
Prüfungsarbeit eines Kandidaten

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Patinierlösungen zum Erzeugen einer künstlichen Patina auf Kupfer-, Bronze- und Messingoberflächen, deren Verwendung zur Erzeugung einer künstlichen Patina, sowie auf Verfahren zur Erzeugung einer künstlichen Patina auf Kupfer-, Bronze- oder Messingoberflächen.

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).

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.

Im Rahmen dieser Untersuchungen 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 (15g/l), Kupfer-Ionen (5g/l), Zink-Ionen (5g/l) und Arsentrioxid (10g/l) enthielt. Die behandelte Tafel wurde getrocknet und 48 Stunden lang bei 50 °C in einem Ofen behandelt. Der Beschichtung auf jeder Tafel wurde eine Probe entnommen und mittels Röntgenbeugung untersucht, um die vorliegenden Phasen zu ermitteln.

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

Im Gegensatz zu der natürlichen Patina hat die künstliche Patina, die mit der Patinierlösung und dem Patiniervorgang der D2 hergestellt wurde, 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.

Im Stand der Technik sind weitere Patinierungsverfahren bekannt.

So offenbart D1 eine *Patinierlösung für Kupfer-, Bronze- oder Messingoberflächen mit einem pH-Wert 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 1g/l beträgt*, sowie ein Verfahren zur Erzeugung einer Patina unter Verwendung dieser Lösung. Gemäß diesem Verfahren wird eine gereinigte Oberfläche mit der Patinierlösung besprüht, nachdem der Kupfer-, Bronze- oder Messinggegenstand an seinem endgültigen, der Witterung ausgesetzten Bestimmungsort montiert wurde, da die Patina in den ersten 6 Monaten nach der Behandlung nur sehr lose auf der Metalloberfläche haftet. Darüber hinaus ist die Entstehung der Patina stark witterungsabhängig. Welche Witterungsbedingungen notwendig sind, ist nicht bekannt. Es ist aber bekannt, dass es innerhalb der ersten 6 Stunden nach der Behandlung nicht regnen sollte und dass sich eine relative Feuchtigkeit von über 80% positiv auswirkt.

Diese Abhängigkeit von der Witterung ist nachteilig. Darüber hinaus weist die gemäß den bekannten Verfahren erzeugte Patina keine ausreichende Haftung auf der Oberfläche auf und muss daher vor Ort in montiertem Zustand des Gegenstands durchgeführt werden.

Die Erfinder haben die bekannten Verfahren verbessert und ein Verfahren zur Erzeugung einer künstlichen Patina auf Kupfer-, Bronze- oder Messingoberflächen entwickelt, dass die bekannten Nachteile überwindet.

Die vorliegende Erfindung richtet sich daher in einem ersten Aspekt auf ein Verfahren gemäß Anspruch 10. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 11-23 genannt.

Das Verfahren basiert auf der Entdeckung der Erfinder, dass sich durch das Altern der mit der Patinierlösung behandelten Oberfläche unter kontrollierten Bedingungen, 8-24 h bei einer Temperatur von 70° - 90 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 80% die Haftungseigenschaften der Patina wesentlich verbessern lassen.

Darüber hinaus umfasst das Verfahren *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 abzublätern. 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 einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 80% auf 70 – 90 °C 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 Bronzefläche 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 die Dachtafeln patiniert werden können, bevor sie auf dem Dach befestigt werden.

Die Patinierlösung, die in dem Verfahren verwendet wird, 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 Arsensäure 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 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.

Die Erfinder haben ferner herausgefunden, dass die Qualität der Patina am höchsten ist, wenn eine Patinierlösung verwendet wird, die die in Anspruch 1 genannten Merkmale aufweist.

Die Erfindung betrifft daher in einem weiteren Aspekt die Patinierlösung nach Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Ansprüchen 2 – 7 enthalten.

Die Patinierlösungen der Erfindung 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. ~~Arsensäure 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.

In einer Ausführungsform enthält die wässrige Patinierlösung, ~~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.

In einem weiteren Aspekt richtet sich die Erfindung auf die Verwendung gemäß Anspruch 8.

In noch einem weiteren Aspekt richtet sich die Erfindung auf Dachtafeln nach Anspruch 24 bzw. einer patinierten Oberfläche nach Anspruch 25.

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 A 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 interessant ist.~~

Wir haben erfolgreich Dachtafeln vieler verschiedener Größen patiniert. Die Tafeln konnten zu einem Kupferdach montiert werden, ohne dass die Patina beschädigt wurde.

Patentansprüche

1. Patinierlösung für Kupfer-, Bronze- oder Messingoberflächen mit einem pH-Wert von 8 – 10 und enthaltend Wasser, Sulfat-Ionen, Chlorid-Ionen, Kupfer-Ionen und Zink-Ionen, wobei die Konzentration der Sulfat-Ionen mindestens 40 g/l und die Konzentration der Chlorid-Ionen mindestens 1 g/l beträgt.
2. Patinierlösung nach Anspruch 1 ferner enthaltend ein Benetzungsmittel.
3. Patinierlösung nach Anspruch 2, wobei die Konzentration des Benetzungsmittels 1 – 2 g/l beträgt.
4. Patinierlösung nach einem der Ansprüche 1 – 3, ferner enthaltend Ammoniak in einer Menge, dass sich der pH-Wert auf 8 – 10 einstellt.
5. Patinierlösung nach einem der Ansprüche 1 – 4, enthaltend
 - (a) 60 – 120 g/l Sulfat-Ionen,
 - (b) 10 – 30 g/l Chlorid-Ionen,
 - (c) 2 – 10 g/l Kupfer-Ionen und
 - (d) 2 – 10 g/l Zink-Ionen.
6. Patinierlösung nach einem der Ansprüche 1 – 5, enthaltend
 - (a) 100 g/l Sulfat-Ionen,
 - (b) 20 g/l Chlorid-Ionen,
 - (c) 5 g/l Kupfer-Ionen,
 - (d) 5 g/l Zink-Ionen,
 - (e) Ammoniak in einer Menge, dass der pH-Wert der Lösung 8 – 10 beträgt,
 - (f) Wasser, und
 - (g) 1g/l eines Benetzungsmittels.
7. Patinierlösung nach Anspruch 6, wobei der pH-Wert 9 beträgt.
8. Verwendung einer Patinierlösung nach einem der Ansprüche 1 – 7 zur Erzeugung einer künstlichen Patina auf einer Kupfer-, Bronze-oder Messingoberfläche.
9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei es sich bei der Kupfer-, Bronze- oder Messingoberfläche um die Oberfläche einer Dachtafel handelt.
10. Verfahren zur Erzeugung einer künstlichen Patina auf Kupfer-, Bronze- oder Messingoberflächen umfassend die Schritte:
 - (a) Reinigung der Kupfer-, Bronze- oder Messingoberfläche,
 - (b) Inkontaktbringen der gereinigten Oberfläche mit einer wässrigen Patinierlösung mit einem pH-Wert von 3 – 6 oder 8 - 10 und enthaltend mindestens 40 g/l Sulfat-Ionen und mindestens 1 g/l Chlorid-Ionen sowie wenn der pH-Wert der Lösung 3 – 6 beträgt Arsentrioxid,
 - (c) Altern der behandelten Oberfläche durch das Erhitzen auf 70 °C – 90 °C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 80% für 8 – 24

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Verfahren bis zu dreimal wiederholt wird, um eine intensivere Farbe zu erhalten.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 11, wobei Schritt (b) durch Besprühen der Oberfläche mit der Patinierlösung ausgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 12, wobei die Patinierlösung eine Temperatur von 10 – 30 °C hat.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 13, wobei die Reinigung in Schritt (a) durch Besprühen der Oberfläche mit einer Reinigungsflüssigkeit auf Phosphatbasis und anschließendes Abspülen der Oberfläche mit Wasser erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 14, wobei die Patinierlösung mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 8 – 10 oder mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3 – 6 eingestellt ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 15, wobei die Patinierlösung Kupfer-Ionen und optional Zink-Ionen enthält.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 16, wobei die Patinierlösung ein Benetzungsmittel enthält.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 17, wobei die Patinierlösung eine Patinierlösung nach einem der Ansprüche 1 – 7 ist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 18, wobei die Temperatur in Schritt (c) 80 °C beträgt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 19, wobei die relative Luftfeuchtigkeit in Schritt (c) 80% beträgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 20, wobei das Altern in Schritt (c) für 12 h erfolgt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 21, wobei die Oberfläche die Oberfläche einer Dachtafel ist.
23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei das Verfahren vor Befestigung der Dachtafel auf einem Dach durchgeführt wird.
24. Dachtafel mit einer künstlichen Patina, erzeugt durch das Verfahren nach Anspruch 22 oder 23.
25. Patinierte Kupfer-, Bronze- oder Messingoberfläche erhalten durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 – 23.
26. Verfahren nach Anspruch 10, wobei Arsentrioxid in einer Konzentration von 5 – 15 g/l verwendet wird.