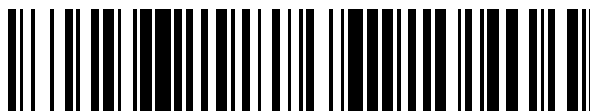


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 708**

51 Int. Cl.:

B41N 1/06 (2006.01)

B41N 1/20 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

C25D 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2007** **E 07709589 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013** **EP 2004404**

54 Título: **Electrochapado de cobre de cilindros de impresión**

30 Prioridad:

13.04.2006 US 403628

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.06.2013

73 Titular/es:

MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 FREIGHT STREET
WATERBURY, CT 06702, US

72 Inventor/es:

HERDMAN, RODERICK y
PEARSON, TREVOR

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 408 708 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

Electrochapado de cobre de cilindros de impresión

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para depositar una capa de cobre para proporcionar una capa de cobre que tiene una dureza estable.

10 Antecedentes de la invención

La impresión en huecograbado es un procedimiento que utiliza el procedimiento de calcografía en el cual la imagen a imprimir consiste en depresiones grabadas al ácido o grabadas a buril por lo general a diferentes profundidades, en un cilindro chapado en cobre grabable. Se aplican tintas disolventes poco viscosas a toda la superficie y con una rasqueta de metal se elimina el exceso de tinta de la superficie de no impresión. En un procedimiento típico, el grabado se lleva a cabo en el cilindro chapado en cobre, que a continuación es cromado para minimizar el desgaste.

Con el fin de obtener una calidad constante de grabado, la dureza y la estructura cristalina del depósito de cobre chapado es de suma importancia. El grabado con éxito se obtiene típicamente sólo con una dureza de cobre de más de 200 de dureza Vickers (HV). Con valores más bajos, el patrón celular grabado pierde definición. Además, si la dureza del depósito excede de 240 HV, se puede reducir la vida de las agujas de diamante utilizadas para grabar los cilindros durante el grabado electrónico. Debido a estos factores, es importante controlar la dureza de los depósitos de cobre chapados dentro del intervalo deseado (200-240 HV).

Utilizando los aditivos orgánicos adecuados, es posible producir depósitos de cobre "como chapados" dentro de este intervalo de dureza, pero con el tiempo, los depósitos sufren un "auto-recocido" a la temperatura ambiente y la dureza del depósito de cobre cae a un valor típicamente de entre 140 y 170 HV. El recocido es la tendencia de la dureza del depósito de cobre a disminuir con el tiempo como resultado de cambios en el tamaño cristalino, textura, microdeformaciones y dislocaciones dentro del depósito de cobre. Además, la profundidad de inmersión del cilindro durante el chapado (es decir, la inmersión parcial o la inmersión total) puede afectar a la propensión del depósito al auto-recocido.

Anteriormente, se ha usado una combinación de aditivos orgánicos para producir una dureza estable en cilindros parcialmente sumergidos, como se describe en las patentes US-4.334.966 concedida a Beach y col. y para los cilindros totalmente sumergidos, se utiliza la combinación de aditivos descrita en la patente US-4.781.801 concedida a Frisby. Con posterioridad a estas invenciones, la patente US-5.417.841 concedida a Frisby describía una combinación de un compuesto alcoxitio (que consiste en tiodiglicol alcoxilado) y un compuesto hidrocarbilo sulfurado sulfonado para estabilizar la dureza del cobre depositado tanto en cilindros parcialmente como totalmente sumergidos en electrolitos de chapado basados en sulfato de cobre. Sin embargo, todavía son necesarios avances adicionales para proporcionar un depósito de chapado de cobre que tenga un depósito de cobre adecuado.

El grabado electrónico es un medio de transferir una imagen para imprimir a un cilindro de cobre galvanizado dirigiendo una aguja de punta de diamante para formar hasta 4.000 impresiones receptoras de tinta cada segundo. Esta técnica requiere depósitos de cobre de propiedades muy concretas para prevenir los defectos de grabado y daños costosos al equipo caro. Es esencial que el cobre depositado tenga una estructura cristalina de grano fino homogéneo que esté libre de nodulaciones y oclusiones con una excelente ductilidad y una dureza uniforme. Un factor crítico es el control y la uniformidad de la dureza, ya que las presiones de la aguja se fijan con referencia a un valor de dureza Vickers dado y si este no es uniforme en toda la superficie, esto se traducirá en manchas o descamación del depósito e impresiones mal definidas para impresión. Ejemplos de aparatos de grabado electrónico se describen en la patente US-4.450.486 concedida a Buechlery y la patente US-6.348.979 concedida a Flannery y col.

Otro problema potencial en la fabricación de cilindros de huecograbado y de otro tipo de impresión es la dificultad en producir cilindros que tengan propiedades superficiales que sean idénticas entre cilindros. Los defectos superficiales, tales como rugosidad, depresiones o manchas que son demasiado duros o demasiado blandos, dan lugar a errores de grabado con la consiguiente necesidad de repetición del pulido y del chapado que pueden ser costosas y largas.

Como se discutió anteriormente, los cilindros de impresión por huecograbado también pueden chaparse sumergiéndolos parcialmente o totalmente, donde la tasa de deposición está relacionada con la profundidad de inmersión. Una ventaja importante conseguida al aumentar la profundidad de inmersión es una disminución en el tiempo de chapado, lo que tiene ventajas económicas obvias.

Cuando un cilindro se chapa sumergiéndolo parcialmente, es decir, hasta aproximadamente el 30% de su diámetro, en comparación con un cilindro que se chapa totalmente sumergido, las características de depósito están influenciadas por las fluctuaciones en la corriente y las diferencias en la composición de la película del cátodo. En cualquier caso, se sabe que los baños de electrochapado se comportan de forma diferente con respecto a la

profundidad de inmersión. El problema principal en este sentido es el recocido. Este problema de la recristalización (recocido) puede ser característico de las operaciones con el cilindro totalmente sumergido cuando se utiliza un baño diseñado para inmersión parcial.

- 5 Sigue habiendo una necesidad en la técnica de un procedimiento de chapado con cobre ácido que se pueda utilizar para depositar una capa de cobre de dureza y estabilidad uniformes, que sea adecuado para el grabado electrónico, sobre rodillos que se extienden en placas, mientras se sumergen parcialmente o completamente o casi completamente en el baño de chapado.
- 10 Además del requisito de dureza estable del depósito de cobre, es un requisito importante chapar los depósitos de cobre lo más rápidamente posible. Los electrolitos basados en sulfato de cobre tienen limitaciones en cuanto a la tasa máxima de deposición debido a las limitaciones de solubilidad. El metanosulfonato de cobre es mucho más soluble que el sulfato de cobre, lo que permite concentraciones más altas de cobre en el electrolito, lo que a su vez permite tasas de chapado más altas. Una limitación adicional de los electrolitos a base de sulfato de cobre es la
- 15 densidad máxima de corriente del ánodo que se puede aplicar. Por encima de un determinado umbral de densidad de corriente anódica, la polarización del ánodo impide el funcionamiento eficaz del procedimiento.

Los electrolitos basados en metanosulfonato son mucho menos propensos a la polarización del ánodo, como se muestra en la Figura 1. Se puede observar en esta figura que en condiciones estáticas, los ánodos de cobre fosforizados no pueden soportar una corriente continua de más de $2,4 \text{ A/dm}^2$, mientras que en un electrolito de metanosulfonato, se puede soportar una corriente continua de $8,7 \text{ A/dm}^2$. Sin embargo, mientras que el chapado de un electrolito de metanosulfonato tiene muchas ventajas en términos de velocidad de chapado y de resistencia a la polarización del ánodo, el problema del auto-recocido del depósito continúa. Además, la combinación de aditivos desvelados en las patentes US-5.417.841 concedida a Frisby no impide el auto-recocido en baños de

20 metanosulfonato, por lo que todavía son necesarias mejoras adicionales

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir depósitos de cobre de dureza estable que estén libres de auto-recocido, a alta velocidad. La invención se refiere particularmente a la aplicación de cobre a cilindros de huecogrado a alta velocidad. La invención también es utilizable en el chapado de cobre a alta velocidad en

25 otras aplicaciones donde se requiere un depósito de dureza estable.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un baño de chapado de cobre que sea capaz de proporcionar un

35 depósito de chapado de cobre de dureza estable.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un baño de chapado de cobre que pueda producir un depósito de cobre de dureza estable que esté libre de auto-recocido durante el chapado a altas velocidades.

40 Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar un baño de chapado de cobre que se pueda utilizar para chapar cilindros de impresión parcialmente o totalmente sumergidos con buenos resultados.

A tal fin, en una primera realización, la presente invención se refiere a un baño de chapado de cobre para depositar una capa de cobre sobre un cilindro de impresión, comprendiendo el baño de chapado de cobre:

45

- a) una fuente de iones de cobre;
- b) una fuente de iones metanosulfonato;
- c) una fuente de iones cloruro;
- d) un compuesto organosulfurado que tiene la fórmula $\text{R-S-R}'\text{-SO}_3^-\text{X}^+$ o $\text{X}^+\text{-O}_3\text{S-R}'\text{-S-R-S-R}'\text{-SO}_3^-\text{X}^+$, donde R es alquilo, hidroxialquilo o éter de alquilo, R' es un grupo alquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ y X^+ es un catión; y
- 50 e) un compuesto poliéter.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para depositar una capa de cobre sobre un cilindro de impresión a una velocidad alta para producir un depósito de cobre que tiene una dureza estable,

55 comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- a) proporcionar un baño de chapado de cobre que comprende:
 - i) una fuente de iones de cobre;
 - 60 ii) una fuente de iones metanosulfonato;
 - iii) una fuente de iones cloruro;
 - iv) un compuesto organosulfurado que tiene la fórmula $\text{R-S-R}'\text{-SO}_3^-\text{X}^+$ o $\text{X}^+\text{-O}_3\text{S-R}'\text{-S-R-S-R}'\text{-SO}_3^-\text{X}^+$, donde R es alquilo, hidroxialquilo o éter de alquilo, R' es un grupo alquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ y X^+ es un catión; y
 - v) un compuesto poliéter;
 - 65
- b) sumergir el cilindro de impresión en el baño de chapado de cobre; y

c) hacer pasar una corriente eléctrica a través del baño de chapado de cobre mientras se hace girar el cilindro de impresión en el baño de chapado de cobre;

mediante el cual el cobre se deposita electrolíticamente sobre el cilindro de impresión, teniendo dicho cobre una dureza estable.

Breve descripción de las figuras

Para una comprensión más completa de las figuras, se hace referencia a la siguiente descripción tomada en relación con la figura adjunta, en la que:

La figura 1 representa un gráfico que compara el comportamiento de polarización de ánodos de cobre fosforizados en electrolitos de metanosulfonato y sulfato.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El baño de electrochapado de la presente invención incluye iones de cobre, iones metanosulfonato e iones cloruro. Los inventores de la presente invención han descubierto que mediante la inclusión de un compuesto que tiene la fórmula $R-S-R'-SO_3^-$ en combinación con poliéteres e ion cloruro en el baño y, preferiblemente excluyendo los compuestos de la fórmula $H-S-R-SO_3^-$ o $R-S-S-R'-SO_3^-$, se puede producir un depósito de dureza estable a partir de un baño de metanosulfonato. El baño puede contener también opcionalmente endurecedores organosulfurados para aumentar aún más la dureza. Los inventores de la presente invención también han encontrado que la combinación de aditivos de la invención también funciona bien en baños a base de sulfato tradicionales, tales como los descritos en la patente US-5.417.841 concedida a Frisby.

En una primera realización, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para depositar una capa de cobre electrolítico a alta velocidad en un cilindro de impresión, tal como un cilindro de huecogrado, teniendo el depósito una dureza estable que es adecuada para el grabado a alta velocidad. La presente invención también se refiere al uso de una formulación exclusiva para el baño de chapado, lo que tiene como resultado un recubrimiento superficial que es ideal para el grabado electrónico.

En una realización, la presente invención se refiere a un baño de chapado de cobre para depositar una capa de cobre sobre un cilindro de impresión, comprendiendo el baño de chapado de cobre:

- a) una fuente de iones de cobre;
- b) una fuente de iones metanosulfonato;
- c) una fuente de iones cloruro;
- d) un compuesto organosulfurado que tiene la fórmula $R-S-R'-SO_3^-X^+$ o $X^+-O_3S-R'-S-R-S-R'-SO_3^-X^+$, donde R es alquilo, hidroxialquilo o éter de alquilo, R' es un grupo alquilo C_2-C_4 y X^+ es un catión; y
- e) un compuesto poliéter.

Preferiblemente, la fuente de iones de cobre es metanosulfonato de cobre aunque en la práctica de la invención también se pueden usar otras fuentes de iones de cobre, que serán conocidas por un experto en la materia. La fuente de iones de cobre se utiliza típicamente en el baño de chapado a una concentración de aproximadamente 100-400 g/l, más preferiblemente a una concentración de aproximadamente 200-260 g/l. El metanosulfonato de cobre se fabrica fácilmente disolviendo óxido de cobre (II) en ácido metanosulfónico (aunque puede ser fabricado por otras vías, por ejemplo, disolviendo metal de cobre en ácido metanosulfónico usando un agente oxidante tal como oxígeno o peróxido de hidrógeno).

Una cantidad de ácido metanosulfónico "libre" también es necesaria para el correcto funcionamiento del baño. Esta puede estar presente en el baño en un intervalo de concentración de aproximadamente 5 - 100 g/l, más preferiblemente aproximadamente 25 - 50 g/l. La fuente de iones metanosulfonato es preferiblemente ácido metanosulfónico (o una sal del mismo).

También se requiere la presencia de iones cloruro en el baño. Sin desear adherirse a una teoría, se cree que es necesaria la presencia de este ion para garantizar incluso la adsorción uniforme del componente poliéter de la combinación aditiva. Los iones cloruro deben estar presentes en el baño de chapado en un intervalo de concentración de 10 - 200 mg/l y preferiblemente en el intervalo de 50 - 100 mg/l. La fuente de iones cloruro es preferiblemente ácido clorhídrico, aunque también se pueden utilizar otras fuentes de iones cloruro en la práctica de la invención, que son conocidas por un experto en la materia.

El compuesto organosulfurado está presente típicamente en la composición del baño en una concentración de aproximadamente 5-500 mg/l. El catión X^+ se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, litio y combinaciones de uno o más de los anteriores y, más preferiblemente, X^+ es sodio. Ejemplos de compuestos organosulfurados adecuados incluyen 3-[(2-hidroxipropil)sulfanil]propano-1-sulfonato de sodio, 3-(etilsulfanil)propano-1-sulfonato de sodio, 3-[(2-hidroxietil)sulfanil]-propano-1-sulfonato de sodio, 3,3'-(butano-1,4-

diildisulfanodiil)propano-1-sulfonato de sodio y 3,3-[oxibis(etano-2,1-diilsulfanodiil)]dipropano-1-sulfonato de sodio, a modo de ejemplo y no de limitación.

El compuesto poliéter está presente típicamente en la composición del baño en una concentración de aproximadamente 5-5000 mg/l, preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 50-500 mg/l. En una realización preferida, el poliéter tiene la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$, donde x es entre 0 y 1000 e y es entre 0 y 5000, con la condición de que tanto x como y no pueden ser 0 y si x = 0, entonces y es entre 3 y 12 y si y = 0, x es entre 10 y 1000. Preferiblemente, el poliéter es un copolímero de bloque o al azar que tiene un peso molecular de al menos 1.000. Más preferiblemente, el compuesto es un copolímero 50/50 al azar de etileno y óxido de propileno.

En una realización de la invención, el baño de chapado de cobre también puede contener aproximadamente 0,1 a 10 mg/l de un compuesto organosulfurado heterocíclico. El compuesto organosulfurado heterocíclico puede ser 2-imidazoliniona o 2-mercaptotiazolina, por ejemplo, aunque otros compuestos de azufre orgánico heterocíclicos también serían conocidos por los expertos en la materia y serían utilizables en la práctica de la presente invención.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para depositar una capa de cobre sobre un cilindro de impresión a una velocidad alta para producir un depósito de cobre que tiene una dureza estable, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

a) proporcionar un baño de chapado de cobre que comprende:

- i) una fuente de iones de cobre;
- ii) una fuente de iones metanosulfonato;
- iii) una fuente de iones cloruro;
- iv) un compuesto organosulfurado que tiene la fórmula $\text{R-S-R}'\text{-SO}_3^-\text{X}^+$ o $\text{X}^+-\text{O}_3\text{S-R}'\text{-S-R-S-R}'\text{-SO}_3^-\text{X}^+$, donde R es alquilo, hidroxialquilo o éter de alquilo, R' es un grupo alquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ y X^+ es un catión; y
- v) un compuesto poliéter;

b) sumergir el cilindro de impresión en el baño de chapado de cobre; y

c) hacer pasar una corriente eléctrica a través del baño de chapado de cobre mientras se hace girar el cilindro de impresión en el baño de chapado de cobre;

mediante el cual el cobre se deposita electrolíticamente sobre el cilindro de impresión, teniendo dicho cobre una dureza estable.

En una realización, el cilindro de impresión se sumerge completamente en el baño de chapado de cobre. En una realización alternativa, el cilindro de impresión se sumerge parcialmente en el baño de chapado de cobre a una profundidad de, por ejemplo, una profundidad de un tercio del diámetro del cilindro de impresión.

Preferiblemente, el depósito metalizado tiene una dureza Vickers de aproximadamente 200-240 HV.

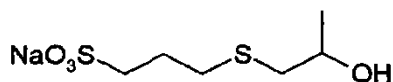
El presente procedimiento y la composición produce recubrimientos de cobre que tienen una dureza homogénea en el almacenamiento. Por otra parte, el chapado puede llevarse a cabo mediante inmersión parcial o completa en el baño de chapado.

Con el fin de obtener los beneficios de deposición de alta velocidad y la libertad de la polarización del ánodo que están disponibles de los electrolitos de cobre basados en metanosulfonato, es necesario mantener un equilibrio entre los aditivos mencionados anteriormente. Esto es para prevenir el auto-recocido y producir un depósito de dureza apropiada.

Los compuestos organosulfurados de la invención se pueden sintetizar mediante diferentes rutas de reacción. Los compuestos preferidos se pueden preparar como se especifica en los siguientes ejemplos no limitativos:

Procedimiento I

Se requiere un matraz de reacción con agitador mecánico, condensador de reflujo y control de la temperatura. Esta preparación es para 100 g de una solución acuosa al 60% p/p de sodio 3-[(2-hidroxi)propil]sulfanil]propano-1-sulfonato de sodio.



1. Cargar el matraz de reacción con 37,2 g de agua.

2. Comenzar la agitación y añadir 45,1 g de 3-mercaptopropano-1-sulfonato de sodio (MPS).

3. Añadir 0,65 g de hidróxido de sodio 47% p/p y agitar hasta que el MPS se haya disuelto completamente.

4. Calentar la mezcla hasta aproximadamente 45°C y desconectar el calor.

5. Comenzar lentamente la adición gota a gota de 16,2 g de óxido de propileno. Se producirá una reacción exotérmica. Mantener la temperatura en el intervalo de 50 - 60 ° C, la exotermia se puede utilizar para mantener la temperatura pero en caso necesario se puede usar calentamiento suave. La adición de todo el óxido de propileno puede llevar varias horas. Hacia el final de la reacción, la exotermia desaparecerá y se requerirá calentamiento.

6. Cuando se ha añadido todo el óxido de propileno, calentar la mezcla lentamente a 65°C y luego mantener durante 1 hora.

7. Durante 2 - 3 horas, elevar la temperatura a 100 - 105°C para garantizar que se completa la reacción del óxido de propileno. Durante este tiempo, debería cesar cualquier reflujo de óxido de propileno y se puede iniciar el reflujo del agua. Se mantiene a esta temperatura durante 1 hora (el punto de ebullición de la mezcla es de aproximadamente 105°C).

8. Enfriar a temperatura ambiente y neutralizar la mezcla de reacción con ácido metanosulfónico.

Ejemplo de Referencia A

Se prepara un baño de chapado que contiene 250 g/l de metanosulfonato de cobre, 30 g/l de ácido metanosulfónico y 80 mg/l de iones cloruro (añadido como ácido clorhídrico). A este baño se añadió 80 mg/l de un tiodiglicol etoxilado (Lugalvan HS 1000 de BASF), 20 mg/l de Raschig SPS y 3 mg/l de 2-imidazolinona. Esta es una combinación de aditivos que producen depósitos de un electrolito basado en sulfato, que no sufre auto-recocido (y que se contemplan en el documento USP 5.417.841).

A partir de este electrolito, se produjo un panel de prueba de células de Hul metalizando a 2 amp durante 15 minutos. Después del chapado, la dureza del depósito se midió a 220 HV utilizando una carga de 50 g. Sin embargo, después de calentar el panel a 100°C durante 1 hora, se observó que el depósito había sufrido auto-recocido con un valor de dureza de 164 HV (lo que sería demasiado blando para el grabado). Cuando la prueba se repitió utilizando las mismas concentraciones de aditivos en un baño de sulfato (210 g/l de sulfato de cobre pentahidratado, 50 g/l de ácido sulfúrico, 75 mg/l de cloruro), la dureza del depósito era estable después de calentar a 100°C (224 HV en ambos casos).

Este ejemplo ilustra que los aditivos existentes no son adecuados para su uso en baños de metanosulfonato.

Ejemplo de referencia B

Se prepara un baño de chapado que contiene 210 g/l de sulfato de cobre pentahidratado, 50 g/l de ácido sulfúrico, 75 mg/l de iones de cloruro, 42 mg/l del producto fabricado en el procedimiento 1 (25 mg/l de material activo) y 100 mg/l de Breox 50-A-225 (un copolímero al azar 50/50 de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular de aproximadamente 1200). Un panel de ensayo chapado con esta combinación dio una dureza de 165 HV que no sufrió auto-recocido al calentarlo a 100°C durante 1 hora.

Este ejemplo ilustra que los aditivos de la invención desvelados en esta patente se pueden utilizar en los electrolitos de sulfato para la producción de cilindros de huecograbado.

Ejemplo 1:

Se preparó un baño de chapado que contenía 250 g/l de metanosulfonato de cobre, 30 g/l de ácido metanosulfónico y 80 mg/l de iones cloruro (añadido como ácido clorhídrico). A este baño se añadieron 42 mg/l del producto fabricado en el procedimiento 1 (25 mg/l de material activo) y 100 mg/l de Breox 50-A-225. Un panel de ensayo chapado con esta combinación dio una dureza de 165 HV que no sufrió auto-recocido al calentarlo a 100°C durante 1 hora.

Ejemplo 2:

Al baño del ejemplo 1 se añadieron 3 mg/l de 2-mercaptotiazolina. Esto dio un depósito con una dureza de 220 HV que no sufrió auto-recocido al calentarlo a 100°C durante 1 hora.

Ejemplo 3:

Un compuesto que tiene la siguiente estructura:

3-(etilsulfanil)propano-1-sulfonato de sodio



fue producido mediante el procedimiento siguiente:

Formulación

3-Mercaptopropano-1-sulfonato de sodio	31,67	g
Hidróxido de sodio	7,25	g
Agua	86,8	g
Bromoetano	19,75	g
Ácido metanosulfónico 70% p/p	1,10	g

Procedimiento 2

5 Se disolvieron hidróxido de sodio y 3-mercaptopropano-1-sulfonato en 40 g de agua y se transfirieron a un matraz de reacción equipado con calefacción, agitación y un condensador de reflujo. La mezcla se calentó a 60°C. Se añadió gota a gota bromoetano desde un embudo de goteo durante un período de 3 horas mientras se mantenía la temperatura a 60 - 70°C.

10 Después de la adición completa de bromoetano, la temperatura se elevó lentamente hasta 105°C y se mantuvo durante 1 hora antes de que la mezcla se dejase enfriar, durante el enfriamiento del agua restante se añadió ácido metanosulfónico.

15 El producto líquido bruto de pH 6 era una solución al 25% en peso del producto objetivo y contenía bromuro de sodio como un subproducto.

20 Una muestra del producto bruto se purificó de la siguiente manera; el ion bromuro se precipitó mediante la adición de un pequeño exceso de metanosulfonato de plata y la solución se filtró. A continuación se añadió un exceso de cloruro de sodio al filtrado para precipitar el exceso de iones de plata antes de repetir la filtración. El producto transparente final era una solución transparente que contenía el producto, metanosulfonato de sodio y una pequeña cantidad de cloruro de sodio.

25 El producto purificado está sustancialmente libre de 3-mercaptopropano-1-sulfonato de sodio sin reaccionar e iones bromuro.

30 Se preparó un baño de chapado que contenía 250 g/l de metanosulfonato de cobre, 30 g/l de ácido metanosulfónico y 80 mg/l de iones cloruro (añadido como ácido clorhídrico). A este baño se añadieron 100 mg/l del producto fabricado en el procedimiento 2 (25 mg/l de material activo) y 100 mg/l de Pluriol P600 (polipropilenglicol PM 600) y 3 mg/l de 2-mercaptotiazolina. Un panel de ensayo chapado con esta combinación dio una dureza de 210 HV que no sufrió auto-recocido al calentarlo a 100°C durante 1 hora.

Ejemplo 4:

35 Un compuesto que tiene la siguiente estructura:

3-[(2-hidroxietil)sulfanil]propano-1-sulfonato de sodio

40 fue producido por el procedimiento siguiente:

Formulación

Tiodiglicol	21,8	g
Hidróxido de sodio	11,2	g
Agua	32,9	g
Propanosulfona	34,1	g

Procedimiento 3

50 Se disolvió hidróxido de sodio en el agua y se añadió tiodiglicol. La mezcla se transfirió a continuación a un matraz de reacción equipado con calefacción, agitación y un condensador de reflujo. La mezcla se calentó a 55°C. Se añadió gota a gota propanosulfona desde un embudo de goteo durante un período de 1,5 horas mientras se mantenía la temperatura a aproximadamente 60°C.

55 Después de la adición completa de propanosulfona, se mantuvo la temperatura a 60°C durante otras 2 horas antes de dejar enfriar.

El producto bruto era una solución de aproximadamente 60% en peso de solución del producto objetivo.

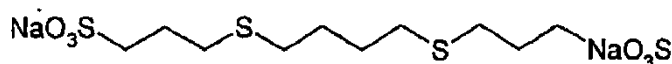
Una muestra de producto en bruto se purificó de la siguiente manera: La mayor parte del agua se eliminó mediante un evaporador rotatorio en vacío moderado a 60°C. El producto seco se trituró bien en etanol antes de filtrar. El sólido recogido se lavó de nuevo en etanol y éter dietílico antes de ser filtrado. El polvo húmedo se colocó a continuación en un horno a 110°C durante 2 horas antes de molerlo hasta obtener un polvo fino en un mortero. El producto seco y aislado está entonces sustancialmente libre de tiodiglicol residual.

Se preparó un baño de chapado que contenía 250 g/l de metanosulfonato de cobre, 30 g/l de ácido metanosulfónico y 80 mg/l de iones cloruro (añadido como ácido clorhídrico). A este baño se añadieron 25 mg/l del producto purificado fabricado en el procedimiento 3 y 100 mg/l de Pluriol P600 (polipropilenglicol PM 600) y 3 mg/l de 2-mercaptotiazolina. Un panel de ensayo chapado con esta combinación dio una dureza de 210 HV que no sufrió auto-recocido al calentarlo a 100°C durante 1 hora.

Ejemplo 5:

Un compuesto que tiene la siguiente estructura:

3,3'-(butano-1,4-diildisulfanodiil)propano-1-sulfonato de disodio



fue producido por el procedimiento siguiente:

Formulación

3-Mercaptopropano-1-sulfonato de sodio	37,8	g
Hidróxido de sodio	8,6	g
Agua	102,9	g
1,4-Dibromobutano	23,3	g

Procedimiento 4

Se disolvieron hidróxido de sodio y 3-mercaptopropano-1-sulfonato de sodio en 50,9 de agua y se transfirieron a un matraz de reacción equipado con calefacción, agitación y un condensador de reflujo. La mezcla se calentó a 90°C. Se añadió 1,4-dibromobutano gota a gota desde un embudo de goteo durante un período de 3 horas mientras se mantenía la temperatura a 90 - 100°C.

Después de finalizada la adición de 1,4-dibromobutano, la temperatura se mantuvo a 100°C durante 1 hora antes de dejarlo enfriar. Durante el enfriamiento se añadieron otros 52 g de agua para evitar la precipitación del producto.

El producto líquido bruto se ajustó a pH 7 con aproximadamente 0,5 g de ácido metanosulfónico al 70%. El producto bruto contiene aproximadamente 21% en peso del producto objetivo y también contiene bromuro de sodio como un subproducto.

Una muestra de producto bruto se purificó de la siguiente manera; el ion bromuro precipitó mediante la adición de un pequeño exceso de metanosulfonato de plata y la solución se filtró. A continuación se añadió un exceso de cloruro de sodio al filtrado para precipitar el exceso de iones de plata antes de repetir la filtración. El producto transparente final era una solución que contenía el producto, metanosulfonato de sodio y una pequeña cantidad de cloruro de sodio.

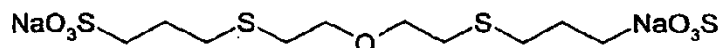
El producto purificado está sustancialmente libre de 3-mercaptopropano-1-sulfonato de sodio sin reaccionar e iones bromuro.

Se preparó un baño de chapado que contenía 250 g/l de metanosulfonato de cobre, 30 g/l de ácido metanosulfónico y 80 mg/l de iones cloruro (añadido como ácido clorhídrico). A este baño se añadieron 110 mg/l del producto purificado fabricado en el procedimiento 4 (24 mg/l de material activo) y 100 mg/l de Pluriol P600 (polipropilenglicol PM 600) y 3 mg/l de 2-mercaptotiazolina. Un panel de ensayo chapado con esta combinación dio una dureza de 210 HV que no sufrió auto-recocido al calentarlo a 100°C durante 1 hora.

Ejemplo 6:

Un compuesto que tiene la siguiente fórmula:

3,3-[oxibis(etano-2,1-diilsulfanodiil)]dipropano-1-sulfonato de disodio



Formulación

5	2-Mercaptoetil éter	16,2	g
	Hidróxido de sodio	9,6	g
	Agua	43,5	g
	Propanosulfona	30,1	g

Procedimiento 5

10 Se disolvió hidróxido de sodio en 16 g de agua y se añadió el éter 2-mercaptoetílico. La mezcla se transfirió luego a un matraz de reacción equipado con calefacción, agitación y un condensador de reflujo. La mezcla se calentó a 50°C. Se añadió gota a gota propanosulfona desde un embudo de goteo durante un período de 1,5 horas mientras se mantenía la temperatura a 60 - 70 ° C. Se formó un producto en forma de precipitado.

15 Después de finalizada la adición de propanosulfona, la temperatura se elevó a 100°C durante otras 2 horas. A una temperatura mayor el producto se disolvió totalmente para dar una mezcla de reacción transparente. Se añadieron otros 27,5 g de agua y la mezcla se dejó enfriar.

20 El producto de reacción transparente bruto es una solución de aproximadamente 50% en peso del producto objetivo y está sustancialmente libre de 3-mercapto-1-propanosulfonato de sodio sin reaccionar.

25 Se preparó un baño de chapado que contenía 250 g/l de metanosulfonato de cobre, 30 g/l de ácido metanosulfónico y 80 mg/l de iones cloruro (añadido como ácido clorhídrico). A este baño se añadieron 50 mg/l del producto fabricado en el procedimiento 5 (25 mg/l de material activo) y 100 mg/l de Pluriol P600 (polipropilenglicol PM 600) y 3 mg/l de 2-mercaptotiazolina. Un panel de ensayo chapado con esta combinación dio una dureza de 210 HV que no sufrió auto-recocido al calentarlo a 100°C durante 1 hora.

30 También debe entenderse que las siguientes reivindicaciones están destinadas a abarcar todas las características genéricas y específicas de la invención descritas en esta memoria y todas las afirmaciones del alcance de la invención que, en cuestión de lenguaje, pueden incluirse entre las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Un baño de chapado de cobre para depositar una capa de cobre sobre un cilindro de impresión, comprendiendo el baño de chapado de cobre:

- a) una fuente de iones de cobre;
- b) una fuente de iones metanosulfonato;
- c) una fuente de iones cloruro;
- d) un compuesto organosulfurado que tiene la fórmula $R-S-R'-SO_3^-X^+$ o $X^+-O_3S-R'-S-R-S-R'-SO_3^-X^+$, donde R es alquilo, hidroxialquilo o éter de alquilo, R' es un grupo alquilo C_2-C_4 y X^+ es un catión; y
- e) un compuesto poliéter.

2. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde la fuente de iones de cobre es metanosulfonato de cobre.

3. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde la fuente de iones de cobre está presente en la composición del baño en una concentración de aproximadamente 100-400 g/l.

4. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde la fuente de iones de metanosulfonato es el ácido metanosulfónico.

5. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde la fuente de iones de metanosulfonato está presente en la composición del baño en una concentración de aproximadamente 5-100 g/l.

6. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde la fuente de iones de cloruro está presente en la composición del baño en una concentración de aproximadamente 10-200 mg/l.

7. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde el compuesto organosulfurado está presente en la composición del baño en una concentración de aproximadamente 5-500 mg/l.

8. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde el compuesto poliéter está presente en la composición del baño en una concentración de aproximadamente 5-5000 mg/l.

9. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, que comprende además aproximadamente de 0,1 a 10 mg/l de un compuesto organosulfurado heterocíclico.

10. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 9, donde el compuesto organosulfurado heterocíclico es 2-imidazoliniona o 2-mercaptotiazolina.

11. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde X^+ en el compuesto organosulfurado se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, litio, y combinaciones de uno o más de los anteriores.

12. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 11, donde X^+ es sodio.

13. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 11, donde el compuesto organosulfurado se selecciona del grupo que consiste en 3-[(2-hidroxipropil)sulfanil]propano-1-sulfonato de sodio, 3-(etilsulfanil)propano-1-sulfonato de sodio, 3-[(2-hidroxietil)sulfanil]propano-1-sulfonato de sodio, 3,3'-(butano-1,4-diildisulfanodiil)propano-1-sulfonato de disodio y 3,3-[oxibis(etano-2,1-diilsulfanodiil)]dipropano-1-sulfonato de disodio.

14. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 1, donde el poliéter tiene la fórmula $HO(CH_2CH_2O)_x(CH(CH_3)CH_2O)_yH$, donde x está entre 0 y 1000 e y está entre 0 y 5000, con la condición de que tanto x como y no puede ser 0, y si x = 0, entonces y es entre 3 y 12 y si y = 0, x es entre 10 y 1000.

15. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 14, donde el poliéter es un copolímero de bloque o al azar que tiene un peso molecular de al menos 1.000.

16. El baño de chapado de cobre según la reivindicación 15, donde el compuesto es un copolímero al azar 50/50 de etileno y óxido de propileno.

17. Un procedimiento para depositar una capa de cobre sobre un cilindro de impresión a una velocidad alta para producir un depósito de cobre que tiene una dureza estable, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- a) proporcionar un baño de chapado de cobre que comprende:

- i) una fuente de iones de cobre;

- 5 ii) una fuente de iones metanosulfonato;
 iii) una fuente de iones cloruro;
 iv) un compuesto organosulfurado que tiene la fórmula $R-S-R'-SO_3^-X^+$ o $X^+-O_3S-R'-S-R-S-R'-SO_3^-X^+$, donde R es alquilo, hidroxialquilo o éter de alquilo, R' es un grupo alquilo C₂-C₄ y X⁺ es un catión; y
 v) un compuesto poliéter;
- 10 b) sumergir el cilindro de impresión en el baño de chapado de cobre; y
 c) hacer pasar una corriente eléctrica a través del baño de chapado de cobre mientras se hace girar el cilindro de impresión en el baño de chapado de cobre;
- 15 mediante el cual el cobre se deposita electrolíticamente sobre el cilindro de impresión, teniendo dicho cobre una dureza estable.
18. El procedimiento según la reivindicación 17, donde el cilindro de impresión se sumerge totalmente en el baño de chapado de cobre.
19. El procedimiento según la reivindicación 17, donde el cilindro de impresión se sumerge parcialmente en el baño de chapado de cobre.
- 20 20. El procedimiento según la reivindicación 17, donde el depósito metalizado tiene una dureza Vickers de 200-240 HV.

Figura 1. Comportamiento de polarización comparativo entre ánodos de cobre fosforizados en electrolitos de metanosulfonato y sulfato.

