sich aus einer wäßrigen Lösung mit 60 g/l Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und 15 g/l Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) zusammensetzt. Die Temperatur des Elektrolysebads beträgt 45 °C. Bei einer Stromdichte von 10 A/dm² beträgt die Verweildauer des SFCu-Bands im Elektrolysebad zwei Minuten. Dieses wird durch eine entsprechende Pumpe ständig in Bewegung gehalten.

Nach dem Austritt aus dem Elektrolysebad wird das vorpatinierte Band gespült und dann durch ein Fixier-

bad mit einer wäßrigen Lösung aus 50 g/l Kaliumchlorat (KClO_3) geführt, dem bis zu 10 g/l Magnesium- und/oder Zinksulfat zugesetzt sein kann. Die Temperatur des Fixierbads beträgt 40 °C. Die Verweilzeit des SFCu-Bands im Fixierbad beträgt zwei Minuten. Als typische Schichtdicke werden 15 µm bis 20 µm gemessen.

Nach dem Austritt aus dem Fixierbad durchläuft das SFCu-Band noch ein weiteres Spülbad und wird dann anschließend mittels eines Luftstroms getrocknet. Im Anschluß an die Trocknung kann das SFCu-Band wieder aufgewickelt und dann der Weiterbearbeitung zugeführt werden.

15 Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Brochantit-Patina auf einer aus Kupfer bestehenden Oberfläche eines Vormaterials, bei welchem das Vormaterial einer anodischen Elektrolyse unterworfen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß während eines kontinuierlichen gleichmäßigen Durchlaufs die zu patinierende Oberfläche des Vormaterials zunächst aufgeraut, dann das Vormaterial bei anodischer Schaltung durch ein Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und/oder Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) sowie ein Salz einer schwefeligen Säure oder deren Derivate enthaltendes bewegtes Elektrolysebad mit den Badparametern:

Temperatur: 30 °C bis 90 °C
Stromdichte: 1 bis 20 A/dm²

während einer Verweildauer von 10 Sekunden bis 12 Minuten geführt, anschließend gespült, hierauf durch ein mindestens eines der Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Kaliumchlorat (KClO_3), Kaliumperoxodisulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Kaliumpermanganat (KMnO_4) oder Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) enthaltendes Fixierbad bei einer Temperatur von 35 °C bis 95 °C für eine Verweildauer von 10 Sekunden bis 120 Sekunden bewegt und anschließend nach einer weiteren Spülung getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche des Vormaterials vor dem Aufrauen entfettet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Fixierbad Magnesium- und/oder Zinksulfat zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Badparameter des Elektrolysebads 35 °C bis 50 °C und 3 bis 10 A/dm² bei einer Verweildauer von 2 bis 6 Minuten betragen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

- dadurch gekennzeichnet**, daß das Elektrolysebad Natriumsulfit (Na_2SO_3) und/oder Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche des Vormaterials mit einer Rauhtiefe R_a von 0,1 μm bis 20 μm versehen wird. 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche des Vormaterials mit einer Rauhtiefe R_a von 5 μm bis 9 μm versehen wird. 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrolyt-Bestandteile Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) mit einer Konzentration von 40 g/l bis 90 g/l eingesetzt werden. 15
20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrolyt-Bestandteile Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) mit einer Konzentration von 60 g/l bis 80 g/l eingesetzt werden. 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrolyt-Bestandteile Natriumsulfit (Na_2SO_3) und Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) mit einer Konzentration von 3 g/l bis 20 g/l eingesetzt werden. 30
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrolyt-Bestandteile Natriumsulfit (Na_2SO_3) und Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) mit einer Konzentration größer als 12 g/l eingesetzt werden. 35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Elektrolyten Netzmittel in Form von nichtschäumenden oder nichtionogenen Tensiden bis zu einem Prozent zugegeben werden. 40
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidationsmittel dem Fixierbad in einer Konzentration von 10 g/l bis 50 g/l beigegeben werden. 45
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Vormaterial ein Kupferwerkstoff mit einer Festigkeit von F20 bis F37 nach DIN 17650 oder DIN 17670 Teil 1 eingesetzt wird. 50
55
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Vormaterial ein Kupferwerkstoff mit einer Festigkeit von F24 nach DIN 17650 oder DIN 17670 Teil 1 eingesetzt wird.
16. Brochantit-Patina, die nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellt ist, **gekennzeichnet durch** einen Schwefelgehalt von 3 % bis 13 %, vorzugsweise 6 % bis 8 %, und durch eine Schichtdicke von 6 μm bis 35 μm , vorzugsweise 15 μm bis 25 μm .