

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2009

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| * Schreiben des Anmelders | 2009/A(Ch)/d/1-7 |
| * Dokument D1 | 2009/A(Ch)/d/8-9 |
| * Dokument D2 | 2009/A(Ch)/d/10-11 |

SCHREIBEN DES ANMELDERS

Ruftiler AB
12 Verdigrisgatan
Uppsala, Schweden

An
P. Agent
132 Strandsgatan
Stockholm, Schweden

Sehr geehrter Herr Agent,

ich bin technischer Direktor der Ruftiler AB, einer kleinen Firma, die sich auf hochwertige Bedachungsmaterialien spezialisiert hat. Wir erhielten vor Kurzem eine Anfrage von der Verwaltung der Kathedrale in Gamla, der wir ein Angebot für den Austausch mehrerer Tafeln des Kupferdachs der Kathedrale unterbreiten sollen. Die vorhandenen Tafeln befinden sich seit über hundert Jahren auf dem Dach, und einige von ihnen sind kürzlich durch einen Sturm beschädigt worden.

Kupferoberflächen, die den atmosphärischen Einflüssen in einer städtischen Umgebung ausgesetzt sind, verändern sich allmählich chemisch und bilden eine grüne Oberflächenschicht aus. Diese grüne Schicht wird als Patina bezeichnet und bildet sich typischerweise erst nach 10 oder mehr Jahren vollständig aus. Eine grüne Patina entwickelt sich nicht nur auf Kupferoberflächen, sondern auch auf Messing- und Bronzeoberflächen (Messing und Bronze sind Kupferlegierungen).

Das grüne Dach der Kathedrale von Gamla ist ein charakteristisches Merkmal dieses historischen Gebäudes. Die Verwaltung der Kathedrale war nicht bereit zu warten, bis sich die Patina auf natürlichem Wege ausbildet. Sie bestand darauf, dass die Austauschtafeln mit einer künstlichen Patina versehen sein müssen, die der grünen Färbung der vorhandenen Tafeln entspricht. Wir haben das veröffentlichte Standardverfahren (siehe Dokument D1) zur Erzeugung künstlicher Patina geprüft und für unbefriedigend befunden. Die bekannten Verfahren haben wir verbessert und beabsichtigen, das von uns entwickelte neue Verfahren zu vermarkten. Für diese Erfindung begehren wir ein europäisches Patent. Bitte reichen Sie umgehend eine Patentanmeldung ein, da wir das neue Verfahren der Verwaltung der Kathedrale von Gamla nächsten Dienstag in unseren Angebotsunterlagen darlegen müssen.

Das Verfahren umfasst die Reinigung einer Kupfertafel, das Inkontaktbringen der Tafel mit einer Patinierlösung und das anschließende Altern der behandelten Oberfläche unter kontrollierten Bedingungen. Die Lösung, die wir gewerblich nutzen möchten, ist eine wässrige Lösung enthaltend 100 g/l Sulfat-Ionen, 20 g/l Chlorid-Ionen, 5 g/l Kupfer-Ionen, 5 g/l Zink-Ionen, so viel Ammoniak, dass sich der pH-Wert zwischen 8 und 10 einstellt, Wasser und 1 g/l eines Benetzungsmittels.

Bei der Entwicklung des neuen Verfahrens haben wir uns zunächst mit der Beschaffenheit der natürlichen Patina befasst. Ein Team der Universität Stockholm hat vor Kurzem ein Paper veröffentlicht (Dokument D2), in dem es die Untersuchung der Patina einer Probe beschreibt, die von einer Dachtafel stammt, welche vom Dach der Kathedrale in Gamla entfernt wurde. Aus diesem Paper geht hervor, dass eine natürliche Patina eine Mischung aus einem basischen Kupfersulfat und einem basischen Kupferchlorid ist. Da wir die natürliche Patina so genau wie möglich nachbilden wollten, stand fest, dass wir eine Sulfat- und Chlorid-Ionen enthaltende Lösung benötigten. Die Lösung muss auch geeignet sein, die Kupfer-Ionen aus der Metalloberfläche herauszulösen. Diese Ionen werden benötigt, um mit den Sulfat- und Chlorid-Ionen zu reagieren. Die Lösung darf das Metall aber nicht zu stark angreifen. Diese Bedingungen sind dann erfüllt, wenn eine saure Lösung mit einem pH-Wert von 3 - 6 oder eine basische Lösung mit einem pH-Wert von 8 - 10 verwendet wird.

Das Verfahren umfasst zunächst die Reinigung der Metalloberfläche, die gewährleisten soll, dass die Metalloberfläche frei von Fett und Schmutz ist, bevor sie mit der Patinierlösung in Kontakt gebracht wird. Andernfalls neigt die erzeugte Patina dazu, stellenweise von der Oberfläche abzublattern. Die Reinigung erfolgt vorzugsweise durch Besprühen der Oberfläche mit einer handelsüblichen Reinigungsflüssigkeit auf Phosphatbasis. Die Oberfläche muss anschließend sorgfältig mit Wasser abgespült werden, um alle Spuren des Reinigers zu entfernen.

Die gereinigte und abgespülte Oberfläche wird dann mit der Patinierlösung behandelt. Dieser Vorgang wird vorzugsweise dadurch ausgeführt, dass die Metalloberfläche mit der Lösung besprüht wird. Die Lösung hat vorzugsweise eine Temperatur von 10 - 30 °C.

Danach muss die behandelte Metalloberfläche gealtert werden. Dies wird typischerweise dadurch erreicht, dass das Metall für 8 - 24 Stunden in einer Atmosphäre mit hoher relativer Feuchtigkeit erhitzt wird. Wird eine intensivere Farbe gewünscht, so kann das Verfahren bis zu dreimal wiederholt werden. Wenn das Verfahren richtig ausgeführt wird, kann eine Kupfer-, Messing- oder Bronzeoberfläche mit einer Patina versehen werden, deren Farbe jener der natürlichen Patina entspricht und die gut auf der Metalloberfläche haftet. Diese Eigenschaften sind wesentlich für eine erfolgreiche Vermarktung. Die Haftung der mit unserem neuen Verfahren erzeugten Patina ist so gut, dass wir die Dachtafeln patinieren können, bevor sie auf dem Dach befestigt werden.

Die Patinierlösung ist wässrig und muss mindestens 40 g/l Sulfat-Ionen und mindestens 1 g/l Chlorid-Ionen enthalten. Optionale Bestandteile umfassen Kupfer-Ionen, die das Verfahren beschleunigen, oder sowohl Kupfer- als auch Zink-Ionen, um die Haftung zu verbessern. Die Lösung kann, wie für jeden auf dem Gebiet Tätigen naheliegend ist, auch ein Benetzungsmittel enthalten, das den Kontakt der Lösung mit der Metalloberfläche verbessert. Wenn die Lösung sauer ist, muss sie auch Arsentrioxid enthalten. Dies gewährleistet, dass sich die gewünschte Farbe ausbildet. Bei basischen Lösungen wird der pH-Wert der Lösung vorzugsweise mit Ammoniak eingestellt, bei sauren Lösungen vorzugsweise mit Salz- oder Schwefelsäure.

Die Patinierlösungen enthalten vorzugsweise eine Konzentration von 60 - 120 g/l Sulfat-Ionen, 10 - 30 g/l Chlorid-Ionen, 2 - 10 g/l Kupfer-Ionen und 2 - 10 g/l Zink-Ionen.

Arsentrioxid wird in einer Konzentration von 5 - 15 g/l verwendet. Das eventuell eingesetzte Benetzungsmittel kann ein beliebiges im Handel erhältliches Benetzungsmittel sein. Die Konzentration des Benetzungsmittels liegt typischerweise bei 1 - 2 g/l.

Beispiele:

Beispiel 1

Es wurden zehn Liter der folgenden wässrigen Patinierlösungen hergestellt:

Lösung 1:

Sulfat-Ionen 100 g/l

Chlorid-Ionen 20 g/l

Kupfer-Ionen 5 g/l

Zink-Ionen 5 g/l

1 g/l Greenwet (ein handelsübliches Benetzungsmittel)

Der pH-Wert der Lösung wurde mit Ammoniak auf 9 eingestellt.

Lösung 2:

Sulfat-Ionen 100 g/l

Chlorid-Ionen 15 g/l

Kupfer-Ionen 5 g/l

Zink-Ionen 5 g/l

Arsentrioxid 10 g/l

Der pH-Wert der Lösung wurde mit Schwefelsäure auf 5 eingestellt.

Lösung 3:

Sulfat-Ionen 100 g/l

Chlorid-Ionen 20 g/l

Kupfer-Ionen 5 g/l

1 g/l Greenwet (ein handelsübliches Benetzungsmittel)

Der pH-Wert der Lösung wurde mit Ammoniak auf 9 eingestellt.

Beispiel 2

Es wurden Proben von Kupferdachtafeln mit einer Fläche von 10 cm² durch Sprühwaschen mit einer Reinigungslösung auf Phosphatbasis (Cuplimp) vorbereitet und sorgfältig mit Wasser abgespült. Danach wurden die Tafeln mit Lösung 1, Lösung 2 oder Lösung 3 besprüht und unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen gealtert. Die Tafeln wurden nach der Farbe begutachtet und auf einer Skala von 1 - 5 bewertet, wobei die höchste Zahl für die beste Wertung stand und mindestens ein Wert von 4 wesentlich war.

Die Haftung der Patina wurde beurteilt, indem eine 10 cm² große Tafel behandelt, die Tafel um 90° gebogen, Klebeband auf die Oberfläche aufgebracht, das Klebeband entfernt und anschließend die Fläche bewertet wurde, die noch mit Patina bedeckt war. Die Haftung wurde mit 1 - 10 bewertet. Für ein brauchbares Verfahren ist ein Haftungswert von mindestens 7 wesentlich.

Proben- Nummer	Lösung	Alterungszeit in Stunden	relative Feuchtig- keit %	Temperatur °C	Farbwert	Haftungs- wert
1	1	12	80	60	4	3
2	1	12	80	70	4	8
3	1	12	80	80	4	9
4	1	12	80	90	4	8
5	1	12	80	100	4	5
6	1	12	70	80	4	4
7	1	6	80	80	4	2
8	2	12	80	80	5	7
9	2	12	80	60	5	3
10	3	12	80	80	4	7
11	3	12	80	60	4	2

Die von uns erzielten Ergebnisse zeigen, dass sich mit jeder der Lösungen 1 - 3 sehr hochwertige Patinas auf Kupfertafeln erzeugen lassen.

Die Patinas auf den Tafeln der Proben 3, 8 und 10 wurden mittels Röntgenbeugung untersucht, um die Zusammensetzung der Patina bestimmen zu können. In den Proben 3 und 10 wurde basisches Kupfersulfat und basisches Kupferchlorid festgestellt, die bekanntermaßen in natürlicher Patina vorkommen. Die Patina der Probe 8 enthielt Kupferchlorid, Kupfersulfat und Kupferarsenat. Darüber hinaus war in den Patinas aller Proben eine weitere kristalline Phase vorhanden, die wir bisher noch nicht identifizieren konnten.

Beispiel 3

Es wurde geprüft, welches Verfahren zur Herstellung patinierter Dachtafeln in Originalgröße in unserer Fabrik zum Einsatz kommen sollte. Dabei wurde entschieden, Lösung 1 als Patinierlösung zu verwenden. Die Qualität der Patina, die mit Lösung 3 erhalten wird ist geringer. Lösung 2 ist hochgiftig, da sie Arsen enthält. Die Kosten für die Einhaltung der Sicherheitsvorschriften und die Abfallentsorgung, die bei der Verwendung einer arsenhaltigen Lösung entstehen, sind derzeit so hoch, dass die Verwendung einer solchen Lösung vom gewerblichen Standpunkt aus uninteressant ist.

Wir haben erfolgreich Dachtafeln vieler verschiedener Größen patiniert. Die Tafeln konnten zu einem Kupferdach montiert werden, ohne dass die Patina beschädigt wurde. Bitte bestätigen Sie uns baldmöglichst, dass Sie die Patentanmeldung eingereicht haben. Alle anfallenden Gebühren können von unserem Konto abgebucht werden. Dokumente D1 und D2 füge ich bei.

Mit freundlichen Grüßen

C. U. Shingle

DOKUMENT D1

Auf Kupfer-, Messing- und Bronzegegenständen wie Kupferdächern oder
Bronzestatuen, die über Jahre hinweg der Witterung ausgesetzt sind, bildet sich eine
5 grüne Patina aus. Dieser Überzug ist sehr attraktiv, und es wäre äußerst
wünschenswert, ihn nachzubilden.

In früheren Versuchen zur künstlichen Erzeugung dieses Überzugs wurde eine Farbe
erzielt, die der natürlichen Farbe der Patina nicht sehr nahe kommt.
10 Mit der Erfindung soll eine Lösung bereitgestellt werden, mit der sich eine Patina
erzeugen lässt, deren Farbe derjenigen einer natürlichen Patina sehr nahe kommt.

Die erfindungsgemäße Patinierlösung hat einen pH-Wert von 8 - 10 und ist eine
wässrige, Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid enthaltende Lösung. Die Lösung
15 muss mindestens 40 g/l Sulfat-Ionen und 1 g/l Chlorid-Ionen enthalten. Die Lösung
enthält auch Kupfersulfat und so viel Ammoniak, dass sich der pH auf den gewünschten
Wert einstellt.

Die Konzentrationen der Sulfat-, Chlorid- und Kupfer-Ionen in der Lösung liegen
20 vorzugsweise bei folgenden Werten:

Sulfat-Ionen: 50 - 120 g/l

Chlorid-Ionen: 2 - 21 g/l

Kupfer-Ionen: 2 - 15 g/l

25 Die Konzentration der Ammonium-Ionen hängt vom eingestellten pH-Wert ab und ist
nicht von Bedeutung. Vorzugsweise liegen keine Metall-Ionen außer Kupfer-Ionen in
einer höheren Konzentration als 1 g/l vor.

Die Metalloberfläche muss sauber sein, bevor sie behandelt wird, und wird
30 typischerweise durch Besprühen mit einer Reinigungslösung auf Phosphatbasis
abgewaschen. Anschließend wird die Oberfläche sorgfältig mit Wasser abgespült. Die
Oberfläche muss gut mit dem Spülwasser benetzt sein, andernfalls sollte die Reinigung
wiederholt werden.

Die gereinigte Oberfläche wird dann mit der Patinierlösung besprüht. Das Besprühen muss erfolgen, nachdem der Kupfer-, Bronze- oder Messinggegenstand an seinem endgültigen, der Witterung ausgesetzten Bestimmungsort montiert wurde, da die Patina in den ersten sechs Monaten nach der Behandlung nur sehr lose auf der

5 Metalloberfläche haftet. Anfangs ist keine Farbe erkennbar, doch bildet sich diese unter Witterungseinfluss gewöhnlich innerhalb von 24 Stunden aus. Die gewünschte farbige Patina entsteht nur bei geeigneten Witterungsverhältnissen. Welche Witterungsbedingungen genau für die Erzeugung einer Patina benötigt werden, steht nicht ganz fest. Es ist aber bekannt, dass es innerhalb der ersten sechs Stunden nach
10 der Behandlung nicht regnen sollte und dass sich eine relative Feuchtigkeit von über 80 % positiv auswirkt. Wenn sich zunächst keine Patina ausbildet, kann die Oberfläche weitere Male mit der Patinierlösung besprüht werden.

Beispiel

15

Ein neu aufgesetztes Kupferdach wurde sprühgereinigt, abgespült und dann mit folgender wässriger Lösung behandelt:

Sulfat-Ionen: 95 g/l

Chlorid-Ionen: 14 g/l

20 Kupfer-Ionen: 4,5 g/l

Der pH-Wert wurde mit Ammoniak auf 9,1 eingestellt.

Nach 8 Stunden hatte sich auf dem Dach eine grüne Patina ausgebildet, deren Farbe
25 sich nicht von der einer natürlichen Patina unterscheiden ließ.

Anspruch

1. Patinierlösung für Kupfer-, Bronze- oder Messingoberflächen mit einem pH-Wert
30 von 8 - 10 und enthaltend Wasser, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid und Kupfersulfat, wobei die Konzentration der Sulfat-Ionen mindestens 40 g/l und die Konzentration der Chlorid-Ionen mindestens 1 g/l beträgt.

DOKUMENT D2

Kupferpatina: Bildung und Struktur

5 Einleitung:

Wenn Kupferoberflächen lange Zeit der Atmosphäre ausgesetzt sind, bilden sie eine grüne Patina aus. Über die Zusammensetzung und den Mechanismus der Bildung dieser Schicht ist wenig bekannt. In der vorliegenden Studie sollen die in einer solchen
10 natürlichen Patina vorkommenden Bestandteile ermittelt und den in einer künstlichen Patina gebildeten Phasen gegenübergestellt werden.

Versuch:

15 Von der Kathedrale in Gamla (Schweden) wurden Proben von Kupferdachtafeln mit einer natürlichen Patina gewonnen. Die Tafeln waren seit 122 Jahren auf dem Dach. Es wurde eine Kupfertafel mit einer künstlichen Patina hergestellt, indem zunächst eine gereinigte und abgespülte Kupferoberfläche mit einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 5 besprüht wurde, die Sulfat-Ionen (100 g/l), Chlorid-Ionen (15 g/l), Kupfer-
20 Ionen (5 g/l), Zink-Ionen (5 g/l) und Arsentrioxid (10 g/l) enthielt. Die behandelte Tafel wurde getrocknet und 48 Stunden lang bei 50 °C in einem Ofen behandelt. Der Beschichtung auf jeder Tafel wurde ein Querschnitt entnommen und mittels Röntgenbeugung untersucht, um die vorliegenden Phasen zu ermitteln.

25 Ergebnisse und Erörterung:

1. Natürliche Patina

Im Querschnitt zeigt sich, dass die natürliche Patina aus zwei verschiedenen Schichten besteht, einer inneren Schicht aus Kupferoxid und einer äußeren Schicht, die im
30 Wesentlichen aus basischem Kupfersulfat und etwas basischem Kupferchlorid besteht. Die äußere Schicht ist für die grüne Farbe der Patina verantwortlich.

Die ermittelte Struktur stützt die von Allen et al. vertretene Theorie, wonach die Bildung einer Patina zunächst die Bildung von Kupfer(I)-oxid erfordert, das durch Regenwasser zu basischem Kupfersulfat und basischem Kupferchlorid oxidiert wird.

- 5 Es wurde auch die Chemie des Regenwassers in Gamla untersucht. Die Zusammensetzung des Regenwassers (Durchschnitt aus zehn Proben) umfasste 0,015 g/l Sulfat-Ionen, 0,002 g/l Chlorid-Ionen, 0,007 g/l Ammonium-Ionen, 0,003 g/l Nitrat-Ionen, 0,002 g/l Natrium-Ionen, 0,001 g/l Kalzium-Ionen und 0,002 g/l Magnesium-Ionen. Sulfat-Ionen liegen damit in einer wesentlich höheren Konzentration vor als
- 10 Chlorid-Ionen. Dies wird als Grund dafür angenommen, dass das basische Kupfersulfat in der Patina in Gamla gegenüber dem basischen Kupferchlorid die vorherrschende Phase ist.

2. Künstliche Patina

- 15 Die künstliche Patina hat eine andere Struktur. Sie besteht aus einer einzigen grünen Schicht. Die Röntgenbeugung ergab, dass die Schicht Kupferchlorid, Kupfersulfat und Kupferarsenat enthielt. Man geht davon aus, dass das Kupferarsenat wesentlich zur Farbe der Schicht beiträgt, da es bekanntermaßen ein grünes Pigment ist. Die künstliche Patina wird demnach anders erzeugt als die natürliche Patina.