

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2003.04.07	(73) Titular(es): LUVATA OY	
(30) Prioridade(s): 2002.04.09 FI 20020669	P.O. BOX 78 02101 ESPOO	FI
(43) Data de publicação do pedido: 2005.01.05	(72) Inventor(es): TAPIO KORPINEN	FI
(45) Data e BPI da concessão: 2010.10.20 246/2010	(74) Mandatário: ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA PREPARAR MATERIAIS DE FORMAÇÃO DE PÁTINA E MATERIAL DE FORMAÇÃO DE PÁTINA**

(57) Resumo:

O PRESENTE INVENTO REFERE-SE A UM MÉTODO PARA PREPARAR UM MATERIAL DE FORMAÇÃO DE PÁTINA ARTIFICIAL EM SUBSTRATOS, FEITOS PREFERENCIALMENTE DE COBRE E LIGAS DE COBRE E A UM MATERIAL DE FORMAÇÃO DE PÁTINA. A MATÉRIA-PRIMA É UM SAL DE COBRE, QUE REAGE COM UM HIDRÓXIDO DE METAL ALCALINO. O PRECIPITADO É DISPERSO COM FORTE AGITAÇÃO E UMA ADIÇÃO DE UM AGENTE DE DISPERSÃO. UM AGENTE OXIDANTE TAL COMO DIÓXIDO DE MANGANÊS É UTILIZADO E É UTILIZADO CARBONO COMO AGENTE PARA CATALISAR A FORMAÇÃO DE PÁTINA NATURAL. SÃO UTILIZADOS COMPOSTOS METÁLICOS PARA SE CONSEGUIR A DESEJADA COR E/OU MATIZ. O INVENTO REFERE-SE TAMBÉM AO CORRESPONDENTE MATERIAL DE FORMAÇÃO DE PÁTINA.

RESUMO

"Método para preparar materiais de formação de pátina e material de formação de pátina"

O presente invento refere-se a um método para preparar um material de formação de pátina artificial em substratos, feitos preferencialmente de cobre e ligas de cobre e a um material de formação de pátina. A matéria-prima é um sal de cobre, que reage com um hidróxido de metal alcalino. O precipitado é disperso com forte agitação e uma adição de um agente de dispersão. Um agente oxidante tal como dióxido de manganês é utilizado e é utilizado carbono como agente para catalisar a formação de pátina natural. São utilizados compostos metálicos para se conseguir a desejada cor e/ou matiz. O invento refere-se também ao correspondente material de formação de pátina.

DESCRIÇÃO

"Método para preparar materiais de formação de pátina e material de formação de pátina"

O presente invento refere-se a um método para preparar um material de formação de pátina artificial possuindo uma desejada cor e/ou matiz em substratos, feitos preferencialmente de cobre ou uma liga de cobre e a um material de formação de pátina produzido com o método.

O cobre e as ligas de cobre ficam cobertos com um filme de óxido em condições atmosféricas normais. Um óxido castanho e a posterior pátina formam-se sobre o cobre no exterior com uma taxa variável dependendo de onde e como é que a superfície está exposta. A cor da pátina é verde nas cidades e nos climas rurais e azul-esverdeado ou azul em climas marítimos. O cobre é conhecido como um material com uma vida longa e que não necessita de manutenção para telhados e fachadas. A pátina natural é o resultado da corrosão metálica na atmosfera. O filme de pátina tem um certo efeito protector. São necessários muitos anos de exposição para a pátina se formar sobre um substrato de cobre. O tempo é especialmente longo numa atmosfera rural limpa, em que a pátina verde pode não se formar de todo.

Um grande número de métodos para a formação de pátina artificial foi previamente descrita. A patente US 3.152.927 refere-se a um método e a uma pasta em que se forma um gel de pátina de nitrato de cobre básico e sulfato férrico. O nitrato de cobre básico não é termodinamicamente estável na água da chuva mas muda gradualmente para um sulfato de cobre básico estável. A cor do sulfato de cobre básico e do nitrato é azul e os compostos de cor amarela que se formam na precipitação do sulfato de ferro originam a cor verde do produto. O material de formação de pátina é espalhado sobre uma superfície de cobre oxidada.

A patente US 5.160.381 descreve um método em que pátina formada artificialmente sobre cobre é formada por a) impurezas removidas, b) polimento com uma mistura de ácido acético, sulfato de cobre, cloreto de sódio, hidróxido de

sódio e acetato de cobre até se obter uma cor castanha, c) lavagem do substrato de cobre polido, d) escovamento e e) após secagem submissão do referido substrato a uma solução filtrada de ácido clorídrico, carbonato de cobre, cloreto de amónio, acetato de cobre, trióxido arsénico e nitrato de cobre.

A patente US 5.714.052 refere-se a um método para produzir pátina de brocantite sobre cobre utilizando um material precursor de cobre como uma bobina de cobre como ânodo num banho de electrólise contendo, por exemplo, carbonato de sódio. Durante este passo é produzido uma pátina de carbonato-sulfito verde no material precursor. O material é enxaguado e movido através de um banho de fixação, em que a pátina de carbonato-sulfito inicialmente formada é convertida quase inteiramente no sulfato de cobre básico, i.e. em brocantite. O banho de fixação contém, pelo menos, um dos agentes de oxidação: peróxido de hidrogénio, clorato de potássio, peroxo-dissulfato de potássio, permanganato de potássio e sulfato de cobre.

A patente US 6.176.905 refere-se a um processo e a uma solução reaccional para superfícies de cobre especialmente pré-oxidadas ou parcialmente já patinadas. Às superfícies de cobre é aplicada uma solução reaccional compreendendo uma solução aquosa de um sal de cobre e um sal básico. Os sais de cobre adequados são carbonato de cobre (I), carbonato de cobre(II), cloreto de cobre(I), cloreto de cobre(II), sulfato de cobre(II), acetato de cobre, nitrato de cobre ou misturas destes. O sal básico é seleccionado do grupo constituído por carbonato de potássio, hidrogenocarbonato de sódio, hidrogenocarbonato de potássio, sulfato de sódio etc.. A solução reaccional do exemplo contém sulfato de cobre, carbonato de sódio e cloreto de sódio.

O pedido de patente WO 95/29207 descreve um processo para a formação de pátina em que o sulfato de cobre e, opcionalmente, o sulfato de ferro reage com um composto de hidróxido inorgânico e depois disto é utilizado um ligante adequado. O ligante é adicionado à pátina antes da pátina ser espalhada sobre o substrato. O ligante é um silicato inorgânico e a sua quantidade é de 100 a 1000 g de pó de

pátina por litro de ligante. Pode ser utilizado um ácido carboxílico como um outro auxiliar de adesão.

A patente US 5.691.001 refere-se a um método para o tratamento superficial de um material de suporte de cobre. Forma-se um precipitado misturando uma solução aquosa de, pelo menos, um sal de cobre e um hidróxido de metal alcalino, o precipitado é filtrado e lavado por filtração capilar. O teor de sólidos do precipitado é ajustado na gama de 15-50% em peso e o precipitado é armazenado a uma temperatura inferior a 5°C até ao início do tratamento superficial do material de suporte de cobre.

A patente US 6.063.480 descreve um método para produzir uma placa de cobre patinado em que uma camada de sulfureto de cobre negro é primeiro formada sobre a superfície de uma placa de cobre. Uma solução de resina contendo carbonato de cobre básico e/ou sulfato de cobre básico é pulverizada sobre a camada de sulfureto de forma a que cubra 25% a 80% da referida camada. Uma vez que porções da camada de sulfureto de cobre permanecem sem pátina artificial isto permite que se forme uma pátina natural para formar naquelas porções. O material de cobre possuindo uma pátina preparada de modo descrito na patente, tem uma boa capacidade de enformação ou a camada de pátina resiste à flexão também. A variação da matiz limita a alteração da razão na proporção de partículas de carbonato básico/sulfato na solução de resina ou a cobertura da superfície a ser pulverizada.

Tal como mencionado antes, o nitrato de cobre básico não é termodinamicamente estável mas muda gradualmente para um sulfato de cobre básico mais estável o que é provocado pelos sulfatos da água da chuva ou pela reacção de oxidação do dióxido de enxofre sobre a superfície metálica. Contudo, o teor de dióxido de enxofre na atmosfera tem actualmente diminuído devido a uma melhoria do controlo da poluição do ar e assim a variação do nitrato de cobre básico em sulfato de cobre demora mais tempo. A água da chuva pode provocar alterações de cor a uma pátina artificial durante os primeiros meses e anos. Uma porção da pátina pode primeiro dissolver a superfície de óxido ou sulfureto castanha ou negra sobre a pátina que fica a descoberto e a superfície da

pátina escurece nestas porções. Uma porção da superfície da pátina pode reagir e formar óxido de cobre, o que altera novamente a superfície de pátina para negro ou castanho.

O primeiro método citado utiliza sais de ferro para dar a matiz verde da pátina porque os precipitados quer de nitrato de cobre básico quer de sulfato são de cor azul sem o ferro. O problema com a adição de ferro é a formação de ferrugem e devido a isso a descoloração da superfície da pátina. Os compostos de ferro também tornam a camada de pátina mais oxidante, o que é benéfico para a formação de nova pátina durante a exposição. Consegue-se um efeito oxidante adequado com menos ferro em comparação com a quantidade requerida para a matiz verde.

Em todos os métodos atrás mencionados, o objectivo tem sido o de conseguir uma matiz verde, azul-esverdeada ou azul que imita a pátina natural na superfície de um substrato. Tal como é referido atrás, o sucesso depende adicionalmente aos sais de cobre utilizados de outros agentes adicionais e da sua quantidade.

A cor é uma característica importante das partes visíveis tais como telhados e fachadas dos edifícios. Em novas aplicações alvo, a compatibilidade visual das partes de um edifício construído com materiais separados é um factor muito significativo. Actualmente, por exemplo, na arquitectura de edifícios, é desejado criar sobre as superfícies dos edifícios diferentes matizes de uma mesma cor e mesmo totalmente diferentes das cores da pátina convencional.

O presente invento refere-se a um método para produzir um material de formação de pátina artificial em que uma desejada cor e/ou matiz é formada na pátina. Uma camada de óxido de cobre é primeiramente formada sobre um substrato, tal como cobre ou liga de cobre e um material de patinação é adicionado sobre a referida superfície. Toda a camada de pátina é formada de forma tão semelhante possível como a estrutura da camada de pátina natural. De acordo com o método, o material de patinação é feito de, pelo menos, um sal de cobre que é precipitado com um hidróxido de metal alcalino. O sal de cobre é opcionalmente sulfato de cobre mas

pode ser também nitrato de cobre, cloreto de cobre, carbonato de cobre ou uma mistura destes.

Verificou-se que a dimensão de grão e a cor do produto que são gerados no processo de precipitação, podem ser ajustados por alteração da concentração do sal de cobre e/ou hidróxido de metal alcalino nas soluções utilizadas na precipitação. As soluções diluídas produzem um precipitado que possui uma pequena dimensão de grão. A dimensão de grão do precipitado aumenta quando a concentração aumenta. A reacção do sal de cobre e hidróxido é parada com água, a lama é lavada e seca com um filtro adequado. Pequena dimensão do grão origina uma cor mais clara e uma maior dimensão de grão uma cor mais escura ao material de formação de pátina e à superfície de pátina produzida com este.

O precipitado é disperso com uma mistura eficaz com adição de agente de dispersão. O agente de dispersão pode ser um produto comercial adequado. Este separa as partículas aglomeradas do precipitado e evita a re-aglomeração. A dispersão torna o material de formação de pátina fácil de espalhar. Outra vantagem da dispersão é a de que a pasta é armazenável à temperatura ambiente em vez das anteriores temperaturas frigoríficas. Adicionalmente, o tempo de duração em armazenamento aumenta, de quatro semanas para vários meses, por exemplo, seis meses.

Um agente químico oxidante é adicionado ao material de formação de pátina assim como carbono, que catalisa a formação de sulfato a partir do dióxido de enxofre na atmosfera. Quando se desejam cores ou matizes que difiram das matizes de pátina normais é preferível adicionar, pelo menos, um composto metálico inorgânico como pigmento de cor para o material de formação de pátina. Estes compostos são quimicamente mais estáveis do que as partículas de pátina e estes não reagem com as impurezas das atmosfera. As cores do material de formação de pátina coradas de acordo com o invento, são matizes pouco diferentes de verde e azul de claro a escuro mas podem também ser matizes desejadas de cinzento, negro, vermelho, amarelo e castanho.

O invento refere-se também a um material de formação de pátina e a uma matiz que podem ser ajustados tal como desejado por ajuste da dimensão do grão e/ou utilizando, pelo menos, um composto metálico como pigmento de cor. O composto é, preferencialmente, um composto metálico inorgânico.

As características essenciais do invento tornar-se-ão evidentes nas reivindicações em anexo.

Um sal de ferro pode possivelmente ser também utilizado como matéria-prima do material de formação de pátina. O sal de ferro é, opcionalmente, sulfato de ferro (III) mas pode ser também nitrato de ferro(III) ou cloreto de ferro(III).

Verificou-se que os materiais de formação de pátina possuindo diferentes dimensão de grão, forma de grão e distribuição da dimensão de grão podem ser conseguidos ajustando a concentração dos produtos químicos e a quantidade de alimentação do hidróxido de metal alcalino durante o processo de precipitação. A dimensão de grão, distribuição da dimensão de grão e forma de grão possuem um efeito na atenuação da cor e na durabilidade da camada de pátina. A dimensão de grão de 0,2-100 μm provou ser vantajosa.

Um agente químico oxidante adequado é adicionado ao precipitado de sal de cobre e hidróxido alcalino. Isto é efectuado antes ou após a dispersão, dependendo do agente utilizado. Adicionalmente à função oxidante destes agentes estes também actuam como agentes de cor. O agente químico oxidante pode, neste caso, ser um composto de ferro mas como agente oxidante principal é vantajoso utilizar, por exemplo, dióxido de manganês (MnO_2). O ferro pode ser adicionado como hidróxido de ferro, óxido de ferro(II) ou misturas destes. Podem ser também utilizados compostos de pigmento metálicos comerciais contendo estes agentes oxidantes. O objectivo desta adição é o de tornar a lama mais oxidante, o que é favorável para a estabilidade e a aderência da camada de pátina. Ao adicionar outros produtos químicos oxidantes é agora possível fazer o material de formação de pátina sem ferro ou com menos do que convencionalmente e o de diminuir os problemas de formação de ferrugem e de descoloração.

O invento utiliza agentes, que catalisam a formação de sulfato a partir de dióxido de enxofre na atmosfera, i.e. que adicionam pré-requisitos para a formação de pátina natural. Um tal catalisador é o carbono. O carbono pode ser adicionado como pó de carvão, fuligem ou grafite. Podem ser também utilizados pigmentos comerciais como Negro de Origem Mineral ($C+SiO_2$) ou Terra Negra (C). As adições de carbono possuem também um efeito sobre a cor da pasta de pátina.

Adicionalmente ao efeito de cor dos oxidantes e catalisadores mencionados atrás, é vantajoso utilizar também outros compostos metálicos inorgânicos estáveis para se conseguir a cor desejada. Como os precipitados de sulfato básico e nitrato básico de cobre são de cor azul, adições de partículas amarelas ou castanhas tornam-nos mais verdes. Os pigmentos de cor amarela à base de compostos metálicos estáveis têm um efeito de coloração mais poderoso na pasta em comparação com os compostos de ferro no processo do precipitado. É vantajoso utilizar em vez do ferro ou adicionalmente ao ferro adicionado ao processo de precipitação, por exemplo, pigmentos de cor contendo compostos de ferro e alumínio, de ferro e manganês, de ferro, alumínio, manganês e silício ou de manganês. São, por exemplo, Amarelo de Marte ($Fe_2O_3.H_2O + Al_2O_3$), Ocre Amarelo ($Fe(OH)_3$), Terra Ambar ($Fe_2O_3.MnO_2.nH_2O + Si + Al_2O_3$) ou Terra Natural de Siena ($Fe_2O_3.nH_2O + MnO_2 + Al_2O_3 + SiO_2.2(H_2O)$) em vez de ou adicionalmente ao ferro utilizado no processo de precipitação. Podem ser também utilizados, do mesmo modo, pigmentos castanhos tais como o Castanho de Ferro (Fe_2O_3), Castanho de manganês (MnO_2, Mn_2O_7), Terra de Siena Queimada ($Fe_2O_3.nH_2O + Al_2O_3 + MnO_2$), Umbra Queimada ($Fe_2O_3.MnO_2.nH_2O + Si + Al_2O_3$). A magnetite e a tenorite (CuO) dão origem a um bonito fundo escuro à pasta verde.

Compostos de crómio e de cobre quer em conjunto quer separadamente são também adequados pigmentos de cor. Verificou-se que pigmentos metálicos inorgânicos metálicos estáveis para se conseguir uma cor verde são, por exemplo, o Verde de Malaquite ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), Verde de Crómio Opaco (Cr_2O_3) em que o crómio está na sua forma trivalente, Chrysocolla ($CuSiO_3.nH_2O + Cu_2CO_3(OH)_2 + CuCO_3(OH)_2$) e Terra Verde (Mg, Al, K), que é um pigmento de cor formado por

magnésio, alumínio e potássio. A quantidade de compostos metálicos utilizados como pigmentos é menor, usualmente abaixo de 1% do material de formação de pátina quando o pigmento é utilizado para se conseguir a cor de pátina natural.

Adicionalmente ou em vez dos metais mencionados atrás, que dão origem a uma cor de pátina convencional ou a um aprofundamento da cor, podem ser adicionados outros pigmentos de metal inorgânico ao material de formação de pátina de modo a conseguir-se a cor ou matiz desejadas. A quantidade de pigmento utilizado é ainda bastante pequena, numa classe de 1 a 5% da matéria seca do material de formação de pátina. Acima são mencionados pigmentos de cor preta, amarela, castanha e verde e a sua utilização de modo a formar uma matiz de pátina natural. O material de formação de pátina da cor correspondente (amarela, castanha, verde) pode ser conseguida, ajustando também a razão destes pigmentos. Diferentes matizes de azul podem ser formadas utilizando, por exemplo, Azul do Egipto, silicato de cálcio-cobre, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, que é um pigmento quimicamente muito estável. Com os pigmentos de cor preta mencionados atrás, também a cor verde pode ser modificada para cinzenta ou para conseguir diferentes matizes de cor de chumbo.

Quando o sulfato de cobre é utilizado como matéria-prima do material de formação de pátina, a reacção com o hidróxido de metal alcalino a partir de brocantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) ou posnjaquite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A posnjaquite é um produto que se forma na natureza e que se modifica gradualmente em brocantite no espaço de alguns anos. Pode ser vantajoso ter também posnjaquite na pátina uma vez que dá origem a uma maior vividez da superfície quando se altera para brocantite.

Na preparação da pátina é também um objectivo que a aderência da pátina ao substrato seja boa e que a superfície da pátina seja durável. Isto pode ser melhorado adicionando um ligante ao material de formação de pátina. O silicato de sódio tem sido correntemente utilizado como um ligante de pátina e tem sido pulverizado sobre a superfície da pátina após a pátina ter sido pulverizada sobre o substrato. Verificou-se agora que é vantajoso utilizar um composto de

base alquídica como ligante e adicioná-lo ao adequado material de formação de pátina durante a preparação da pasta. A adição do ligante à pasta em ligação com a preparação não encurta o tempo de armazenamento. A quantidade de ligante é no máximo de 10% do de matéria seca do material formação de pátina, preferencialmente 2-3%. A quantidade de matéria seca no material de formação de pátina é de 15-50%. A quantidade de ligante é assim ajustada de modo a que após aplicação a camada de pátina fique firmemente ligada ao substrato. As partículas de pátina não são totalmente mas apenas comercialmente cobertas pelo ligante. Isto deixa as partículas do material de formação de pátina expostas à atmosfera de modo a que as reacções de formação de pátina natural possam ocorrer.

A utilização do ligante não é sempre necessária mas é aconselhável. A dimensão do grão do material de formação de patina tem significado para a durabilidade da superfície da pátina. Em alguns conjuntos de teste com posnajaquite como componente principal, a dimensão de grão com uma curva de distribuição achatada entre 0,2-80 μm originou bons resultados. Este tipo de pasta origina uma camada de pátina muito durável com boa aderência mesmo sem qualquer ligante.

O gel de pátina de acordo com este invento pode ser facilmente aplicado com uma trincha, rolo ou por pulverização. A pasta é também armazenável durante períodos de tempo prolongados a temperaturas ambiente. A pasta pode ser utilizada no local da aplicação assim como em elementos ou folhas pré-patinados. A durabilidade da camada de pátina conseguida torna possível formar as folhas patinadas e fazer perfis para utilização arquitectural. Os agentes oxidantes e os compostos de carbono catalisadores na camada de pátina auxilia as reacções naturais com a atmosfera e a formação de nova pátina natural.

O invento é ainda mais descrito com auxílio do exemplo seguinte:

Exemplo 1

O processo de precipitação é realizado num reactor de cinco metros cúbicos. Uma mistura adequada é conseguida com um agitador colocado cerca de 400 mm acima da parte inferior do reactor. Isto torna possível a utilização de uma concentração consideravelmente baixa nas soluções do processo, se pretendido. É importante se quisermos fazer lotes com diferentes dimensão de grão e forma de grão.

475 litros de água da torneira é adicionada ao reactor. 100 quilos de sulfato de cobre com 27% de cobre é misturado com agitação constante. Após o sulfato de cobre ser completamente dissolvido, 4 kg de sulfato férrico com 21-23% de ferro é adicionado. 714 litros de uma solução 1 M de hidróxido de sódio é bombeada para o reactor e a precipitação é deixada a ocorrer. O processo é parado bombeando 1960 litros de água da torneira. O precipitado é deixado a sedimentar durante algumas horas. O líquido límpido é bombeado para fora e o precipitado é tomado num filtro cerâmico para lavagem. Após lavagem e filtração, o precipitado contém 20 a 30% de sólidos e menos de 0,1% de iões alcalinos.

O precipitado produzido é bombeado para um dissolvedor para dispersão. 200 g de pó de carvão, 300 g de dióxido de manganês (MnO_2), 1 litro de Verde de Malaquite ($CuCO_3.Cu(OH)_2$) e 2 litros de agente de dispersão comercial é adicionado. Após o processo de dispersão, 15 litros de ligante alquídico em solução em água é adicionado com mistura lenta. O produto é principalmente brocantite com 20 a 30% de sólidos com uma dimensão de grão de 0,5 a 12 microns. O produto é embalado em barris de plástico e armazenado à temperatura ambiente.

O produto preparado foi aplicado a três conjuntos de placas de cobre oxidado castanhas. A aplicação foi feita com trincha, trincha e rolo ou com uma pistola de pulverização, respectivamente. Duas placas de cada conjunto foram levadas para uma cabine de teste. Placas oxidadas castanhas e placas de cobre nuas foram utilizadas como referência.

Cabine de teste:

Solução: água da chuva artificial

Produto químico	Mmol
NaCl	10,0000
NH ₄ NO ₃	0,0400
K ₂ SO ₄	0,0031
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,0049
CaSO ₄ .2H ₂ O	0,0050
H ₂ SO ₄	0,0230

Temperatura: 50°C

Pulverização: 30 min/h com um caudal de 0,8 l/h

Duração: 250 h

Inspeção visual depois do teste mostrou que todas as amostras patinadas estavam quase intactas. As amostras de cobre nuas tinham virado para um castanho escuro. As placas oxidadas tinham áreas brancas e alguma perda de óxido negro nas superfícies, tal como se viu na amostra de cobre oxidadas expostas durante dois anos numa estação de corrosão marítima.

Lisboa, 2010-12-16

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma material de formação de pátina artificial para substratos preferencialmente feitos de cobre ou ligas de cobre, método em que, pelo menos, um sal de cobre é utilizado como matéria-prima, que é precipitado com um hidróxido de metal alcalino, a lama formada é filtrada para formar um precipitado, a reacção entre a matéria-prima e o hidróxido de metal alcalino é parada com água, o precipitado é disperso através de mistura vigorosa e uma adição de agente de dispersão, e adicionalmente, é utilizado um agente oxidante e carbono como agente para catalisar a formação de pátina natural e, pelo menos, um composto metálico estável como pigmento de coloração para se conseguir a cor e/ou matiz desejada.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um do grupo constituído por sulfato de cobre, nitrato de cobre, cloreto de cobre, carbonato de cobre ou a sua mistura é utilizado como matéria-prima do material de formação de pátina artificial.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o sulfato de cobre é utilizado como matéria-prima do material de formação de pátina artificial.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que dióxido de manganês é utilizado como agente oxidante.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que um composto de ferro é utilizado como matéria-prima do material de formação de pátina artificial.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que um composto de ferro é utilizado como agente oxidante.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que um composto metálico inorgânico é utilizando como pigmento de coloração.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que um composto de ferro é utilizado como pigmento de coloração.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que um composto de ferro e alumínio, composto de ferro, manganês e alumínio ou composto de ferro, manganês, silício e alumínio é utilizado como pigmento de coloração.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que um composto de manganês é utilizado como pigmento de coloração.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que um composto de cobre é utilizado como pigmento de coloração.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, em que um composto de carbonato de cobre, composto de silicato de cobre-carbonato de cobre ou composto de silicato de cálcio-cobre é utilizado como pigmento de coloração.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que um composto de crómio(III) é utilizado como pigmento de coloração.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que um composto de magnésio, alumínio e potássio é utilizado como pigmento de coloração.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que é utilizado um pigmento de coloração.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, em que a quantidade do pigmento de coloração na matéria seca do material de formação de pátina é de no máximo 5%.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, em que um composto de base alquídica é utilizado como ligante e o ligante é adicionado ao material de formação de pátina durante a sua preparação.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, em que a quantidade de ligante é de no máximo de 10% da matéria seca do material de formação de pátina.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, em que a quantidade de matéria seca no material de formação de pátina está entre 15-50%.

20. Material de formação de pátina artificial para substratos preferencialmente feitos de cobre ou ligas de cobre, método em que, pelo menos, um sal de cobre é utilizado como matéria-prima, precipitado com um hidróxido de metal alcalino, a lama formada é filtrada para formar um precipitado, e a reacção entre a matéria-prima e o hidróxido de metal alcalino é parada com água, o precipitado é disperso através de mistura vigorosa e uma adição de agente de dispersão, e a pasta contém um agente oxidante e carbono como agente para catalisar a formação de pátina natural e, pelo menos, um composto metálico estável como pigmento de coloração para se conseguir a cor e/ou matiz desejada.

21. Material de formação de pátina de acordo com a reivindicação 20, em que um composto de base alquídica é utilizada como ligante.

22. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 e 21, em que pelo menos um do grupo constituído por sulfato de cobre, nitrato de cobre, cloreto de cobre, carbonato de cobre ou a sua mistura é a matéria-prima do material de formação de pátina.

23. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 22, em que o sulfato de cobre é a matéria-prima do material de formação de pátina.

24. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 23, em que uma parte do material de formação de pátina é posnjaquite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com uma dimensão de grão de 0,2-80 μm .

25. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 24, em que a dimensão do grão do material

de formação da pátina está entre 0,2-100 μm .

26. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 25, em que a quantidade de matéria seca no material de formação de pátina está entre 15-50%.

27. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 26, em que o ligante cobre apenas parcialmente as partículas de material de formação de pátina.

28. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 27, em que um composto metálico inorgânico é utilizado como pigmento de coloração.

29. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 27, em que um composto de ferro é utilizado como pigmento de coloração.

30. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 27, em que um composto de ferro e alumínio, composto de ferro, manganês e alumínio ou composto de ferro, manganês, silício e alumínio é utilizado como pigmento de coloração.

31. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 27, em que um composto de manganês é utilizado como pigmento de coloração.

32. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 27, em que um composto de cobre é utilizado como pigmento de coloração.

33. Material de formação de pátina de acordo com a reivindicação 32, em que um composto de carbonato de cobre, composto de silicato de cobre-carbonato de cobre ou composto de silicato de cálcio-cobre é utilizado como pigmento de coloração.

34. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 27, em que um composto de crómio(III) é utilizado como pigmento de coloração.

35. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 27, em que um composto de magnésio, alumínio e cálcio é utilizado como pigmento de coloração.

36. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 27, em que carvão é utilizado como pigmento de coloração.

37. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 36, em que a quantidade de ligante é de no máximo de 10% de matéria seca de material de patinação.

38. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 37, em que o tempo de armazenamento é de vários meses.

39. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 38, em que a pasta é armazenável à temperatura ambiente.

40. Material de formação de pátina de acordo com as reivindicações 20 a 39, em que a quantidade de pigmento de coloração é de no máximo de 5% da matéria seca de material de formação de pátina.

Lisboa, 2010-12-16