

(19)



(11)

EP 2 687 298 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.2014 Patentblatt 2014/04

(51) Int Cl.:
B05D 5/06 ^(2006.01) *B05D 3/02* ^(2006.01)
B05D 1/02 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13003071.1**

(22) Anmeldetag: **15.06.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **KME Germany GmbH & Co. KG**
49074 Osnabrück (DE)

(72) Erfinder:
• **Hoveling, Stefan**
49078 Osnabrück (DE)
• **Zuther, Jens-Peter**
49179 Ostercappeln (DE)

(30) Priorität: **19.07.2012 DE 102012014280**

(54) **Verfahren zum Patinieren von Produkten aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung sowie Produkte hergestellt nach diesem Verfahren**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Patinieren von Produkten aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung, wobei das Produkt zur Erzeugung einer Patinaschicht mit wenigstens einer Patinierlösung in Kontakt gebracht wird, und wobei in einem optionalen nachfolgenden Bearbeitungsschritt wenigstens eine

wässrige Polymerdispersion auf die so erzeugte Patinaschicht aufgetragen wird, wobei der wenigstens einen Patinierlösung und/oder der wenigstens einen wässrigen Polymerdispersion Pigmente zugegeben werden.

EP 2 687 298 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Patinieren von Produkten aus Kupfer oder einer Kupferlegierung gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie ein nach diesem Verfahren hergestelltes Produkt gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 12.

[0002] Kupferoberflächen bilden durch natürliche Bewitterung an ihrer Oberfläche im Laufe der Zeit Patinaschichten aus, die sich je nach den örtlichen Bewitterungsverhältnissen in Farbe und Zusammensetzung unterscheiden können.

[0003] Da bei natürlicher Bewitterung ein relativ langer Zeitraum vergeht, bevor sich auf blanken Kupferoberflächen eine entsprechend dichte, grüne Patinaschicht bildet, besteht häufig der Wunsch seitens Architekten und Verarbeitern von Kupferhalbzeugen, bereits industriell vorbewittertes bzw. grün erscheinendes Kupfer einzusetzen. Diesem Wunsch kommen einige Kupferhalbzeughersteller und Verarbeiter nach, indem künstlich patiniertes Kupferhalbzeug in Form von Tafeln, Bändern oder beispielsweise künstlich patinierte Dachentwässerungszubehörteile hergestellt werden.

[0004] Die bekannten Verfahren zur künstlichen Patinierung lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

[0005] Die erste Gruppe umfasst diejenigen Patinierverfahren, bei denen eine grünfarbene Beschichtung durch Aufbringen ein oder mehrerer grün eingefärbter organischer Lackschichten erzeugt wird. Es können auch Salze verwendet werden, die in eine organische Matrix eingebunden sind.

[0006] Die zweite Gruppe umfasst Patinierverfahren, bei welchen eine Patinaschicht durch eine Reaktion einer oder mehrerer Chemikalien mit der Kupferoberfläche unter speziellen Bedingungen erzeugt wird.

[0007] Die Verfahren der ersten Gruppe, bei denen quasi eine Lackschicht aufgetragen wird, haben den Nachteil, dass oftmals keine dauerhafte, ausreichende Haftung erreicht wird. Zusätzlich unterliegen Lackschichten unter dem Einfluss von UV-Strahlung Alterungsprozessen, die bis zur Zerstörung der Lackschicht führen können. Weiterhin wird als Nachteil angesehen, dass derartige organische Lackschichten keine weitere Veränderung der Oberfläche zulassen, wie sie sich an natürlich gebildeten Patinaoberflächen im Laufe der Freibewitterung vollzieht.

[0008] Verfahren der zweiten Gruppe, bei denen eine Patinaschicht durch eine Reaktion einer oder mehrerer Chemikalien mit der Kupferoberfläche unter speziellen Bedingungen erzeugt wird, bilden in der Regel besser haftende Patinaschichten aus. Die Patinaschicht besteht häufig aus Kristallinen-Kupfersalzen, die sich als Reaktionsprodukt auf der Oberfläche gebildet haben. Diese kupferhaltigen Salze sind farbstabil und UV-beständig. Sie haben allerdings den Nachteil, dass unterschiedliche Farbtöne nur durch Veränderung der Chemikalie bzw. der Chemikalien erreicht werden können, die der Reaktion zugrunde liegen. Das ist je nach angewendetem Pa-

tinierungsverfahren prozessbedingt nur eingeschränkt möglich.

[0009] Im Hinblick auf das zweite Verfahren zählt es durch die DE 10 2006 053 192 A1 zum Stand der Technik, die Oberfläche von vorpatinierten Kupferprodukten besser zu schützen, indem eine wässrige Polymerdispersion auf die patinierte Oberfläche appliziert wird, die transparent ist und dadurch keine Farbveränderung verursacht und eine fortwährende Freibewitterung ermöglicht.

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Patinieren von Produkten aus Kupfer oder Kupferlegierungen aufzuzeigen, mit welchem eine größere farbliche Variabilität möglich ist, ohne eine weitere Freibewitterung der Oberfläche zu unterbinden.

[0011] Diese Aufgabe ist bei einem Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie bei einem Kupferprodukt mit den Merkmalen des Patentanspruchs 12 gelöst.

[0012] Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Patinieren von Produkten aus Kupfer oder einer Kupferlegierung sieht vor, dass das Produkt zur Erzeugung einer Patinaschicht mit wenigstens einer Patinierlösung in Kontakt gebracht wird. Grundsätzlich handelt es sich um die im Stand der Technik bekannten Chemikalien zur Patinierung. Vor der Benetzung mit diesen Chemikalien wird die Oberfläche des Produktes gegebenenfalls entfettet und gegebenenfalls durch mechanische Behandlung aufgeraut. Die Patinierlösung wird beispielsweise aufgesprüht. Die Behandlung kann im kontinuierlichen Durchlaufverfahren erfolgen. Anschließend werden die chemisch behandelten Produkte, insbesondere Bänder oder Bleche, in einem klimatisierten Raum ausgelagert.

[0014] Die künstlich erzeugte Patinaschicht besteht im Ergebnis aus einer ausreagierten porösen Schicht von Kupfersalzen wie z.B. Brochantit, Paratacamit, Malachit oder beliebigen Mischformen daraus. Die Flächenbelegung der Kupferoberfläche mit Patina beträgt etwa 35 bis 55 g/m². Nach der Bildung der Patinaschicht kann zusätzlich eine wässrige Polymerdispersion auf die patinierte Oberfläche appliziert werden. Diese Polymerdispersion dringt dabei in die oberflächennahen Bereiche der porösen Patina ein und führt nach dem Trocknen dazu, dass oberflächennahe Hohlräume bzw. Poren mit einer organischen Masse verfestigt sind. Die Polymerdispersion bildet zusammen mit der Patina einen wasserdiffusionsdurchlässigen Verbund und keine geschlossene, deckende Lackschicht.

[0015] Die Polymerdispersion verbessert die Abriebfestigkeit der Patina. Lose Patinastäube werden gebunden. Das verbessert die Handhabung während der Verpackung und des Transports. Gesundheitliche Beeinträchtigungen durch Patinastaub werden ebenso vermieden wie korrosive Angriffe von Werkzeugen. Zudem platzt die Patina beim Biegen oder Strecken der Kupferprodukte weniger ab.

[0016] Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass entwe-

der in einer der Patinierlösungen oder, sofern vorgesehen, in der wässrigen Polymerdispersion Pigmente vorhanden sind. Für den ersten Fall, dass die Pigmente in der Patinierlösung enthalten sind, ist sicherzustellen, dass diese Pigmente sich im Hinblick auf die chemische Reaktion der Patinierlösung mit dem Kupfer bzw. der Kupferlegierung inert verhalten. Zudem sollen die Pigmente die chemische Reaktion auch nicht behindern. Sie dürfen daher nicht in einem so großen Umfang enthalten sein, dass die Reaktion spürbar gehemmt oder gar verhindert wird. Andererseits darf ihr Gehalt auch nicht so gering sein, dass sich optisch keinerlei Veränderungen ergeben. Ziel ist es, stark färbende organische oder anorganische Pigmente in einer Menge zu verwenden, die bereits bei sehr geringer Konzentration innerhalb der Patinierlösung eine stark färbende Wirkung hat. Im Ergebnis kann durch die Auswahl und Konzentration der Pigmente in der Patinierlösung oder bei Verwendung mehrerer Patinierlösungen die Auswahl verschiedener Pigmente zu dem zu erzielenden Wunschfarbton der künstlich hergestellten Patinaoberfläche führen.

[0017] Die Verwendung von Pigmenten in geringen Konzentrationen ermöglicht es, die Pigmente unmittelbar in die Patinaschicht einzubringen und nicht nur oberflächlich auf die Patinaschicht aufzutragen. Wichtig ist hierbei eine gleichmäßige Verteilung der Pigmente. Das kann erreicht werden, indem mehrere Patinierlösungen mit jeweils sehr geringer Pigmentkonzentration verwendet werden, wobei sich die einzelnen Patinierlösungen in ihren Konzentrationsbereichen hinsichtlich der Pigmente und auch hinsichtlich der Pigmentfarben unterscheiden können. Die Pigmente können in den verschiedenen Patinierlösungen voneinander abweichen, sowohl in ihrer Art als auch in ihrer Konzentration.

[0018] Pigmente können auch in wenigstens einer nachfolgend aufgetragenen wässrigen Polymerdispersion enthalten sein. Die wässrige Polymerdispersion dient gewissermaßen zum Schutz der vorpatinierten Kupferoberfläche und bildet eine dünne, netzartige Schicht, die zwar in die durch Vorbewitterung entstandene Patinaschicht eindringt, diese aber nicht vollständig durchsetzt. Dadurch bleibt die Patina wasserdampfdiffusionsdurchlässig und ermöglicht eine fortwährende Bewitterung. Auch im Zusammenhang mit der Polymerdispersion gilt, dass die Pigmente die Funktion der Polymerdispersion nicht behindern, sondern sich inert verhandeln.

[0019] Bei der wässrigen Polymerdispersion handelt es sich um eine schwach Wasser gefährdende Flüssigkeit der Wassergefährdungsklasse 1. Die wässrige Polymerdispersion ist in ihrer Viskosität vorzugsweise so eingestellt, dass sie komplett von der porösen Patinaschicht aufgesaugt wird. Dadurch dringen die Pigmente in die oberflächennahen Bereiche der Patinaschicht ein.

[0020] Die Polymerdispersion wird vorzugsweise in Tropfenform auf die patinierte Oberfläche aufgebracht. Bevorzugt wird die Polymerdispersion fein vernebelt und so aufgebracht, dass einzelne Tröpfchen von der Pati-

naschicht aufgesaugt werden, ohne dass sich eine komplett geschlossene Deckschicht wie bei einem Lack bildet. Die derart aufgetragene und insbesondere aufgespritzte Menge wird mit 1 g/qm bis 15 g/qm, insbesondere 2,5 g/m² bis 10,5 g/m² so gering gehalten, dass nicht alle Hohlräume bzw. Poren der schwammartig aufgebauten Patina mit der wässrigen Polymerdispersion ausgefüllt werden, sondern nur die oberflächennahen Hohlräume.

[0021] Würde man die vorgesehene Menge auf eine glatte, d. h. nicht offenporige Oberfläche auftragen, ergäbe sich nach dem Trocknen eine geschlossene Schicht mit einer Dicke von circa 5 µm. Im Gegensatz dazu haben übliche Lacke nach dem Auftragen und Trocknen vergleichsweise hohe Schichtdicken von 80 µm bis 150 µm.

[0022] Es ist zudem vorgesehen, dass die wässrige Polymerdispersion nur einen sehr geringen Feststoffanteil hat. Dadurch ist die Polymerdispersion ähnlich dünnflüssig wie Wasser und diffundiert problemlos in die Patina hinein. Der Wasseranteil wird verdampft. Das ist insbesondere mit Infrarotstrahlung effizient möglich. Der verbleibende Feststoffanteil einschließlich der Pigmente legt sich nach dem Trocknen nur auf die Wände der Hohlräume, füllt diese aber nicht komplett aus. Dadurch bleibt die Offenporigkeit der patinierten Kupferprodukte erhalten.

[0023] Es wird insbesondere eine Menge von 1 g/qm bis 15 g/qm, insbesondere 2,5 g/qm bis 10,5 g/qm der wässrigen Polymerdispersion auf die patinierte Oberfläche aufgetragen, mit einem Feststoffanteil von 0,34 g/m² bis 5,0 g/m², bzw. 0,9 g/m² bis 3,5 g/m² im getrockneten Zustand. Die Polymerdispersion, die zum Schutz der Patinaschicht verwendet wird, dient lediglich zum Transport der Pigmente in die Patina hinein, um deren Anhaftung zu ermöglichen.

[0024] Optisch unterscheidet sich die derart behandelte Patinaschicht kaum von einer natürlichen Patinaoberfläche, lässt sich dennoch wesentlich besser verarbeiten und handhaben, bleibt durch Wasserdampfdurchlässigkeit auch nachfolgend frei bewitterbar, ermöglicht allerdings in der Herstellung eine deutlich verbesserte Anpassung an die Farbwünsche des Kunden. Die UV-Beständigkeit einer so erzeugten Patinaoberfläche ist sehr hoch, da die auskristallisierten Kupfersalze der Patina grundsätzlich UV-beständig sind und die weniger beständigen Acrylatanteile sich nicht als geschlossener Lackfilm auf der Oberfläche befinden sondern gleichmäßig in der schützenden Patinamatrix.

[0025] Zur Beimengung von Pigmenten zur wässrigen Polymerdispersion wird besonders bevorzugt eine anorganische Pigmentdispersion verwendet, auf Basis nichtionischer und anionischer Netzmittel im Konzentrationsbereich zwischen 5 und 10 Gew.-% in wässrigem Lack auf Acrylatbasis.

[0026] Insbesondere wird eine phenol-, alkyl-, ethoxylat- und formaldehydfreie Pigmentdispersion verwendet wird. Die Verarbeitung von lösemittelfreien Pigmentdi-

spersionen ist umweltfreundlich und erfordert keine besonderen arbeitsschutztechnischen Maßnahmen, wie z.B. Explosionsschutzmaßnahmen oder besondere Absaugungen.

[0027] Vorteilhaft wird eine Pigmentdispersion mit einem Pigmentanteil von wenigstens 50% verwendet. Bevorzugt liegt der Pigmentanteil in einem Bereich von 50 bis 70%.

[0028] In der offenporigen Struktur der künstlich erzeugten Patina befinden sich ca. 0,3 bis 5,0 g/m² von Acrylat eingeschlossene Pigmente.

[0029] Die Pigmente werden bevorzugt aus folgender Gruppe von Pigmenten ausgewählt: CoAl₂O₄, Co(Al, Cr)₂O₄, (Co, Ni, Zn)₂(Ti, Al)O₄, (Cr, Sb, Ti)O₂, (Ni, Sb, Ti)O₂, (Fe, Cr)O₃, Fe(Fe, Cr)₂O₄, Cu(Cr, Fe)₂O₄, Co(Cr, Fe)₂O₄, Cobalt Titanate Grün Spinell, Cu-Phthalocyanin Grün chloriniert.

[0030] Die übliche Verfahrensweise zur Herstellung des Produktes umfasst mithin eine Vorbehandlung der Oberfläche der Kupferprodukte durch Schleifen, anschließendes Beschichten mit wenigstens einer Patinierung. Es folgt eine Auslagerung in einer Klimakammer und eine Bewitterung im Reifelager. Bei Erreichen einer vorgegebenen Patinagüte kann die Oberfläche mit der Polymerdispersion in Kontakt gebracht und anschließend getrocknet werden. Nach einer Qualitätsprüfung können die Produkte verpackt und versendet werden.

[0031] Das fertige Produkt mit der künstlich hergestellten Patina wird durch die Verwendung von inerten Pigmenten nicht verändert. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften bleiben erhalten. Lediglich die Farbe ist wunschgemäß angepasst.

[0032] Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass die Fertigungsanlagen zur Herstellung von künstlich hergestellten Patinaoberflächen auf Produkten aus Kupfer oder Kupferlegierungen nur geringfügig modifiziert werden müssen.

[0033] Im Rahmen der Erfindung wird nicht ausgeschlossen, dass sich die Pigmente über einen Zeitraum von 10 bis 20 Jahren unter dem Einfluss starker Bewitterung zum Teil auswaschen. Die Veränderung der Patina schreitet jedoch so langsam fort, dass dies für das menschliche Auge nicht erkennbar ist. Da eine Patina den ihr eigenen Farbton in Abhängigkeit von der örtlichen Bewitterung erst sehr langfristig erreicht, können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. mit dem erfindungsgemäßen Erzeugnis Kupferprodukte aufgezeigt werden mit exakt einstellbaren Farbtönen, wobei sich der Farbton im monierten Zustand, d. h. unter dem Einfluss der Freibewitterung unter Umständen nur sehr wenig verändert, wenn von vornherein ein Farbton gewählt wurde, welcher dem ortsüblichen Bewitterungston entspricht.

Ausführungsbeispiel:

[0034] Gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel wird eine grünfarbene Patinaoberfläche durch eine Reaktion mit einer oder mehreren Chemikalien mit der Oberfläche

eines Kupferproduktes erzeugt. Mittels einer chemischen oder elektrochemischen Reaktion werden grünfarbene Kupfersalze auf eine Oberfläche aus Kupfer oder einer Kupferlegierung erzeugt. Dabei bildet sich die Patina als reines Reaktionsprodukt des Kupfers mit der Reaktionslösung aus, ohne dass zusätzliche organische oder anorganische Komponenten beigefügt werden. Derartige, ausschließlich aus der Reaktion entstandenen Kupfersalze sind z.B. Brochantit, Malachit oder Paratacamit sowie Mischungen dieser Salze. Diesen Kupfersalzen oder Kupfersalzgemischen ist gemeinsam, dass sie aus rein anorganischen Bestandteilen bestehen und bei mikroskopischer Betrachtung offenporige Strukturen aufweisen.

[0035] Die Ausgangsoberfläche einer Kupfertafel besteht bei diesem Ausführungsbeispiel aus einer Paratacamit-Patina. Diese ist komplett auskristallisiert und trocken. Das Flächengewicht der trockenen Ausgangspatinaschicht beträgt etwa 450 mg/dm². Die Patinaschicht ist festhaftend. Ihre Farbe ist türkis-grün.

[0036] Im nächsten Verfahrensschritt wird die Patina-tafel in einer Lackieranlage im Durchlauf mit einer farblich variabel gestaltbaren Polymerdispersion beschichtet und anschließend sofort getrocknet.

[0037] Die farblich variabel gestaltbare Polymerdispersion, die als Versiegelung dient, besteht aus einer lösungsmittelfreien, wasserbasierten Polymerdispersion auf Acrylatbasis, die mit geeigneten Pigmenten eingefärbt wird. Der Feststoffanteil der verwendeten Polymerdispersion beträgt in diesem Ausführungsbeispiel 32%. Dieser Lösung wird etwa 10,0 Gew.-% einer anorganischen Pigmentdispersion auf Basis nicht-ionischer und anionischer Netzmittel beigemischt. In diesem Ausführungsbeispiel ist das verwendete Pigment ein grün chloriniertes Cu-Phthalocyanin. Der Pigmentanteil in der Pigmentdispersion beträgt 50%.

[0038] Die Durchlaufgeschwindigkeit durch die Lackieranlage beträgt im Ausführungsbeispiel 8 m/min. Die Temperatur des Kupferproduktes liegt bei Einlauf in die Lackieranlage bei Raumtemperatur, d.h. in einem Bereich von 18 bis 25 °C. Die Auftragsmenge in der Lackieranlage beträgt etwa 5,2 g/m² bei einem Feststoffanteil von 1,7 g/m² im getrockneten Zustand.

[0039] Direkt im Anschluss an den Lackiervorgang durchläuft das Kupferprodukt mit derselben Geschwindigkeit eine Infrarot-Trockenstation. Diese Trockenstation trocknet die aufgetragene Polymerdispersion und bringt die versiegelte und eingefärbte Kupfertafel auf eine Temperatur in einem Bereich von 60 bis 80 °C.

[0040] Abschließend werden die derart beschichteten Kupferprodukte warm verpackt und die Packstücke mit Folie weitestgehend luftdicht verschlossen.

5 Patentansprüche

1. Verfahren zum Patinieren von Produkten aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung, wobei das Produkt

- zur Erzeugung einer Patinaschicht mit wenigstens einer Patinierlösung in Kontakt gebracht wird, und wobei in einem optionalen nachfolgenden Bearbeitungsschritt wenigstens eine wässrige Polymerdispersion auf die so erzeugte Patinaschicht aufgetragen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wenigstens einen Patinierlösung und/oder der wenigstens einen wässrigen Polymerdispersion Pigmente zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Patinierlösung andere Pigmente als der Polymerdispersion zugegeben werden.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Pigmente in der Patinierlösung von der Konzentration der Pigmente in der Polymerdispersion abweicht.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die der Patinierlösung zugegebenen Pigmente nicht an der Patinabil-dung teilnehmen.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Polymerdispersion in oberflächennahe Bereiche der porösen Patina eindringt, anschließend getrocknet wird und mit der Patina einen wasserdampfdiffusionsdurchlässigen Verbund bildet.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Menge von 1 g/qm bis 15 g/qm der wässrigen Polymerdispersion auf die patinierte Oberfläche aufgetragen wird, mit einem Feststoffanteil von 0,34 g/m² bis 5,0 g/m² im getrockneten Zustand.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Menge von 1 g/qm bis 15 g/qm der wässrigen Polymerdispersion auf die patinierte Oberfläche aufgetragen wird, mit einem Feststoffanteil von 0,34 g/m² bis 5,0 g/m² im getrockneten Zustand.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Beimengung von Pigmenten zur wässrigen wässrige Polymerdispersion eine anorganische Pigmentdispersionen auf Basis nichtionischer und anionischer Netzmittel im Konzentrationsbereich zwischen 5 und 10 Gew.-% in wässrigem Lack auf Acrylatbasis verwendet wird.
 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine phenol-, alkyl-, ethoxylat- und formaldehydfreie Pigmentdispersion verwendet wird.
 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Pigmentdispersion mit einem Pigmentanteil von zwischen 50 und 70% verwendet wird.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pigmente ausgewählt werden aus folgender Gruppe umfassend: CoAL₂O₄, Co(AL,Cr)₂O₄, (Co,Ni,Zn)₂(Ti,Al)O₄, (Cr,Sb,Ti)O₂, (Ni,Sb,Ti)O₂, (Fe,Cr)O₃, Fe(Fe,Cr)₂O₄, Cu(Cr,Fe)₂O₄, Co(Cr,Fe)₂O₄, Cobalt Titanate Grün Spinell, Cu-Phthalocyanin Grün chloriniert.
 12. Produkt aus Kupfer oder eine Kupferlegierung mit einer Patinaschicht hergestellt nach dem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** Pigmente in die Patinaschicht eingelagert sind.
 13. Produkt nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge der in die Patinaschicht eingelagerten Pigmente in einem Bereich von 0,05 g/m² und 0,8 g/m² liegt, so dass die Patinaschicht frei bewitterbar ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 13 00 3071

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2005/011751 A1 (GREENBERG PERCY [US]) 20. Januar 2005 (2005-01-20) * Zusammenfassung * * Absätze [0002], [0008], [0009] * * Ansprüche 1,6,9,10,11 * -----	1,12	INV. B05D5/06 ADD. B05D3/02 B05D1/02
X	US 4 416 940 A (LOYE KENNETH [US] ET AL) 22. November 1983 (1983-11-22) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 15 * * Spalte 3, Zeilen 11-19,55-62 * * Spalte 4, Zeilen 6-22 * * Spalte 5, Zeile 34 - Spalte 6, Zeile 17 * * Spalte 7, Zeile 60 - Spalte 8, Zeile 27 * * Ansprüche 1-4,6,10,11,12,13 * -----	1-13	
A	WO 2012/013663 A2 (BASF SE [DE]; SCHMID RAIMUND [DE]; SCHMIDT ELLEN [DE]) 2. Februar 2012 (2012-02-02) * Seite 10, Zeile 8 - Seite 17, Zeile 10 * -----	11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B05D
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 11. November 2013	Prüfer Riederer, Florian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 13 00 3071

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-11-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005011751 A1	20-01-2005	US 2005011751 A1	20-01-2005
		US 2006165899 A1	27-07-2006
		US 2009297792 A1	03-12-2009
		WO 2005009629 A1	03-02-2005

US 4416940 A	22-11-1983	KEINE	

WO 2012013663 A2	02-02-2012	CN 103002993 A	27-03-2013
		EP 2598254 A2	05-06-2013
		WO 2012013663 A2	02-02-2012

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- DE 102006053192 A1 [0009]