



(11)

**EP 1 685 273 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.10.2011 Patentblatt 2011/40**

(51) Int Cl.:  
**C23C 22/63** <sup>(2006.01)</sup> **C23C 22/68** <sup>(2006.01)</sup>  
**C23C 22/82** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **04797943.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2004/013009**

(22) Anmeldetag: **17.11.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2005/049889 (02.06.2005 Gazette 2005/22)**

### (54) METHODE ZUR PATINIERUNG VON KUPFER

METHOD FOR COVERING COPPER WITH PATINA

METHODE DE PATINAGE DU CUIVRE

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

(30) Priorität: **17.11.2003 DE 10354527**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.08.2006 Patentblatt 2006/31**

(73) Patentinhaber: **KME Germany AG & Co. KG  
49074 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder: **LEUCHTE, Jürgen  
72622 Nürtingen-Zizishausen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 492 566 GB-A- 697 294**

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 07, 31. Juli 1997 (1997-07-31) & JP 09 067681 A (GANTAN BEAUTY KOGYO KK), 11. März 1997 (1997-03-11)
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 09, 30. September 1996 (1996-09-30) & JP 08 120460 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD), 14. Mai 1996 (1996-05-14)
- HALL N: "COLORING OF METALS" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, Bd. 80, Nr. 1A, Januar 1982 (1982-01), Seite 550,552,554,55, XP002010742 ISSN: 0026-0576
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 07, 3. Juli 2003 (2003-07-03) & JP 2003 089880 A (GANTAN BEAUTY IND CO LTD), 28. März 2003 (2003-03-28)
- RUHLAND M: "Antiquing of brass, copper, and bronze" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, Bd. 100, Januar 2002 (2002-01), Seiten 442-455, XP004681995 ISSN: 0026-0576

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 1 685 273 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Patina auf Gegenständen aus Kupfer oder Kupferlegierungen.

**[0002]** Es ist allgemein bekannt, daß sich auf der Oberfläche von Kupferteilen eine grünliche, unter anderem eine Schutzfunktion besitzende Schicht bildet, wenn diese über lange Zeit der Witterung ausgesetzt ist. Diese Schicht bezeichnet man als Kupferpatina. In unseren Breiten dauert es normalerweise zehn bis fünfzehn Jahre, bis eine Kupfer-Oberfläche vollständig mit der grünen Schicht überzogen ist. Zwecks Verkürzung dieses langen Zeitraumes wurden in der Vergangenheit verschiedene Verfahren entwickelt, mit dem Ziel, eine natürliche Patina auf Kupferoberflächen zu imitieren oder aber günstig zu erzeugen.

**[0003]** So offenbart beispielsweise die US-3,497,401-A ein Verfahren und eine Reaktionslösung zur Herstellung einer Patina. Dabei wird bei Raumtemperatur ein Kupferteil in eine saure, wäßrige Lösung mit Anteilen an Kaliumchlorat und Kupfersulfat getaucht. Auch die US-5,160,381-A beschreibt die Erzeugung einer Patina auf einem Kupfergegenstand. In dem dort beschriebenen, mehrstufigen Verfahren wird das zu patinierende Kupferteil nach Reinigung mit einer wäßrigen Lösung behandelt, die Kupfer-, Natrium-, Acetat-, Chlor-, Sulfat-, H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen enthält. Nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung wird das Kupferstück in einem zweiten Arbeitsgang mit einer wäßrigen Lösung aus Kupfercarbonat, Ammoniumchlorid, Kupferacetat, Arsensäure, Kupfernitrat und Salzsäure behandelt. Auch die EP 0 943 701 A1 befaßt sich mit der Erzeugung einer Patina, wiederum durch Behandlung eines Kupfergegenstandes mit einer wäßrigen Kupfersalzlösung. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für voroxidierte Kupferoberflächen.

**[0004]** Die EP 0 492 566 und die GB 697294 haben ebenfalls Verfahren zur Erzeugung einer künstlichen Patina zum Inhalt. Gemäß diesen wird auf die Oberfläche eines Gegenstands aus Kupfer oder einer Kupferlegierung eine wäßrige Lösung von Kupfersalzen aufgetragen. Die so behandelten Gegenstände werden anschließend bei definierter Temperatur und Luftfeuchtigkeit ausgelagert. JP 08 120 460 offenbart ein ähnliches Verfahren mit einer Zinkhaltiger Patinierlösung.

**[0005]** Gemäß der JP 09067681 wird zur Erzeugung einer künstlichen Patina ein Gegenstand aus Kupfer oder einer Kupferlegierung durch eine oxidierende Kupfersalzlösung geführt. Der so behandelte Gegenstand wird anschließend befeuchtet und mit einem gasförmigen Oxidationsmittel nachbehandelt.

**[0006]** Die bekannten Verfahren weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf. So werden bei der Herstellung einiger bekannter Patinierlösungen giftige und gesundheitsschädliche Komponenten, wie z. B. das eingangs erwähnte Arsensäure, verwendet. Aus Gründen des Umweltschutzes sowie aus gesundheitlichen Gründen

ist es wünschenswert, den Einsatz solcher Bestandteile zu vermeiden. Andere Verfahren weisen Einschränkungen in der Anwendbarkeit auf. So sind manche Verfahren generell zum Patinieren von unbehandelten Kupferoberflächen weniger gut geeignet, da sie ein Voroxidieren der zu patinierenden Kupferteile erfordern.

**[0007]** Auch hinsichtlich der qualitativen Eigenschaften, sowohl unter optischen, als auch unter mechanischen Aspekten, lassen viele künstlich erzeugte Patinaschichten Defizite erkennen. Oft besitzen sie ungenügende Hafteigenschaften, d. h., schon bei leichter mechanischer Belastung platzt die künstliche Schutzschicht ab.

**[0008]** Die Erfindung stellt sich demzufolge die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und dabei möglichst viele der geschilderten Probleme löst.

**[0009]** Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

**[0010]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Gegenstände aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung mit einer Kupferionen enthaltenden, vorzugsweise wäßrigen Patinierlösung behandelt und anschließend einem sogenannten Reifeprozess unterzogen.

**[0011]** Der Reifeprozess beinhaltet einzelne Reifeschritte, die eine Auswahl von Luftfechtigkeiten und Temperaturen umfassen. Die Einstellung und Steuerung der beiden Parameter Temperatur und Luftfeuchtigkeit ist insbesondere in einer dafür vorgesehenen Klimakammer gut durchführbar.

**[0012]** Der Reifeprozess beinhaltet die folgenden Reifeschritte: Nach der Behandlung des Gegenstands mit der Patinierlösung, insbesondere dem Aufbringen der Patinierlösung auf den zu patinierenden Gegenstand, folgt ein Ruhenlassen des Gegenstands bei einer ersten Ruhetemperatur und einer ersten Ruheluftfeuchtigkeit über eine erste Ruhedauer. Darauf erfolgt ein wenigstens einmaliges Wässern des Gegenstands bei einer Wässerungstemperatur und einer Wässerungsluftfeuchtigkeit über eine Wässerungsdauer, worauf wieder ein Ruhenlassen bei einer zweiten Ruhetemperatur und einer zweiten Ruheluftfeuchtigkeit über eine zweite Ruhedauer folgt.

**[0013]** Während dem ersten Ruhenlassen liegt die Temperatur insbesondere in der Klimakammer zwischen 20 °C und 70 °C, insbesondere zwischen 25 °C und 55 °C (erste Ruhetemperatur). Die Luftfeuchtigkeit liegt im Bereich zwischen 30 % und 90 %, insbesondere zwischen 40 % und 50 % (erste Ruheluftfeuchtigkeit). Im wesentlichen entsprechen diese für die erste Ruhephase angegebenen Vorzugsbereiche für Temperatur und Luftfeuchtigkeit auch den bevorzugten Bereichen für die zweite Ruhetemperatur und die zweite Ruheluftfeuchtigkeit.

**[0014]** Während des Wässerungsvorgangs liegt die Temperatur in der Klimakammer zwischen 20 °C und 70

°C, insbesondere zwischen 25 °C und 55 °C. Die Luftfeuchtigkeit wird während des Wässerungsvorgangs im Bereich zwischen 30 % bis 95 % gehalten, insbesondere im Bereich zwischen 65 % bis 80 %. Gewöhnlich erfolgt das Wässern über ein Besprühen des behandelten Gegenstands mit Wasser. Dieser Vorgang wird vorzugsweise vier bis fünf Mal in einem Abstand von 90 min bis zu 2 Stunden wiederholt.

**[0015]** Die erste Ruhedauer beträgt bis zu einer Woche, bevorzugt ist jedoch ein Zeitraum von zwei bis drei Tagen. Gleiches gilt für die zweite Ruhedauer. Die Wässerungsdauer beträgt nicht mehr als einen Tag, vorzugsweise aber nur 5 Stunden bis 10 Stunden.

**[0016]** Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der eingesetzten Patinierlösung um eine kupferionenhaltige Lösung, auf deren bevorzugte Zusammensetzung weiter unten eingegangen wird. Weiter soll betont werden, daß es besonders bevorzugt ist, wenn der zu patinierende Gegenstand vor dem Aufbringen der Patinierlösung gereinigt und/oder seine Oberfläche aufgeraut wird. Eventuell vorhandene Fett- oder Ölrreste bzw. andere Verunreinigungen auf der Oberfläche können die Haftung der entstehenden Patina negativ beeinflussen. Dem begegnet man insbesondere durch chemische Entfettung und/oder Strahlen der zu patinierenden Oberfläche mit gebrochenen Glaskugeln. Alternativ kann beispielsweise auch ein Exzenterschleifer oder ein Bandschleifer eingesetzt werden.

**[0017]** Der zu patinierende Gegenstand wird, gegebenenfalls nach einer geschilderten optionalen Vorbehandlung, dem Reifeprozess unterzogen, vorzugsweise in die schon erwähnte Klimakammer überführt. Es ist nicht zwingend, aber bevorzugt, daß das Aufbringen der Patinierlösung in der Kammer erfolgt.

**[0018]** Die Patinierlösung wird vorzugsweise in feinverteilter Form aufgebracht, besonders bevorzugt aufgesprüht. Die Temperatur (vorzugsweise in der Klimakammer) liegt dabei bevorzugt zwischen 30 °C und 70 °C, insbesondere liegt sie zwischen 40 °C und 55 °C. Üblicherweise erfolgt das Aufbringen der Patinierlösung in mindestens zwei, bevorzugt in vier bis fünf Behandlungsschritten, insbesondere in Abständen von ca. 1 Stunde.

**[0019]** Überraschenderweise wurde festgestellt, daß im Gegensatz zu klassischen Verfahren zur Patinierung von Kupferteilen, die im wesentlichen aus einem ein- oder mehrmaligen Behandeln mit einer wäßrigen Kupfersalzlösung und einer sich daran anschließende Lufttrocknung bestehen, der Einsatz eines Reifeprozesses, insbesondere in einer Klimakammer, große Vorteile insbesondere in Bezug auf die Optik und die Qualität der hergestellten Patina bietet. Die entstandene künstliche Patina bietet einen gleichmäßigen und intensiven Farbeindruck.

**[0020]** Optional kann noch eine Nachbehandlung der frisch patinierten Oberfläche durchgeführt werden. Es ist möglich, die Oberfläche entweder aufzuhellen oder abzdunkeln. Falls zweckmäßig kann die Oberfläche auch

versiegelt werden, da die Patina unversiegelt unter Umständen unter natürlichen Witterungseinflüssen weiterreagieren kann.

**[0021]** Das geschilderte Verfahren ist bevorzugt zur Patinierung von Tafel-, Band- oder Schindelmateriale aus Kupfer vorgesehen. Es ist jedoch prinzipiell auf alle Formteile oder Gegenstände aus Kupfer oder Kupferlegierungen anwendbar. Auch Teilpatinierungen von Formteilen wie z. B. Dachrinnen sind möglich. So kann z. B. bei Dachrinnen der Wulstbereich stark patiniert werden, während man die Außenseite des Wasserlaufs nur oxidiert. Man erzielt dadurch den optischen Eindruck, das Kupferstück sei über Jahre und Jahrzehnte atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt gewesen. Solche Effekte werden häufig bei der optischen Gestaltung von neuen Gebäuden, insbesondere aber bei der Restaurierung bzw. Reparatur von älteren, denkmalgeschützten Gebäuden eingesetzt, um den historischen Gesamteindruck zu erhalten.

**[0022]** Als weitere Merkmale besitzt die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Patina eine gute Beständigkeit gegenüber mechanischer Belastung und hervorragende Hafteigenschaften.

**[0023]** Diese positiven Eigenschaften sind auch auf die vorzugsweise eingesetzte Patinierlösung zurückzuführen, die ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung ist. Sie besteht aus einer wäßrigen Lösung, in der ein Kupfersalz, vorzugsweise Kupfernitrat, in einem Anteil von bis zu 20 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten ist. Zusätzlich ist in der Lösung zusätzlich ein Zinksalz, insbesondere Zinkchlorid, enthalten, vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Desweiteren kann die Lösung diverse Chlorid- und Carbonat-Zusätze enthalten, darunter insbesondere Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid und Ammoniumcarbonat. Der pH-Wert der Patinierlösung liegt bevorzugt im basischen, insbesondere im leicht basischen Bereich bei pH 7 - 10.

**[0024]** Unter den in der erfindungsgemäßen Patinierlösung enthaltenen Komponenten ist der Anteil an Zinksalz besonders hervorzuheben. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich der Zinksalz-Zusatz positiv auf die Hafteigenschaften der entstehenden Patina auswirkt. Zudem bewirkt ein solcher Zusatz eine optische Aufhellung ins Grünliche.

**[0025]** Die Patina weist üblicherweise eine Schichtdicke von 0,02 mm bis 0,06 mm, insbesondere von 0,03 mm bis 0,05 mm, auf.

**[0026]** Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die dargestellten Merkmale und Eigenschaften jeweils für sich allein oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein.

### Beispiel

**[0027]** Zur Herstellung der Patinierlösung werden in einem Liter Wasser folgende Komponenten gelöst:

- 40 g Kupfer-(II)-nitrat
- 3 g Zinkchlorid
- 8 g Calciumchlorid
- 2 g Natriumchlorid
- 20 g Ammoniumchlorid

**[0028]** Die Klimakammer hat eine Grundfläche von ca. 3 x 2,5 m. Ein Kupferblech, dessen Oberfläche mit einem Exzenterschleifer gründlich abgeschliffen wurde und frei von Fett und anderen Verunreinigungen ist, wird in die Klimakammer gebracht. Die Temperatur in der Klimakammer wird auf 50 °C eingestellt. Bei dieser Temperatur wird die Patinierlösung im Abstand von jeweils einer Stunde vier Mal auf die Oberfläche des Kupferstücks aufgesprüht. Während der nun folgenden ersten Ruhedauer wird die Temperatur auf ca. 45 °C gehalten. Die Luftfeuchtigkeit wird auf ca. 45 % geregelt. Nach drei Tagen Ruhenlassen folgt ein mehrmaliges Wässern des behandelten Kupferteils. Insgesamt fünf Mal besprüht man es im Abstand von jeweils 90 min mit Wasser. Die Luftfeuchtigkeit in der Klimakammer beträgt in diesem Zeitraum ca. 75 %, die Temperatur liegt wie bei der Behandlung mit Patinierlösung bei ca. 50 °C. Anschließend senkt man die Parameter Luftfeuchtigkeit und Temperatur wieder auf 45 % bzw. 45 °C ab und läßt das Kupferblech wieder 3 Tage ruhen. Damit ist die Patinierung abgeschlossen. Das Kupferblech ist absolut gleichmäßig von der künstlichen Schutzschicht überzogen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Patinieren von Gegenständen aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung mit einer Kupferionen enthaltenden Patinierlösung, bei dem der Gegenstand mit der Patinierlösung behandelt und der so behandelte Gegenstand einem sogenannten Reifeprozess unterzogen wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Reifeprozess die folgenden Reifeschritte beinhaltet

- Ruhenlassen des behandelten Gegenstands bei einer Ruhetemperatur zwischen 20 °C und 70 °C und einer Ruheluftfeuchtigkeit zwischen 30 % und 90 % über eine erste Ruhedauer von bis zu einer Woche,
- wenigstens einmaliges Wässern des behandelten Gegenstands bei einer Wässerungstemperatur zwischen 20 °C und 70 °C und einer Wässerungsluftfeuchtigkeit im Bereich von 30 % bis 95 % über eine Wässerungsdauer von bis zu einem Tag, und
- Ruhenlassen des behandelten Gegenstands

bei einer Ruhetemperatur zwischen 20 °C und 70 °C und einer Ruheluftfeuchtigkeit zwischen 30 % und 90 % über eine zweite Ruhedauer von, bis zu einer Woche,

und daß die Patinierlösung mindestens ein Zinksalz enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei dem Reifeprozess Temperatur und Luftfeuchtigkeit in einer Klimakammer gesteuert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ruhetemperaturen zwischen 25 °C und 55 °C und die Ruheluftfeuchtigkeiten zwischen 40 % und 50 % betragen.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wässerungstemperatur zwischen 25 °C und 55 °C beträgt und die Wässerungsluftfeuchtigkeit im Bereich zwischen 65 % und 80 % liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die erste und die zweite Ruhedauer jeweils 2 bis 3 Tage beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wässerungsdauer 5 bis 10 Stunden beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Patinierlösung mindestens 1 Kupfersalz, vorzugsweise Kupfernitrat, in einem Anteil von 1,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthält.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Patinierlösung Zinkchlorid enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Patinierlösung das Zinksalz in einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthält.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Patinierlösung Chlorid- und Carbonat-Zusätze, insbesondere Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid und/oder Ammoniumcarbonat, enthalten sind.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** vor der Behandlung des Gegenstands mindestens eine Ober-

flächenvorbehandlung durchgeführt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe mit Reinigen und Aufrauen der Oberfläche.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich beim Reinigen um eine Entfettung, insbesondere um eine chemische Entfettung, handelt. 5
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich beim Aufrauen, um ein Anschleifen oder um eine Strahlbehandlung, insbesondere um Glas-Sandstrahlen handelt. 10
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Patinierlösung in feinverteilter Form aufgebracht, insbesondere aufgesprüht wird. 15
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** beim Behandeln des Gegenstands mit der Patinierlösung eine Behandlungstemperatur im Bereich von 30°C bis 70°C, insbesondere im Bereich von 40°C bis 55°C, gewählt wird. 20
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Patinierlösung in mindestens zwei, vorzugsweise 4 - 5 Behandlungsschritten aufgebracht wird. 25
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach dem Reifeprozess mindestens eine Oberflächennachbehandlung durchgeführt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe mit Versiegeln, Aufhellen und Abdunkeln der Oberfläche. 30
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der zu patinierende Gegenstand ausgewählt ist aus der Gruppe mit Tafelmaterial, Bandmaterial, Formteil und Ornament. 35

#### Claims

1. Method for patinating articles made of copper or a copper alloy with a patination solution containing copper ions, wherein the article is treated with the patination solution and the article thus treated is subjected to a so-called maturing process, **characterised in that** the maturing process contains the following maturing steps 40
  - allowing the treated article to rest at a resting temperature between 20 °C and 70 °C and a resting air humidity between 30% and 90% over 45

a rest period of up to a week,  
 - soaking the treated article in water at least once at a soaking temperature between 20 °C and 70 °C and a soaking air humidity in the range from 30% to 95% for a soaking period of up to one day, and  
 - allowing the treated article to rest at a resting temperature between 20 °C and 70 °C and a resting air humidity between 30% and 90% for a second rest period of up to a week,

and **in that** the patination solution contains at least one zinc salt.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the temperature and air humidity are controlled in a climatic chamber during the maturing process.
3. Method according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** the resting temperatures are between 25 °C and 55 °C and the resting air humidities are between 40% and 50%.
4. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the soaking temperature is between 25 °C and 55 °C and the soaking air humidity is in the range between 65% and 80%.
5. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the first and the second rest period are 2 to 3 days in each case.
6. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the soaking period is 5 to 10 hours.
7. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the patination solution contains at least one copper salt, preferably copper nitrate, in a proportion of 1.5% by weight to 20% by weight, in particular in a proportion of 3% by weight to 5% by weight.
8. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the patination solution contains zinc chloride.
9. Method according to claim 1, **characterised in that** the patination solution contains the zinc salt in a proportion of 0.1 % by weight to 5% by weight, in particular in a proportion of 0.2% by weight to 1 % by weight.
10. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** chloride and carbonate additives, in particular sodium chloride, ammonium chloride, calcium chloride and/or ammonium carbonate, are contained in the patination solution.

11. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** at least one surface pre-treatment selected from the group comprising cleaning and roughening the surface is carried out before the treatment of the article. 5
12. Method according to claim 11, **characterised in that** the cleaning is a degreasing, in particular a chemical degreasing. 10
13. Method according to claim 11 or 12, **characterised in that** the roughening is a grinding or blasting treatment, in particular glass sandblasting. 15
14. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the patination solution is applied, in particular sprayed on, in a finely dispersed form. 20
15. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** when the article is treated with the patination solution, a treatment temperature is selected in the range from 30 °C to 70°C, in particular in the range from 40 °C to 55°C. 25
16. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the patination solution is applied in at least two, preferably 4 to 5 treatment steps. 30
17. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** after the maturing process, at least one surface after-treatment is carried out, which is selected from the group comprising sealing, lightening and darkening the surface. 35
18. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the article to be patinated is selected from the group comprising plate material, strip material, a shaped part and an ornament. 40

## Revendications

1. Procédé pour patiner des objets en cuivre ou en un alliage de cuivre avec une solution de patine contenant des ions de cuivre, consistant à traiter l'objet avec la solution de patine et soumettre l'objet ainsi traité à un procédé de murissement, procédé **caractérisé en ce que** le procédé de murissement comprend les étapes suivantes : 50
  - laisser reposer l'objet traité à une température de repos comprise entre 20°C et 70°C et dans une humidité d'air de repos comprise entre 30

% et 90% pendant une première durée de repos allant jusqu'à une semaine,  
 - mouiller au moins une fois l'objet traité à une température de l'eau comprise entre 20° et 70° et une humidité de l'air de rinçage comprise entre 30 % et 95 % pendant une durée de rinçage allant jusqu'à une journée, et  
 - laisser reposer l'objet traité à une température de repos comprise entre 20°C et 70°C et dans une humidité de l'air, comprise entre 30 % et 90 % pendant une durée de repos allant jusqu'à une semaine, et  
 - la solution de patine contient au moins un sel de zinc.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** on commande la température et l'humidité de l'air du procédé de murissement dans une chambre climatisée.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** les températures de repos sont comprises entre 25°C et 55°C et l'humidité de l'air de repos est comprise entre 40 % et 50 %.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température de rinçage est comprise entre 25°C et 55°C et l'humidité de l'air de rinçage est comprise entre 65 % et 80 %.
5. Procédé l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première et la seconde durée de repos correspondent chacune à 2-3 jours.
6. Procédé l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la durée de rinçage est de l'ordre de 5 à 10 heures.
7. Procédé l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de patine contient au moins un sel de cuivre, de préférence du nitrate de cuivre, suivant un rapport pondéral de 1,5 % à 20 % et notamment un rapport pondéral de 3 % à 5 %.
8. Procédé l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de patine contient du chlorure de zinc.
9. Procédé l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de patine contient le sel de zinc suivant

un pourcentage pondéral de 0,1 % à 5 %, notamment un pourcentage pondéral de 0,2 % à 1 %.

10. Procédé l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que** 5  
la solution de patine contient des additifs de chlorure et de carbonate, notamment du chlorure de sodium, du chlorure d'ammonium, du chlorure de calcium et/ou du carbonate d'ammonium. 10
11. Procédé l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce qu'**  
avant le traitement de l'objet, on effectue au moins un prétraitement de surface choisi dans le groupe consistant à nettoyer la surface et à rendre la surface rugueuse. 15
12. Procédé selon la revendication 11,  
**caractérisé en ce que**  
le nettoyage est un dégraissage, notamment un dégraissage chimique. 20
13. Procédé selon les revendications 11 ou 12,  
**caractérisé en ce que**  
pour rendre rugueux, on ponce ou on effectue un traitement par jet, notamment un sablage avec du verre. 25
14. Procédé l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que** 30  
la solution de patine est appliquée sous une forme finement répartie, notamment pulvérisée.
15. Procédé l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que** 35  
le traitement de l'objet avec la solution de patine est un traitement en température dans une plage comprise entre 30°C et 70°C, notamment dans une plage comprise entre 40°C et 55°C. 40
16. Procédé l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que**  
la solution de patine est appliquée selon au moins 2 et de préférence 4 à 5 étapes de traitement. 45
17. Procédé l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce qu'**  
après le procédé de murissement, on effectue au moins un post-traitement de surface, choisi dans le groupe consistant à couvrir, à éclaircir ou à assombrir la surface. 50
18. Procédé l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que**  
l'objet à patiner est choisi dans le groupe comprenant les articles de vaisselle, les produits en forme de bande, les pièces mises en forme et les ornements. 55

**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 3497401 A [0003]
- US 5160381 A [0003]
- EP 0943701 A1 [0003]
- EP 0492566 A [0004]
- GB 697294 A [0004]
- JP 08120460 B [0004]
- JP 09067681 B [0005]