

---

## Épreuve d'un candidat

La présente invention est relative à un procédé pour former une patine artificielle à la surface du cuivre, du laiton et du bronze, en particulier sur des plaques métalliques destinées à former des toits pour des monuments historiques où l'aspect patiné de ces toits revêt une grande importance.

La patine naturelle se forme très lentement. Certains procédés connus permettent de former une patine artificielle.

D1 divulgue ainsi un procédé de formation de patine sur des objets en cuivre, bronze ou laiton comprenant le nettoyage et le rinçage à l'eau des surfaces, et leur traitement par une solution aqueuse comprenant au moins 40 g/l d'ions sulfate, et au moins 1g/l d'ions chlorure, du sulfate de cuivre et de préférence aucun autre ion métallique sauf le cuivre, à une concentration de plus de 1g/l. Le PH de la solution est entre 8 et 10.

Dans le procédé selon D1 appliqué à des panneaux pour toiture, ce traitement par la solution aqueuse doit être effectué après leur mise en place définitive, car la patine est très peu adhérente au métal pendant 6 mois. Le développement de la couleur se fait normalement en 24 heures, par exposition aux conditions atmosphériques.

Ce procédé présente, d'une part, l'inconvénient de devoir traiter les panneaux sur les toits, et un inconvénient du à la formation aléatoire de la patine, dépendant des conditions atmosphériques.

Le document D2 décrit un procédé de formation de patine sur une surface en cuivre où on nettoie et rince la surface avant de l'asperger avec une solution aqueuse ayant un PH de 5 et contenant des ions sulfate (100 g/l), des ions chlorure (15 g/l) des ions cuivre (5 g/l) des ions zinc (5g/l) et du trioxyde d'arsenic. Les panneaux ainsi traités sont soumis à un traitement thermique dans un four à 50 °C pendant 48 heures.

Ce procédé présente toutefois l'inconvénient de nécessiter du trioxyde d'arsenic, qui est toxique.

La présente invention a pour objet un procédé qui permet de former une patine artificielle adhérente, et de couleur la plus proche possible de la patine naturelle, si possible en mettant en œuvre des solutions de patinage non toxiques.

La présente invention a pour objet un procédé de traitement de surfaces en bronze, cuivre ou laiton tel que défini dans la revendication 1.

La présence, dans la solution de patinage, d'ions sulfate et d'ions chlorure, et plus particulièrement d'ions sulfate en concentration plus importante que les chlorures, conduit à une patine aussi proche que possible de la patine naturelle, ainsi que le montre D2, qui a analysé les compositions d'eau de pluie à Gamla. Ceci est démontré par les exemples 1 à 11, qui obtiennent tous une note de couleur d'au moins 4.

Les conditions opératoires de température, de temps de chauffage et d'humidité relative garantissent également une très bonne adhérence de la patine au métal : on obtient, ainsi que le montrent les exemples 2, 3, 4, 8 et 10, des patines particulièrement adhérentes. Les exemples 1, 5, 6, 7, 9 et 11, réalisés avec un vieillissement hors de ces conditions, obtiennent une note en adhérence inférieure à 7. Ainsi, le procédé peut être mis en œuvre sur les panneaux avant leur installation.

La présente invention a également pour objet une solution de patinage pouvant être mise en œuvre dans le procédé selon l'invention. Elle contient au moins 40 g/l d'ions sulfate, et au moins 1 g/l d'ions chlorure, ainsi que des ions cuivre et zinc.

Les ions cuivre accélèrent le procédé, et la combinaison cuivre et zinc renforce l'adhérence de la patine sur les surfaces. Son PH est compris entre 8 et 10, et elle ne contient pas de trioxyde d'arsenic toxique.

La présente invention est également relative à l'utilisation de telles solutions pour le patinage de surfaces en cuivre, en laiton ou en bronze.

Enfin, la présente invention est relative à des surfaces de cuivre, laiton ou bronze recouvertes de patines, notamment des panneaux pour toiture, susceptibles d'être obtenus par leur traitement selon un procédé selon l'invention.

En effet, des essais réalisés sur des patines obtenues selon l'invention ont révélé la présence d'une phase cristalline supplémentaire que nous n'avons pas été en mesure d'identifier dans tous les échantillons que nous avons traité. Le procédé selon l'invention permet donc d'obtenir, par traitement de surfaces de cuivre, bronze ou laiton, une patine qui est nouvelle en elle-même. Cette patine possède une très bonne couleur et une très bonne adhérence au substrat métallique.

## Revendications

1. Procédé de traitement de surfaces en cuivre, bronze ou laiton comprenant les étapes de :

(1) nettoyage et rinçage à l'eau de la surface à traiter,

(2) mise en contact de la surface nettoyée et rincée avec une solution aqueuse comprenant :

- au moins 40 g/l d'ions sulfate
- au moins 1 g/l d'ions chlorure
- et ayant un PH compris entre 3 et 6 ou entre 8 et 10, avec la condition que si le PH est compris entre 3 et 6, ladite solution contient également du trioxyde d'arsenic,

(3) vieillissement sous conditions contrôlées comprenant les étapes de chauffage du métal pendant au moins 12 heures dans une atmosphère à humidité relative d'au moins 80 %, à une température comprise entre 70 et 90 °C.

2. Procédé de traitement selon la revendication 1 où la solution mise en œuvre dans l'étape (2) contient des ions cuivre, en combinaison éventuelle avec des ions zinc.

3. Procédé selon les revendications 1 à 2 où le PH de la solution mise en œuvre dans l'étape (2) est compris entre 8 et 10.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3 où l'enchaînement des étapes (1), (2) et (3) peut être répété jusqu'à 3 fois.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4 où le nettoyage de la surface se fait avec un liquide de nettoyage à base de phosphate.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5 où la mise en contact avec la solution aqueuse dans l'étape (2) se fait par aspersion de la surface métallique avec la solution, dont la température est préférentiellement comprise entre 10 et 30 °C.

7. Solution aqueuse comprenant :

- au moins 40 g/l d'ions sulfate
  - au moins 1 g/l d'ions chlorure
  - des ions cuivre et des ions zinc
- et ayant un PH compris entre 8 et 10.

7'. Solution selon la revendication 7 exempte de trioxyde d'arsenic.

8. Solution selon les revendications 7 à 7' comprenant en outre un agent mouillant, préférentiellement à une concentration de 1 à 2 g/l.

9. Solution selon les revendications 7 à 8 comprenant :

- de 60 à 120 g/l d'ions sulfate
- de 10 à 30 g/l d'ions chlorure
- de 2 à 10 g/l d'ions cuivre
- de 2 à 10 g/l d'ions zinc.

10. Solution selon les revendications 7 à 9 où le PH est ajusté avec de l'ammoniaque.

11. Utilisation d'une solution selon les revendications 7 à 10 pour patiner les surfaces en cuivre, en laiton ou en bronze.

12. Surface de cuivre, de bronze ou de laiton recouverte de patine, susceptible d'être obtenue par traitement par le procédé selon les revendications 1 à 6 de traitement de surfaces de cuivre, laiton ou bronze.

13. Panneaux de cuivre pour toitures recouverts de patine, susceptibles d'être obtenus par traitement par le procédé selon les revendications 1 à 6 de panneaux de cuivre, laiton ou bronze.

14. Patine susceptible d'être obtenue par le traitement de surfaces de cuivre, de bronze ou de laiton selon les revendications 1 à 6.