

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 619 270 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**25.01.2006 Patentblatt 2006/04**

(51) Int Cl.:  
**C23C 22/84** (2006.01) **C25D 11/34** (2006.01)  
**C23C 8/80** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05011054.3**

(22) Anmeldetag: **21.05.2005**

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

(30) Priorität: **24.07.2004 DE 102004036082**

(71) Anmelder: **KM Europa Metal Aktiengesellschaft  
49074 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder: **Hoveling, Stefan  
49078 Osnabrück (DE)**

(74) Vertreter: **Pietrzykowski, Anja  
Klosterstrasse 29  
49074 Osnabrück (DE)**

(54) **Verfahren zur Erzeugung einer anorganischen Deckschicht auf einem Produkt aus Kupfer oder einer Kupferlegierung und tafel-oder bandförmiges Produkt aus Kupfer oder einer Kupferlegierung**

(57) Bei dem Verfahren zur Erzeugung einer anorganischen farbigen Deckschicht auf der Oberfläche eines Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung aufweisenden Produkts (Band, Blech, Tafel) unter Verwendung einer Metallsalze ausbildenden reaktiven Chemikalie wird zunächst unter Entfettung der Oberfläche des Grundwerkstoffs des Produkts auf der

Oberfläche eine aus Oxiden des Grundwerkstoffs bestehende Voroxidationsschicht erzeugt. Danach wird die Voroxidationsschicht mit der Metallsalze ausbildenden reaktiven Chemikalie filmartig benetzt. Dazu können strukturierte Auftragswalzen eingesetzt werden.

**EP 1 619 270 A2**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einerseits ein Verfahren zur Erzeugung einer anorganischen farbigen Deckschicht auf der Oberfläche eines einen Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung aufweisenden Produkts gemäß den Merkmalen im Oberbegriff des Anspruchs 1.

**[0002]** Andererseits richtet sich die Erfindung auf ein tafel- oder bandförmiges Produkt mit einem Grundwerkstoff auf Kupfer oder einer Kupferlegierung entsprechend Anspruch 6.

**[0003]** Es zählt zum Stand der Technik, Dächer, Wände oder Fassaden mit Tafeln oder Blechen zu bekleiden, die einen Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung aufweisen. Hierbei ist man bestrebt, die der Umgebung zugewandten Oberflächen der Tafeln oder Bleche sowohl in der Farbe als auch in der Struktur dem Objekt weitgehend anzupassen, an dem die Tafeln oder Bleche in optisch ansprechender Weise zur Geltung kommen sollen.

**[0004]** Die meisten der für diese Anwendungsfälle auf dem Markt befindlichen Produkte werden diesen Anforderungen aber nur teilweise gerecht, da sie einerseits Farben und andererseits Strukturen aufweisen, die aus verfahrenstechnischen Gründen kaum oder gar nicht von ihrer Optik her variiert werden können. Hierzu zählen insbesondere grün patinierte oder braun oxidierte Oberflächen von Tafeln und Blechen mit Kupfer oder Kupferlegierungen aufweisenden Grundwerkstoffen.

**[0005]** Bei den in diesem Zusammenhang bekannten Verfahren zur Herstellung von grünen Deckschichten auf Produkten aus Kupfer oder Kupferlegierungen - künstlich erzeugte Patinaschichten - werden durch chemische oder elektrochemische Verfahren sowie durch Kombinationen dieser beiden Verfahren auf den Oberflächen der in den Anwendungsbereichen Dach, Wand und Fassade eingesetzten Tafeln und Blechen Schichten aus Metallsalzen erzeugt. Die hierbei entstehenden Patinaoberflächen sind farblich mehr oder weniger uniform.

**[0006]** Grundsätzlich lassen sich diese künstlich erzeugten Patinaoberflächen in zwei Gruppen unterteilen. Im Umfang der einen Gruppe werden Schichten aus Metallsalzen mittels verschiedener Auftragsverfahren auf die Oberflächen aufgebracht. Die Zusammensetzung dieser Patinaschichten ändert sich nicht mehr, weil sie nicht mit dem Grundwerkstoff reagieren, auf den sie aufgetragen werden. Solche Schichten lassen sich zwar durch Variation von Zusammensetzung und Art des Auftragsverfahrens optisch verändern, aber sie verfügen über eine nur mangelnde Haftung zum Grundwerkstoff. Grund hierfür ist, dass keine chemische Reaktion und damit keine chemische Verbindung zum Grundwerkstoff erfolgt.

**[0007]** Zur zweiten Gruppe gehören die Patinaschichten, welche durch Aufbringen einer Chemikalie auf die Oberfläche oder mittels einer Reaktion der Oberfläche des Grundwerkstoffs mit einer entsprechenden Flüssig-

keit aus dem Grundwerkstoff heraus entstehen. Hier ist die künstlich erzeugte Patinaschicht das Reaktionsprodukt zwischen dem Grundwerkstoff und einer entsprechenden Chemikalie. Der Vorteil der auf diese Art und Weise künstlich erzeugten Patinaschichten besteht in ihrer guten Verbindung zum Grundwerkstoff mit sehr guter Haftung. Nachteilig hieran ist jedoch, dass die Farbe und Struktur der Patinaschichten durch die optischen Eigenschaften des jeweiligen Reaktionsprodukts festgelegt sind. Das Erscheinungsbild einer derartigen Patinaschicht kann nur variiert werden, wenn die an der Reaktion beteiligte Chemikalie in der Zusammensetzung verändert wird.

**[0008]** Hinsichtlich der braunen Deckschichten auf Oberflächen von Produkten aus Kupfer oder Kupferlegierungen für Dächer, Wände und Fassaden (größtenteils künstlich erzeugte Metalloxide) besitzen die Produkte auf ihren Oberflächen dünne Schichten aus Metalloxiden. Diese werden mittels thermischer, chemischer oder elektrochemischer Verfahren sowie aus Kombinationen dieser Verfahren erzeugt. Auch diese dünnen Schichten weisen mehr oder weniger farblich uniforme Erscheinungsbilder auf.

**[0009]** Abweichend von den vorgeschilderten Verfahren gibt es noch verschiedene Arten von organischen Schutz- und Dekorschichten, die mittels verschiedener Verfahren auf Metalloberflächen aufgebracht werden. Diese Schichten weisen aber aufgrund ihrer organischen Struktur keine mit Metalloxiden vergleichbare Lebensdauer bzw. Witterungsbeständigkeit auf.

**[0010]** Der Erfindung liegt - ausgehend vom Stand der Technik - die Aufgabe zugrunde, eine optisch ansprechende und in ihrem Farbton leicht modifizierbare witterungsbeständige anorganische Schutz- und Deckschicht auf Produkte aus Kupfer oder Kupferlegierungen zu erzeugen. Ferner stellt sich die Aufgabe ein tafel- oder bandförmiges Produkt mit einem Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung mit einer solchen Schutz- und Deckschicht zu schaffen.

**[0011]** Was den verfahrenstechnischen Teil dieser Aufgabe anlangt, so wird dieser mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen gelöst.

**[0012]** Die Lösung des gegenständlichen Teils der Aufgabe wird in den Merkmalen des Anspruchs 6 gesehen.

**[0013]** Kern der Erfindung ist die Kombination verschiedener Verfahrensparameter. Zunächst wird auf der Oberfläche eines Produkts mit einem Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung eine Schicht erzeugt, die aus Oxiden des Grundwerkstoffs besteht. Hierbei verändert sich die Oberfläche des Produkts nicht nur farblich, sondern sie wird zugleich auch weitgehend entfettet. Die Grundfarbe der Voroxidationsschicht lässt sich je nach Wahl der Legierungszusammensetzung sowie der Oxidationsparameter in einem weiten Bereich einstellen.

**[0014]** Die weitgehend entfettete Oberfläche des Pro-

dukts bildet eine Voraussetzung, um nun erfindungsgemäß in einem weiteren Arbeitsgang eine reaktive Chemikalie aufbringen zu können, die zu einer Ausbildung von Metallsalzen führt. Das filmartige Benetzen mit der Chemikalie wird durch die auf die Oberfläche des Produkts vorab erzeugte Voroxidationsschicht merklich verbessert.

**[0015]** Die reaktive Chemikalie kann so aufgebracht werden, dass ein optisch ansprechendes Muster entsteht, welches je nach der Reaktion zwischen der Chemikalie und der benetzten Oberfläche des Produkts ein marmoriertes Erscheinungsbild zwischen beige-braun-braun bzw. goldbraun und grün entstehen lässt. Durch die Kombination der Verfahrensparameter lassen sich dekorative und optisch ansprechende Schichten einerseits aus Metallsalzen und andererseits aus Metalloxiden auf den Produkten aus Kupfer oder Kupferlegierungen erzeugen, deren Erscheinungsbilder sich je nach Anforderung farblich und strukturell weitgehend variieren lassen. Diese Metallsalz-Metalloxidschichten weisen eine ausgezeichnete Bewitterungsbeständigkeit auf, da sie einerseits aus dem Grundwerkstoff der Produkte selbst erzeugt werden und andererseits in ihrer Struktur und Zusammensetzung weitgehend den natürlich entstehenden Korrosionsprodukten entsprechen.

**[0016]** Die Merkmale des Anspruchs 2 erlauben es in erfindungsgemäßer Weiterbildung, dass die Voroxidationsschicht thermisch, chemisch oder elektrochemisch erzeugt wird.

**[0017]** Besonders vorteilhaft ist es gemäß den Merkmalen des Anspruchs 3, dass die Chemikalie mit wenigstens einer Auftragswalze aufgebracht wird. Durch eine entsprechende Gestaltung (Strukturierung) der Auftragswalze kann gezielt das Muster auf der Oberfläche des Produkts erzeugt werden, das dem Objekt angepasst ist, wo das Produkt eingesetzt werden soll.

**[0018]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann nach Anspruch 4 bei einem tafel- oder bandförmigen Produkt mit einem Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung angewendet werden.

**[0019]** Eine besonders vorteilhafte Ausbildung hinsichtlich der Haftung der Metallsalzschrift auf der Voroxidationsschicht ist nach Anspruch 5 dann gegeben, wenn das Verfahren auf ein tafel- oder bandförmiges Produkt mit einem Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung angewendet wird, das mindestens im oberflächennahen Bereich Zink aufweist.

auf der Oberfläche zunächst eine aus Oxiden des Grundwerkstoffs bestehende Voroxidationsschicht erzeugt wird, und dass dann die Voroxidationsschicht mit der Metallsalze ausbildenden reaktiven Chemikalie filmartig benetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Voroxidationsschicht thermisch, chemisch oder elektrochemisch erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Chemikalie mit wenigstens einer Auftragswalze aufgebracht wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der Anwendung auf ein tafel- oder bandförmiges Produkt mit einem Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in der Anwendung auf ein tafel- oder bandförmiges Produkt mit einem Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, das mindestens im oberflächennahen Bereich Zink aufweist.

6. Tafel- oder bandförmiges Produkt mit einem Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, wobei auf die Oberfläche mindestens einer Flächseite des Produkts eine Voroxidationsschicht aus Oxiden des Grundwerkstoffs aufgebracht und die Voroxidationsschicht mit einer Metallsalze ausbildenden Deckschicht aus einer reaktiven Chemikalie benetzt ist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer anorganischen farbigen Deckschicht auf der Oberfläche eines einen Grundwerkstoff aus Kupfer oder einer Kupferlegierung aufweisenden Produkts, unter Verwendung einer Metallsalze ausbildenden reaktiven Chemikalie, **dadurch gekennzeichnet, dass** unter Entfettung der Oberfläche des Grundwerkstoffs des Produkts