



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 368**

51 Int. Cl.:
C23C 22/52 (2006.01)
C23C 22/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03745805 .6**
96 Fecha de presentación : **07.04.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1492903**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54 Título: **Procedimiento para preparar materiales de patinado y material de patinado.**

30 Prioridad: **09.04.2002 FI 20020669**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2011

73 Titular/es: **LUVATA Oy**
P.O. Box 78
02101 Espoo, FI

72 Inventor/es: **Korpinen, Tapio**

74 Agente: **Espiell Volart, Eduardo María**

ES 2 353 368 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).

ES 2 353 368 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar materiales de patinado y material de patinado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material de patinado artificial con un color y/o un matiz de color deseado para sustratos, elaborado preferiblemente a partir de cobre o una aleación de cobre, y un material de patinado elaborado con el procedimiento.

10 El cobre y las aleaciones de cobre quedan recubiertos por una película de óxido en condiciones atmosféricas normales. Sobre el cobre a la intemperie se forma óxido marrón y una posterior pátina en una proporción variable dependiendo de dónde y cómo esté expuesto a la superficie. El color de la pátina es verde en climas urbanos y rurales, o azul verdoso en climas marítimos. Es sabido que el cobre es un material duradero y sin mantenimiento para tejados y fachadas. La pátina natural es el resultado de la corrosión del metal en la atmósfera. La película de pátina tiene un cierto efecto protector. La pátina necesita muchos años de exposición para formarse sobre un sustrato de cobre. El tiempo es especialmente largo en una atmósfera rural limpia, en la que puede no formarse nada de pátina verde.

15 Anteriormente se ha descrito un gran número de procedimientos de patinado verde artificial. La patente US 3.152.927 se refiere a un procedimiento y una pasta en los que se forma un gel de pátina de nitrato de cobre básico y sulfato férrico. El nitrato de cobre básico no es termodinámicamente estable en el agua de lluvia, pero esto cambia gradualmente a sulfato de cobre básico estable. El color del sulfato y el nitrato de cobre básico es azul, y los compuestos de color amarillo que se forman en la precipitación del sulfato de hierro aportan un color verde al producto. El material de patinado se extiende sobre una superficie de cobre oxidada.

20 La patente US 5.160.381 describe un procedimiento en el cual la pátina formada artificialmente sobre cobre se forma a) eliminando impurezas, b) puliendo con una mezcla de ácido acético, sulfato de cobre, cloruro sódico, hidróxido sódico y acetato de cobre, hasta que se obtiene un color marrón c) lavando el sustrato de cobre pulido, d) cepillando y e) después de secar, sometiendo dicho sustrato a una disolución filtrada de ácido clorhídrico, carbonato de cobre, cloruro amónico, acetato de cobre, trióxido de arsénico y nitrato de cobre.

25 La patente US 5.714.052 se refiere a un procedimiento para producir una pátina de brocantita sobre cobre mediante el uso de material precursor de cobre como bobinas de cobre como ánodo en un baño de electrólisis, que contiene, por ejemplo, carbonato sódico. Durante esta etapa se produce una pátina verde de carbonato-sulfito sobre el material precursor. El material se aclara y se desplaza a través de un baño de fijación, en el que la pátina de carbonato-sulfito formada inicialmente se convierte prácticamente toda en sulfato de cobre básico, es decir, en brocantita. El baño de fijación contiene al menos uno de los siguientes agentes de oxidación: peróxido de hidrógeno, clorato potásico, peroxodisulfato potásico, permanganato potásico y sulfato de cobre.

30 La patente US 6.176.905 se refiere a un proceso y una disolución de reacción para superficies de cobre especialmente preoxidadas o ya parcialmente patinadas. A las superficies de cobre se les aplica una disolución de reacción que comprende una disolución acuosa de una sal de cobre y una sal básica. Las sales de cobre más adecuadas son carbonato de cobre (I), carbonato de cobre (II), cloruro de cobre (I), cloruro de cobre (II), sulfato de cobre (II), acetato de cobre, nitrato de cobre o mezclas de las mismas. La sal básica se elige del grupo formado por carbonato potásico, hidrogenocarbonato sódico, hidrogenocarbonato potásico, sulfato sódico, etc. La disolución de reacción del ejemplo contiene sulfato de cobre, carbonato sódico y cloruro sódico.

35 La solicitud WO95/29207 desvela un proceso para la formación de pátina en la cual reaccionan sulfato de cobre y opcionalmente sulfato de hierro con un compuesto hidróxido inorgánico, y después se usa un ligante adecuado. El ligante se añade a la pátina antes de que la pátina se extienda sobre el sustrato. El ligante es un silicato inorgánico, y su cantidad es desde 100 hasta 1.000 g de polvo de patinado por litro de ligante. Puede usarse un ácido carboxílico como aditivo de adhesión adicional.

40 La patente US 5.691.001 se refiere a un procedimiento para el tratamiento superficial de un material portador de cobre. Se forma un precipitado mezclando una disolución acuosa de al menos una sal de cobre y un hidróxido de un metal alcalino, el precipitado se filtra y se lava mediante una filtración capilar. El contenido en sólidos del precipitado se ajusta dentro del intervalo del 15-50% en peso, y el precipitado se almacena a una temperatura inferior a 5°C hasta el tratamiento superficial del material portador de cobre.

45 La patente US 6.063.480 describe un procedimiento para producir una placa de cobre patinada en el que se forma primero una capa de sulfuro de cobre negro sobre la superficie de una placa de cobre. Se pulveriza una disolución de resina que contiene carbonato de cobre básico y/o sulfato de cobre básico en la capa de sulfuro de una forma tal que cubra del 25% al 80% de dicha capa. Dado que algunas porciones de la capa de sulfuro de cobre permanecen sin pátina artificial, permite que se forme una pátina natural en estas porciones. El material de cobre con la pátina preparada de la manera descrita en la patente tiene una buena conformabilidad o también, la capa de pátina sigue siendo flexible. La variación en el matiz de color se limita a un cambio en la proporción entre las partículas de carbonato/sulfato en la disolución de resina o el recubrimiento de la superficie que se va a pulverizar.

50 Según se estableció anteriormente, el nitrato de cobre básico no es termodinámicamente estable, pero cambia gradualmente a sulfato de cobre básico más estable provocado por los sulfatos procedentes del agua de lluvia o de la

ES 2 353 368 T3

reacción de oxidación del dióxido de azufre sobre la superficie del metal. Sin embargo, el contenido en dióxido de azufre en la atmósfera ha disminuido hoy en día debido a una mejora en el control de la polución del aire, y por tanto el cambio de nitrato de cobre básico a sulfato de cobre básico tarda más tiempo. El agua de lluvia puede causar cambios en el color de una pátina artificial durante los primeros meses y años. Inicialmente puede disolverse una porción de la pátina en la que se descubre la superficie marrón o negra de óxido o de sulfuro debajo de la pátina, y la superficie de la pátina se oscurece a partir de estas porciones. Una porción de la superficie de la pátina puede reaccionar y formar óxido de cobre, que de nuevo cambia la superficie de la pátina a negro o marrón.

El primer procedimiento mencionado utiliza sales de hierro para originar el matiz de color verde porque los precipitados tanto de nitrato como de sulfato de cobre básico son de color azul sin hierro. El problema con la adición de hierro es la formación de herrumbre, y debido a ello, la decoloración de la superficie de pátina. Los compuestos de hierro también hacen a la capa de pátina más oxidante, lo que es beneficioso para la formación de nueva pátina durante la exposición. El efecto oxidante adecuado se consigue con menos hierro en comparación con la cantidad requerida para el matiz de color verde.

En todos los procedimientos mencionados anteriormente, el objeto ha sido provocar un matiz de color verde, azul verdoso o azul que imite la pátina natural, sobre la superficie de un sustrato. Como se ha dicho anteriormente, el éxito depende además de las sales de cobre usadas, de otros agentes adicionales utilizados y de su cantidad.

El color es una característica importante de las partes visibles, tales como tejados y fachadas de edificios. En los nuevos objetivos, la compatibilidad visual de las partes de un edificio construido a partir de materiales independientes es un factor muy significativo. Hoy en día, por ejemplo, en la arquitectura de edificios, el deseo es crear en las superficies de los edificios diferentes matices de un mismo color, e incluso totalmente diferentes a los colores de la pátina convencional.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un material de patinado artificial en el que se forma un color y/o un matiz de color deseados en la pátina. Primero se forma una capa de óxido de cobre sobre un sustrato común, como cobre o una aleación de cobre, y se añade un material de patinado sobre dicha superficie. Toda la capa de pátina se forma tan similar como sea posible a la estructura de la capa de pátina natural. Según el procedimiento, el material de patinado está elaborado con al menos una sal de cobre y, se precipita como un hidróxido de un metal alcalino. La sal de cobre es opcionalmente sulfato de cobre, pero también pueden ser nitrato de cobre, cloruro de cobre, carbonato de cobre o una mezcla de ellos.

Los inventores han apreciado que el tamaño del grano y el color del producto que se genera en el procedimiento de precipitación puede ajustarse modificando la concentración de la sal de cobre y/o el hidróxido del metal alcalino en las disoluciones usadas en la precipitación. Las disoluciones diluidas producen un precipitado con un tamaño de grano pequeño. El tamaño del grano del precipitado aumenta cuando aumenta la concentración. La reacción de la sal de cobre y el hidróxido se detiene con agua, el lodo se lava y se seca con un filtro adecuado. Un tamaño de grano pequeño da un color más claro, y un tamaño de grano grande un color más oscuro, al material de patinado y a la superficie de pátina producida con él.

El precipitado se dispersa con una mezcla efectiva con la adición del agente dispersante. El agente de dispersión puede ser un producto comercial adecuado. Esto separa las partículas aglomeradas del precipitado y evita una reaglomeración. La dispersión hace que el material de patinado ya listo sea fácil de extender. Otra ventaja de la dispersión es que la pasta es almacenable a temperatura ambiente, en lugar de las anteriores temperaturas de refrigerador. Además también incrementa la vida de almacenamiento, desde cuatro semanas hasta varios meses, por ejemplo, seis meses.

Al material de patinado se añade un agente químico oxidante, así como carbono, el cual cataliza la formación de sulfato a partir del dióxido de azufre atmosférico. Cuando se desea conseguir colores o matices de colores que difieran de los matices de pátina normales, es preferible añadir al menos un compuesto metálico inorgánico como pigmento colorante al material de patinado. Estos compuestos son químicamente más estables que las partículas de pátina, y no reaccionan con las impurezas de la atmósfera. Los colores del material de patinado teñido según la invención son matices poco diferentes de verde y azul desde claros hasta oscuros, pero también pueden ser matices deseados de gris, negro, rojo, amarillo o marrón.

La invención también se refiere a un material de patinado, cuyo color y matiz de color puede ajustarse según se desee ajustando el tamaño de grano y/o usando al menos un compuesto metálico como pigmento colorante. El compuesto es preferiblemente un compuesto metálico inorgánico.

Las características esenciales de la invención serán apreciables en las reivindicaciones anexas.

Posiblemente también puede usarse una sal de hierro como materia prima del material de patinado. La sal de hierro es opcionalmente sulfato de hierro (III), pero también puede ser nitrato de hierro (III) o cloruro de hierro (III).

Los inventores han apreciado que pueden conseguirse materiales de patinado con diferentes tamaños de grano, forma de grano y distribución de tamaños del grano ajustando la concentración de los productos químicos y la velocidad de aportación del hidróxido de metal alcalino durante el proceso de precipitación. El tamaño de grano, la distribución

ES 2 353 368 T3

del tamaño de grano y la forma de grano tienen un efecto sobre el sombreado del color y la durabilidad de la capa de pátina. Se ha demostrado que el tamaño de grano de 0,2-100 μm es ventajoso.

5 Se añade un agente químico oxidante adecuado al precipitado de la sal de cobre y el hidróxido alcalino. Esto se realiza antes o después de la dispersión, dependiendo del agente usado. Además de la función oxidante de estos agentes, también actúan como agentes colorantes. El agente químico oxidante en este caso puede ser un compuesto de hierro, pero como principal agente oxidante es ventajoso utilizar, por ejemplo, dióxido de manganeso (MnO_2). Puede añadirse hierro como hidróxido de hierro, óxido de hierro (III) o mezclas de los mismos. También pueden usarse compuestos pigmentos metálicos comerciales que contienen estos agentes oxidantes. El objeto de esta adición es hacer el lodo más oxidante, lo que es favorable para la estabilidad y la adherencia de la capa de pátina. Mediante la adición de otros agentes químicos oxidantes ahora es posible elaborar un material de patinado sin hierro o con menos de lo habitual, y disminuir la formación de herrumbre y los problemas de decoloración.

15 La invención usa agentes que catalizan la formación de sulfato a partir del dióxido de azufre atmosférico, es decir, que añaden prerequisites para la formación de pátina natural. Dicho catalizador es carbono. El carbono puede añadirse como polvo de carbono, hollín o grafito. También pueden usarse pigmentos comerciales como Mineral Black ($\text{C}+\text{SiO}_2$) o Black Earth (C). Las adiciones de carbono también tienen un efecto sobre el color de la pasta de pátina.

20 Además del efecto de color de los oxidantes y catalizadores mencionados anteriormente, es ventajoso usar también otros compuestos metálicos inorgánicos estables para conseguir el color deseado. Como los precipitados de sulfato básico y nitrato básico de cobre son de color azul, las adiciones de partículas amarillas o marrones los hacen más verdes. Los pigmentos de color amarillo basados en compuestos metálicos estables tienen un efecto colorante más poderoso sobre la pasta en comparación con los compuestos de hierro del proceso de precipitado. Es ventajoso utilizar, en lugar de hierro, o además del hierro añadido al proceso de precipitación, por ejemplo, pigmentos colorantes que contienen compuestos de hierro y aluminio, de hierro, aluminio y manganeso, de hierro, aluminio, manganeso y silicio o de manganeso. Tales son, por ejemplo, Mars Yellow ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$), Yellow Ochre ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), Raw Amber Earth ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3$) o Siena Natural Earth ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \cdot 2 (\text{H}_2\text{O})$) en lugar de, o además de, el hierro agregado en el proceso de precipitación. Asimismo, también pueden usarse pigmentos marrones como Iron Brown (Fe_2O_3), Manganese Brown ($\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_7$), Sienna Burnt ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$), Burnt Umber ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3$). La magnetita y la tenorita (CuO) aportan un bonito sombreado oscuro a la pasta verde.

También son pigmentos colorantes adecuados los compuestos de cromo y de cobre, bien juntos o por separado. Se ha apreciado que los pigmentos metálicos inorgánicos estables para conseguir un color verde son, por ejemplo, Malachite Green ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu} (\text{OH})_2$), Opaq Chromium Green (Cr_2O_3), en los que el cromo está en su forma trivalente, Chrysocolla ($\text{CuSiO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{CO}_3 (\text{OH})_2 + \text{CuCO}_3(\text{OH})_2$) y Green Earth (Mg, Al, K), que es un pigmento colorante formado por magnesio, aluminio y potasio. La cantidad de los compuestos metálicos usada como pigmentos es menor, habitualmente inferior al 1% del material de patinado cuando se usa el pigmento para conseguir un color de pátina natural.

40 Además, o en lugar de, los metales mencionados anteriormente, que aportan un color de pátina convencional o acentúan el color, pueden añadirse otros pigmentos metálicos, especialmente inorgánicos, al material de patinado, con objeto de conseguir el color o el matiz de color deseado. La cantidad de pigmento usada todavía es muy pequeña, del orden del 1 al 5% de sustancia seca del material de patinado. Anteriormente se mencionan pigmentos de color negro, amarillo, marrón y verde, y su uso con objeto de formar un matiz de pátina natural. También puede conseguirse el material de patinado del color correspondiente (amarillo, marrón, verde), ajustando la proporción de estos pigmentos. Pueden formarse diferentes matices de azul usando, por ejemplo, Egypt Blue, silicato cálcico de cobre, $\text{CaCuSi}_2\text{O}_{10}$, que es un pigmento químicamente muy estable. Con los pigmentos de color negro mencionados anteriormente también puede cambiarse el color verde a gris o conseguir diferentes matices de lividez.

50 Cuando se usa sulfato de cobre como material de partida del material de patinado, la reacción con un hidróxido de un metal alcalino forma brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) o posnjakita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La posnjakita es un producto que se forma en la naturaleza y cambia gradualmente a brocantita durante algunos años. Puede ser ventajoso tener también posnjakita en la pátina, dado que aporta una mayor vivacidad a la superficie cuando cambia a brocantita.

55 En la preparación de la pátina, también es un propósito que la adherencia de la pátina al sustrato sea buena y que la superficie de la pátina sea duradera. Esto puede mejorarse añadiendo un ligante al material de patinado. Habitualmente se ha utilizado el silicato sódico como ligante de patinado, y se ha pulverizado sobre la superficie de la pátina una vez que la pátina se ha pulverizado sobre el sustrato. Ahora los inventores han apreciado que es ventajoso usar un compuesto basado en alquilo como ligante y añadirlo al material de patinado adecuado durante la preparación de la pasta. La adición del ligante a la pasta en relación con la preparación no acorta el tiempo de almacenamiento. La cantidad de ligante es como mucho del 10% de la sustancia seca del material de patinado, preferiblemente del 2-3%. La cantidad de sustancia seca en el material de patinado es del 15-50%. La cantidad de ligante se ajusta de tal forma que tras la aplicación de la capa de pátina esté firmemente unido al sustrato. Las partículas de pátina no están totalmente sino parcialmente recubiertas por el ligante. Esto deja partículas del material de patinado expuestas a la atmósfera de forma que puedan producirse reacciones de patinado naturales.

ES 2 353 368 T3

El uso del ligante no siempre es necesario, pero es recomendable. El tamaño de grano del material de patinado es importante para la durabilidad de la superficie de pátina. Algunas campañas de prueba con posnjakita como componente principal, un tamaño de grano con una curva de distribución plana de entre 0,2-80 μm , proporcionaron buenos resultados. Este tipo de pasta aporta una capa de pátina muy duradera con una buena adherencia incluso sin nada de ligante.

El gel de pátina según esta invención puede aplicarse fácilmente con brocha, rodillo o mediante pulverización. La pasta también se puede almacenar durante un tiempo prolongado a temperatura ambiente. La pasta puede usarse para su aplicación *in situ*, así como para elementos o láminas prepatinadas. La durabilidad de la capa de pátina obtenida hace posible formar las láminas patinadas y crear perfiles para su uso en arquitectura. Los agentes oxidantes y los compuestos de carbono catalizadores de la capa de pátina ayudan en las reacciones naturales con la atmósfera y en la formación de nueva pátina natural.

La invención se describe más mediante la ayuda del siguiente ejemplo:

Ejemplo 1

El proceso de precipitación se lleva a cabo en un reactor de cinco metros cúbicos. Se consigue una mezcla adecuada con un agitador ubicado aproximadamente 400 mm por encima del fondo del reactor. Esto hace posible usar una concentración considerablemente baja en las disoluciones en proceso si se desea. Esto es importante si queremos elaborar lotes de diferente tamaño de grano y forma de grano.

Se añaden 475 litros de agua corriente al reactor. Se mezclan 100 kilos de sulfato de cobre con un 27% de cobre en agitación constante. Una vez que el sulfato de cobre está completamente disuelto se añaden 4 kg de sulfato férrico con un 21-23% de hierro. Se bombean 714 litros de una disolución de hidróxido sódico 1 mol al reactor y se permite que se produzca la precipitación. El proceso se detiene bombeando 1960 litros de agua corriente. El precipitado se deja sedimentar durante unas pocas horas. El líquido claro se extrae bombeándolo y el precipitado se recoge en un filtro cerámico para lavarlo. Después de lavar y filtrar, el precipitado contiene del 20 al 30% de sólidos y menos del 0,1% de iones alcalinos.

El precipitado producido se bombea a un tanque de disolución para su dispersión. Se añaden 200 g de polvo de carbono, 300 g de dióxido de manganeso (MnO_2), 1 litro de Malachite Green ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) y 2 litros de agente dispersante comercial. Después del procedimiento de dispersión se añaden 15 litros de ligante alquídico en disolución acuosa con agitación lenta. El producto es principalmente brocantita con un 20 al 30% de sólidos, con un tamaño de grano de 0,5 a 12 micrómetros. El producto se envasa en barriles de plástico y se almacena a temperatura ambiente.

El producto preparado se aplicó en tres conjuntos de placas marrones de cobre oxidado. La aplicación se realizó con brocha, brocha y rodillo o con una pistola de pulverización, respectivamente. Dos placas de cada conjunto se llevaron a una prueba de cámara. Como referencia se introdujeron placas oxidadas marrones y placas de cobre desnudas.

Prueba de cámara

Disolución:	agua de lluvia artificial	
	química	mmol
	NaCl	10,0000
	NH_4NO_3	0,0400
	K_2SO_4	0,0031
	$\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	0,0049
	$\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	0,0050
	H_2SO_4	0,0230
	Temperatura	50°C
	Pulverización	30 min/h a razón de 0,8 l/h
	Duración	250 h

ES 2 353 368 T3

Una inspección visual después de la prueba mostró que todas las muestras patinadas estaban prácticamente intactas. Las muestras de cobre desnudas se habían vuelto de un color marrón oscuro. Las placas oxidadas tenían zonas blancas y alguna pérdida de óxido negro en la superficie, como se había observado en muestras de cobre oxidadas expuestas durante dos años en nuestra estación de corrosión marina.

5

Documentos indicados en la descripción

10 En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

Documentos de patente indicados en la descripción

- 15 • US 3152927 A [0003] • WO 9529207 A [0007]
- US 5160381 A [0004] • US 5691001 A [0008]
- 20 • US 5714052 A [0005] • US 6063480 A [0009]
- US 6176905 B [0006]

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 353 368 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un material de patinado artificial de sustratos elaborado preferiblemente de cobre o aleaciones de cobre, en cuyo procedimiento se utiliza al menos una sal de cobre como material de partida, que se precipita con un hidróxido de un metal alcalino, el lodo formado se filtra para formar un precipitado, la reacción entre el material de partida y el hidróxido del metal alcalino se detiene con agua, el precipitado se dispersa con una agitación potente y la adición de un agente dispersante, y además, se usa tanto un agente oxidante como carbono, como agente para catalizar la formación de una pátina natural, y al menos un compuesto metálico estable como pigmento colorante para conseguir el color y/o el matiz de color deseados.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa al menos uno del grupo que incluye sulfato de cobre, nitrato de cobre, cloruro de cobre, carbonato de cobre o su mezcla, como material de partida del material de patinado artificial.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que se usa sulfato de cobre como material de partida para el material de patinado artificial.
- 20 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se usa dióxido de manganeso como agente oxidante.
- 25 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se usa un compuesto de hierro como material de partida del material de patinado artificial.
- 30 6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se usa un compuesto de hierro como agente oxidante.
- 35 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que se usa un compuesto metálico inorgánico como pigmento colorante.
- 40 8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se usa un compuesto de hierro como un pigmento colorante.
- 45 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se usa un compuesto de hierro y aluminio, un compuesto de hierro, manganeso y aluminio, o un compuesto de hierro, manganeso, silicio y aluminio, como pigmento colorante.
- 50 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la reivindicación 7, en el que se usa un compuesto de manganeso como pigmento colorante.
- 55 11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la reivindicación 7, en el que se usa un compuesto de cobre como pigmento colorante.
- 60 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que se usa un compuesto de carbonato de cobre, un compuesto de silicato de cobre-carbonato de cobre o un compuesto de silicato cálcico de cobre como pigmento colorante.
- 65 13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la reivindicación 7, en el que se usa un compuesto de cromo (III) como pigmento colorante.
14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que se usa un compuesto de magnesio, aluminio y potasio como pigmento colorante.
15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la reivindicación 7, en el que se usa como pigmento colorante.
16. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la reivindicación 15, en el que la cantidad de pigmento colorante en la sustancia seca del material de patinado es como mucho del 5%.
17. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que se usa un compuesto basado en alquilo como ligante, y el ligante se añade al material de patinado durante su preparación.
18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que la cantidad de ligante es como máximo el 10% de la sustancia seca del material de patinado.
19. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que la cantidad de sustancia seca en el material de patinado está entre el 15-50%.

ES 2 353 368 T3

20. Un material de patinado artificial de sustratos elaborado preferiblemente de cobre o de aleaciones de cobre, en el que al menos se usa una sal de cobre como material de partida, se precipita con un hidróxido de un metal alcalino y el lodo formado se filtra para formar un precipitado, y la reacción entre el material de partida y el hidróxido del metal alcalino se detiene con agua, el precipitado se dispersa con una agitación potente y una adición de un agente dispersante, y la pasta contiene un agente oxidante y carbono para catalizar la formación de pátina natural, y se usa al menos un compuesto metálico estable como pigmento colorante para conseguir el color y/o el matiz de color deseados.
21. Un material de patinado según la reivindicación 20, en el que se usa un compuesto basado en alquilo como ligante.
22. Un material de patinado según las reivindicaciones 20 ó 21, en el que al menos uno del grupo que incluye sulfato de cobre, nitrato de cobre, cloruro de cobre, carbonato de cobre o su mezcla, es el material de partida del material de patinado.
23. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, en el que el sulfato de cobre es el material de partida del material de patinado.
24. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en el que una parte del material de patinado es posnjakita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) con un tamaño de grano entre 0,2-80 μm .
25. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, en el que un tamaño de grano de las partículas de material de patinado está entre 0,2-100 μm .
26. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, en el que la cantidad de sustancia seca en el material de patinado está entre el 15-50%.
27. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que el ligante cubre sólo parcialmente las partículas del material de patinado.
28. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que se usa un compuesto metálico inorgánico como un pigmento colorante.
29. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que se usa un compuesto de hierro como un pigmento colorante.
30. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que se usa un compuesto de hierro y aluminio, un compuesto de hierro, manganeso y aluminio, o un compuesto de hierro, manganeso, silicio y aluminio, como un pigmento colorante.
31. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que se usa un compuesto de manganeso como pigmento colorante.
32. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que se usa un compuesto de cobre como pigmento colorante.
33. Un material de patinado según la reivindicación 32, en el que se usa un compuesto de carbonato de cobre, un compuesto de silicato de cobre-carbonato de cobre o un compuesto de silicato cálcico de cobre como pigmento colorante.
34. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que se usa un compuesto de cromo (III) como pigmento colorante.
35. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que se usa un compuesto de magnesio, aluminio y calcio como pigmento colorante.
36. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, en el que se usa carbono como pigmento colorante.
37. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 36, en el que la cantidad de ligante es como máximo del 10% de la sustancia seca del material de patinado.
38. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 37, en el que el tiempo de almacenamiento es de varios meses.
39. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 38, en el que la pasta es almacenable a temperatura ambiente.
40. Un material de patinado según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 39, en el que la cantidad de pigmento colorante es como mucho del 5% de la sustancia seca del material de patinado.