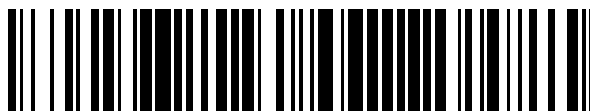


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 817**

51 Int. Cl.:
C23C 22/63 (2006.01)
C23C 22/68 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04797943 .0**
96 Fecha de presentación: **17.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1685273**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2006**

54 Título: **MÉTODO PARA CUBRIR COBRE CON PÁTINA.**

30 Prioridad:
17.11.2003 DE 10354527

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
KME GERMANY AG & CO. KG
KLOSTERSTRASSE 29
49074 OSNABRÜCK, DE

72 Inventor/es:
LEUCHTE, Jürgen

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 374 817 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para cubrir cobre con pátina

La invención se refiere a un procedimiento para la generación de una pátina sobre objetos de cobre o aleaciones de cobre.

5 Se sabe, en general, que sobre la superficie de piezas de cobre se forma una capa verdosa que posee, entre otras cosas, una función de protección, cuando esta capa está expuesta a la intemperie durante mucho tiempo. Esta capa se designa como pátina de cobre. En nuestras latitudes dura normalmente entre diez y quince años hasta que una superficie de cobre está recubierta totalmente con la capa verde. Con objeto de reducir este periodo de tiempo largo han sido desarrollados diferentes procedimientos en el pasado, con el objetivo de imitar una pátina natural sobre superficies de cobre o, en cambio, generarla de forma favorable.

10 Así, por ejemplo, el documento US-3.497.401-A publica un procedimiento y una solución de reacción para la fabricación de una pátina. En este caso, a temperatura ambiente, se sumerge una pieza de cobre en una solución acuosa ácida con porciones de clorato potásico y sulfato de cobre. También el documento US-5.160.381-A describe la generación de una pátina sobre un objeto de cobre. En el procedimiento de varias fases descrito allí, la pieza de cobre sobre la que debe aplicarse la capa de pátina es tratada, después de la limpieza, con una solución acuosa, que contiene iones de cobre, de sodio, de acetato, de cloro, de sulfato de H^+ y de OH^- . Después de la limpieza y secado cuidadosos, se trata la pieza de cobre en una segunda etapa de trabajo con una solución acuosa de carbonato de cobre, de cloruro de amonio, de acetato de cobre, de trióxido de arsénico, de nitrato de cobre y de ácido clorhídrico. También el documento EP 0 943 701 A1 se ocupa de la generación de una pátina, de nuevo a través de tratamiento de un objeto de cobre con una solución salina acuosa de cobre. Este procedimiento es especialmente adecuado para superficies de cobre pre-oxidadas.

15 Los documentos EP 0 492 466 y GB 697294 se refieren de la misma manera a procedimientos para la generación de una pátina artificial. De acuerdo con ello, sobre la superficie de un objeto de cobre o de una aleación de cobre se aplica una solución acuosa de sales de cobre. Los objetos tratados de esta manera son almacenados a continuación en temperatura y humedad del aire definidas.

20 El documento JP 08120460 publica un procedimiento similar con una solución de pátina que contiene cinc.

De acuerdo con el documento JP 09067681, para la generación de una pátina artificial, se conduce un objeto de cobre o de una aleación de cobre a través de una solución salina de cobre oxidante. El objeto tratado de esta manera se humedece a continuación y es tratado posteriormente con un agente oxidante en forma de gas.

30 No obstante, los procedimientos conocidos presentan una serie de inconvenientes. Así, por ejemplo, durante la fabricación de algunas soluciones de pátina conocidas se utilizan componentes tóxicos y nocivos para la salud, como por ejemplo el trióxido de arsénico mencionado al principio. Por razones de protección del medio ambiente así como por razones sanitarias es deseable evitar el empleo de tales ingredientes. Otros procedimientos presentan limitaciones en la aplicabilidad. Así, por ejemplo, muchos procedimientos son, en general, menos adecuados para la aplicación de la capa de pátina sobre superficies de cobre no tratadas, puesto que requieren una oxidación previa de las piezas de cobre a cubrir con pátina.

35 También con respecto a las propiedades cualitativas, tanto desde aspectos ópticos como también desde aspectos mecánicos, se pueden reconocer deficiencias en muchas capas de pátina generadas artificialmente. Con frecuencia, poseen propiedades adhesivas insuficientes, es decir, que la capa de protección artificial revienta ya en caso de carga mecánica ligera.

40 De acuerdo con ello, la invención tiene el cometido de preparar un procedimiento, que evita los inconvenientes del estado de la técnica y en este caso soluciona el mayor número posible de los problemas descritos.

Este cometido se soluciona por medio del procedimiento con las características de la reivindicación 1. Las formas de realización preferidas de este procedimiento se describen en las reivindicaciones dependientes.

45 De acuerdo con el procedimiento según la invención objetos de cobre o de una aleación de cobre son tratados con una solución de pátina con preferencia acuosa, que contiene iones de cobre y a continuación son sometidos a un llamado proceso de maduración.

50 El proceso de maduración contiene etapas de maduración individuales, que comprenden una selección de humedades del aire y de temperaturas. El ajuste y el control de los dos parámetros temperatura y humedad del aire se puede realizar bien especialmente en una cámara de climatización prevista para ello.

El proceso de maduración contiene las siguientes etapas de maduración. Después del tratamiento del objeto con la solución de pátina, en particular después de la aplicación de la solución de pátina sobre el objeto a cubrir con pátina, sigue una permanencia en reposo del objeto a una primera temperatura de reposo y a una primera humedad del aire

- de reposo durante un primer periodo de tiempo de reposo. A continuación se realiza una humidificación con agua del objeto, al menos una vez, a una temperatura de humidificación y a una humedad del aire de humidificación durante un periodo de tiempo de humidificación, después de lo cual sigue de nuevo una permanencia en reposo a una segunda temperatura de reposo y a una segunda humedad del aire de reposo durante un segundo periodo de tiempo de reposo.
- 5
- Durante la primera permanencia en reposo, la temperatura especialmente en la cámara de climatización está entre 20 °C y 70 °C, en particular entre 25 °C y 55 °C (primera temperatura de reposo). La humedad del aire está en el intervalo entre 30 % y 90 %, en particular entre 40 % y 50 % (primera humedad del aire de reposo). Estos intervalos preferidos para la temperatura y la humedad del aire, indicados para la primera fase de reposo, corresponden también a los intervalos preferidos para la segunda temperatura de reposo y la segunda humedad del aire de reposo.
- 10
- Durante el proceso de humidificación, la temperatura en la cámara de climatización está entre 20 °C y 70 °, en particular entre 25 °C y 55 °C. La humedad del aire se mantiene durante el proceso de humidificación en el intervalo entre 30 % y 95 %, en particular en el intervalo entre 65 % y 80 %. Habitualmente la humidificación se realiza a través de una pulverización del objeto tratado con agua. Este proceso se repite con preferencia de cuatro a cinco veces en un intervalo de tiempo de 90 minutos a 2 horas.
- 15
- La primera duración de reposo alcanza hasta una semana, pero se prefiere un periodo de tiempo de dos a tres días. Lo mismo se aplica para la segunda duración de reposo. La duración de la humidificación no es mayor que un día, pero con preferencia está entre 5 horas y 10 horas.
- 20
- Como ya se ha mencionado, en la solución de pátina empleada se trata de una solución que contiene iones de cobre, cuya composición preferida se tratará más adelante. Además, debe subrayarse que es especialmente preferido que el objeto a cubrir con pátina sea limpiado antes de la aplicación de la solución de pátina y/o su superficie sea raspada. Los restos de grasa o de aceite eventualmente presentes o bien otras contaminaciones sobre las superficies influyen negativamente sobre la pátina resultante. Esto se soluciona especialmente a través de desengrase químico y/o chorreado de la superficie o cubrir con pátina con bolas de cristal rotas. De manera alternativa, se puede emplear, por ejemplo, también una afiladora de excéntrica o una afiladora de cinta.
- 25
- El objeto a cubrir con pátina es sometido, dado el caso de un tratamiento previo opcional descrito, al proceso de maduración, con preferencia es transferido a la cámara de climatización ya mencionada. No es forzoso, pero es preferido que la aplicación de la solución de pátina se realice en la cámara.
- 30
- La solución de pátina se aplica con preferencia en forma finamente distribuidas, de manera especialmente preferida es pulverizada. La temperatura (con preferencia en la cámara de climatización) está en este caso con preferencia entre 30 °C y 70 °C, en particular está entre 40 °C y 55 °C. Normalmente, la aplicación de la solución de pátina se lleva a cabo en al menos dos, con preferencia en cuatro a cinco etapas de tratamiento, en particular a intervalos de aproximadamente 1 hora.
- 35
- De manera sorprendente se ha constatado que en oposición a los procedimientos clásicos para la aplicación de pátina sobre piezas de cobre, que están constituidas esencialmente por un tratamiento una o varias veces con una solución salina de cobre acuosa y un secado al aire siguiente, el empleo de un proceso de maduración, en particular en una cámara de climatización, ofrece grandes ventajas especialmente en lo que se refiere a la óptica y a la calidad de la pátina fabricada. La pátina artificial resultante ofrece una impresión de color uniforme e intensiva.
- 40
- Opcionalmente, se puede realizar todavía un tratamiento siguiente de la superficie recién cubierta con pátina. Es posible aclarar u oscurecer la superficie. En caso conveniente, se puede sellar también la superficie, puesto que la pátina no sellada puede reaccionar posteriormente en determinadas circunstancias bajo influencias naturales de la intemperie.
- 45
- El procedimiento descrito está previsto para la cobertura con pátina de material de panel, de cinta o de ripia de cobre. No obstante, en principio, se puede aplicar sobre todas las piezas moldeadas u objetos de cobre o de aleaciones de cobre. También se pueden realizar coberturas parciales con pátina de piezas moldeadas como por ejemplo canelones de tejado. Así, por ejemplo, en el caso de canalones de tejado se puede cubrir fuertemente con pátina la zona del cordón, mientras que el lado exterior de la circulación del agua solamente se oxida. De esta manera, se consigue la impresión óptica de que la pieza de cobre ha estado expuesta durante años y decenios a influencias atmosféricas. Tales efectos se emplean con frecuencia en la configuración óptica de edificios nuevos, pero en particular en la restauración o reparación de monumentos más antiguos conservados, para obtener la impresión histórica general.
- 50
- Como otras características, la pátina producida de acuerdo con el procedimiento de la invención posee una resistencia buena frente a carga mecánica y propiedades adhesivas excelentes.
- 55
- Estas propiedades positivas se pueden atribuir también a la solución de pátina empleada con preferencia, que es

5 igualmente objeto de esta invención. Está constituida por una solución acuosa, en la que está contenida una sal de cobre, con preferencia nitrato de cobre, en una proporción de hasta 20 % en peso, en particular en una proporción de 3 % en peso a 5 % en peso. Adicionalmente, en la solución está contenida adicionalmente una sal de cinc, en particular cloruro de cinc, con preferencia en una proporción de 0,1 % en peso a 5 % en peso, en particular en una proporción de 0,2 % en peso a 1 % en peso. Por lo demás, la solución puede contener diversos aditivos de cloruro y de carbonato, entre ellos especialmente cloruro de sodio, cloruro de amonio, cloruro de calcio y carbonato de amonio. El valor pH de la solución de pátina está con preferencia en la zona básica, en particular en la zona ligeramente básica en pH 7 – 10.

10 Entre los componentes contenidos en la solución de pátina de acuerdo con la invención, hay que resaltar especialmente la proporción de sal de cinc. De manera más sorprendente se ha constatado que la adición de sal de cinc repercute positivamente sobre las propiedades adhesivas de la pátina resultante. Además, tal adición provoca una aclaración óptica tirando a verde. La pátina presenta normalmente un espesor de capa de 0,02 mm a 0,06 mm, en particular de 0,03 mm a 0,05 mm.

15 Otras características de la invención se deducen a partir de los ejemplos siguientes en combinación con las reivindicaciones dependientes. En este caso, las características y propiedades representadas se pueden realizar por sí solas o agrupadas en combinación entre sí.

Ejemplo

Para la preparación de la solución de pátina se disolvieron en un litro de agua los siguientes componentes:

- 40 g de nitrato de cobre-(II)
- 20 - 3 g de cloruro de cinc
- 8 g de cloruro de calcio
- 2 g de cloruro potásico
- 20 g de cloruro de amonio

25 La cámara de climatización tenía un área de aproximadamente 3 x 2,5 m. Una chapa de cobre, cuya superficie fue rectificadora a fondo con una afiladora de excéntrica y que estaba libre de grasa y de otras contaminaciones, se colocó en la cámara de climatización. La temperatura en la cámara de climatización se ajustó a 50 °C. A esta temperatura, se pulverizó la solución de pátina cuatro veces a un intervalo respectivo de una hora sobre la superficie de la pieza de cobre. Durante la primera duración de reposo siguiente ahora se mantuvo la temperatura en 45 °C

30 aproximadamente. La humedad del aire se reguló a 45 % aproximadamente. Después de tres días en permanencia en reposo siguió una humidificación varias veces de la pieza de cobre tratada. En total, se pulverizó cinco veces a un intervalo respectivo de 90 minutos con agua. La humedad del aire en la cámara de climatización era en este intervalo de tiempo 75 % aproximadamente, la temperatura era aproximadamente 50 °C durante el tratamiento con solución de pátina. A continuación se redujeron los parámetros humedad del aire y temperatura de nuevo a 45 % y

35 45 °C, respectivamente y se dejó reposar la chapa de cobre de nuevo durante 3 días. De esta manera se terminó la aplicación de la capa de pátina. La chapa de cobre estaba revestida de manera absolutamente uniforme por la capa de protección artificial.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para aplicar una capa de pátina sobre objetos de cobre o de una aleación de cobre con una solución de pátina que contiene iones de cobre, en el que el objeto es tratado con una solución de pátina y el objeto tratado de esta manera es sometido a un llamado proceso de maduración, caracterizado porque el proceso de maduración contiene las siguientes etapas de maduración:
- dejar en reposo el objeto tratado a una temperatura de reposo entre 20 °C y 70 °C y a una humedad del aire de reposo entre 30 % y 90 % durante una primera duración de reposo de hasta una semana,
 - humedecer con agua al menos una vez el objeto tratado a una temperatura de humidificación entre 20 °C y 70 °C y a una humedad del aire de humidificación en el intervalo de 30 % a 95 % durante un periodo de humidificación de hasta un día, y
 - dejar en reposo el objeto tratado a una temperatura de reposo entre 20 °C y 70 °C y a una humedad del aire de reposo entre 30 % y 90 % durante una segunda duración de reposo de hasta una semana,
- y porque la solución de pátina contiene al menos una sal de cinc.
- 15 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque durante el proceso de maduración se controlan la temperatura y la humedad del aire en una cámara de climatización.
- 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las temperaturas de reposo están entre 25 °C y 55 °C y las humedades del aire de reposo están entre 40 % y 50 %.
- 20 4.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de humidificación con agua está entre 25 °C y 55 °C y la humedad del aire de humidificación está en el intervalo entre 65 % y 80 %.
- 5.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera y la segunda duración de reposo es, respectivamente, de 2 a 3 días.
- 25 6.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la duración de la humidificación es de 5 a 10 días.
- 7.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de pátina contiene al menos 1 sal de cobre, con preferencia nitrato de cobre, en una proporción de 1,5 % en peso a 20 % en peso, en particular en una proporción de 3 % en peso a 5 % en peso.
- 8.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de pátina contiene cloruro de cinc.
- 30 9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de pátina contiene la sal de cinc en una proporción de 0,1 % en peso a 5 % en peso, en particular en una proporción de 0,2 % en peso a 1 % en peso.
- 35 10.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la solución de pátina están contenidas sales de cloruro y sales de carbonato, en particular cloruro sódico, cloruro de amonio, cloruro de calcio y/o carbonato de amonio.
- 11.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes del tratamiento del objeto se realiza al menos un tratamiento previo de la superficie, que está seleccionado del grupo de limpieza y rugosidad de la superficie.
- 40 12.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque en la limpieza se trata de un desengrase, en particular de un desengrase químico.
- 13.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque en el raspado se trata de un afilado o de un tratamiento con chorro, en particular de un chorreado con vidrio y arena.
- 14.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de pátina se aplica en forma finamente distribuida, en particular se pulveriza.
- 45 15.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el tratamiento del objeto con la solución de pátina se selecciona una temperatura de tratamiento en el intervalo de 30 °C a 70 °C, en particular en el intervalo de 40 °C a 55 °C.
- 16.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de pátina

se aplica en al menos dos, con preferencia en 4 a 5 etapas de tratamiento.

17.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después del proceso de maduración se realiza al menos un tratamiento posterior de la superficie, que está seleccionado del grupo de sellado, aclarado y oscurecido de la superficie.

- 5 18.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el objeto a cubrir con pátina está seleccionado del grupo de material de panel, material de cinta, pieza moldeada y ornamento.