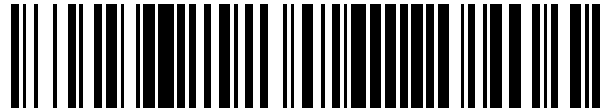


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 267**

51 Int. Cl.:

C25D 3/38 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2012 E 12152390 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2620529**

54 Título: **Método para producir depósitos de cobre mate**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.07.2014

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**KRETSCHMER, STEFAN;
HARTMANN, DR. PHILIP y
ROELFS, DR. BERND**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 478 267 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir depósitos de cobre mate

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para la deposición de depósitos de cobre mate en el campo de los revestimientos decorativos.

10 Antecedentes de la invención

Los revestimientos de cobre mate en el campo de los revestimientos decorativos se requieren como acabado de superficie para, por ejemplo, equipos sanitarios. Otra aplicación de los revestimientos de cobre mate es reemplazar las capas de níquel mate ("níquel satinado") como capa intermedia en sistemas de revestimiento multicapa decorativo que se hace cada vez más necesaria debido a la toxicidad del níquel.

Se requiere una apariencia mate homogénea para las capas de metal decorativo. La homogeneidad de la apariencia mate se puede conseguir fácilmente en los sustratos que no tienen una forma compleja debido a que la distribución de densidad de corriente durante la electrodeposición de capas de cobre mate está dentro de un margen reducido. Sin embargo, en los casos en los que el sustrato que se va a revestir tiene una forma compleja, la densidad de corriente durante la electrodeposición está dentro de un margen amplio. Son sustratos habituales que tienen una forma compleja que se van a revestir con un revestimiento de cobre mate, por ejemplo, cabezales de ducha y partes del interior de automóviles.

Otro requisito para las capas de cobre mate es que su nivel de mate debería ser ajustable con el fin de poder fabricar capas de cobre que tengan diferentes niveles de mate.

En el documento de Patente US 2004/0020783 A1 se desvelan composiciones de baño de deposición que comprenden al menos un compuesto de poliglicerina para producir capas de cobre mate durante la fabricación de placas de circuito impreso. No es posible obtener un depósito de cobre mate homogéneamente en un sustrato que tiene una forma compleja ni ajustar el nivel de mate de tal depósito de cobre cuando se usa el electrolito que se desvela en el mismo.

En el documento de Patente JP 8 134689 se desvela un método de deposición mate en el que se deposita en primer lugar una capa de deposición de cobre mediante electrodeposición en tambor, se da rugosidad mediante "energía esmeril" y a continuación se deposita una capa de deposición de cobre o níquel no lustrosa sobre la misma.

En el documento de Patente US 2004/0154926 A1 se desvela un método de deposición electroquímica de química múltiple en el que se deposita una primera capa de cobre seguida de la electrodeposición sobre la misma de una segunda capa de cobre a partir de una segunda solución.

En el documento de Patente US 2005/0045485 A1 se desvela un método para mejorar la deposición electroquímica de cobre en el que se deposita una primera capa de cobre a partir de un baño de deposición que comprende un agente de antifonnación seguido de electrodeposición de una segunda capa de cobre sobre la misma.

45 Objetivo de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para depositar capas de cobre que tienen una apariencia mate homogénea y ajustable, especialmente sobre sustratos que tienen una forma compleja.

50 Sumario de la invención

Este objetivo se consigue mediante un método para la deposición de un revestimiento de cobre mate que comprende, en este orden, las etapas

55 a. Proporcionar un sustrato,

60 b. Depositar una primera capa de cobre sobre el sustrato a partir de un primer electrolito acuoso que comprende una fuente de iones de cobre, al menos un ácido y al menos un compuesto de poliéter en el que dicho primer electrolito no contiene ningún compuesto orgánico que comprenda azufre divalente
y

65 c. Depositar una segunda capa de cobre sobre la primera capa de cobre a partir de un segundo electrolito acuoso que comprende una fuente de iones de cobre, al menos un ácido, un primer aditivo soluble en agua que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en derivados de ácido alquil sulfónico y un segundo aditivo soluble en agua que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en derivados de ácido

sulfónico aromáticos.

Los revestimientos de cobre obtenidos mediante el método de acuerdo con la presente invención tienen una apariencia mate homogénea sobre sustratos que tienen una forma compleja.

Además, la apariencia mate del revestimiento de cobre se puede ajustar durante la deposición de las capas de cobre individuales.

Descripción detallada de la invención

El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate comprende la deposición de dos capas de cobre individuales sobre un sustrato a partir de dos electrolitos de cobre individuales que, en el presente documento, se indican como primer electrolito a partir del que se deposita la primera capa de cobre y segundo electrolito a partir del que se deposita la segunda capa de cobre sobre la primera capa de cobre.

El primer electrolito comprende una fuente de iones de cobre, al menos un ácido y al menos un compuesto de poliéter. El primer electrolito no contiene ningún compuesto orgánico que comprenda azufre divalente, por ejemplo, sulfuros, disulfuros, tioles y derivados de los mismos.

Los iones de cobre se añaden al primer electrolito en forma de una sal de cobre soluble en agua o una solución acuosa de la misma. Preferentemente, la fuente de iones de cobre se selecciona entre sulfato de cobre y metanosulfonato de cobre. La concentración de iones de cobre en el primer electrolito varía preferentemente de 15 a 75 g/l, más preferentemente de 40 a 60 g/l.

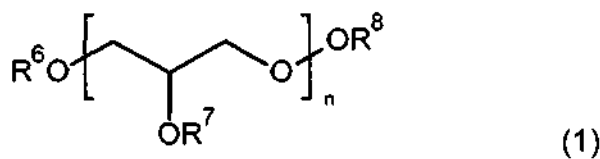
El al menos un ácido del primer electrolito se selecciona entre el grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido fluorurobórico y ácido metanosulfónico. La concentración del al menos un ácido en el primer electrolito varía preferentemente de 20 a 400 g/l y más preferentemente de 40 a 300 g/l.

En el caso de que se use ácido sulfúrico como ácido, se añade preferentemente en forma de una solución de un 50 a un 96 % en peso. Más preferentemente, el ácido sulfúrico se añade al primer electrolito en forma de una solución acuosa al 50 % en peso de ácido sulfúrico.

El al menos un compuesto de poliéter del primer electrolito se selecciona entre el grupo que consiste en polialquilén éteres y compuestos de poliglicerina

Los polialquilén éteres adecuados se seleccionan entre el grupo que consiste en polietilenglicol, polipropilenglicol, alcohol estearílico poliglicoléter, nonilfenolpoliglicoléter, octanolpolialquilenglicoléter, octanodiol-bis-(polialquilenglicoléter), poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol), poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol) y poli-(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol).

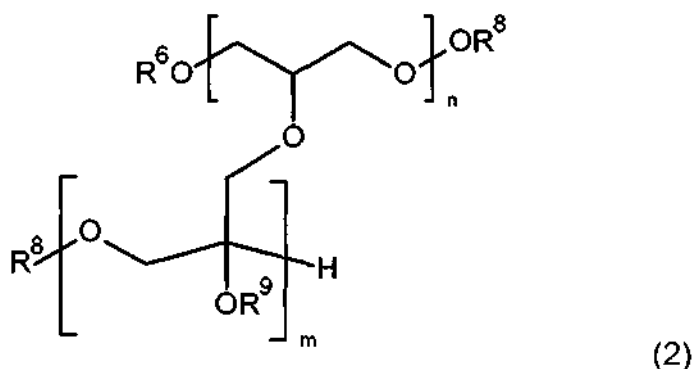
Los compuestos de poliglicerina adecuados se seleccionan entre el grupo que consiste en poli(1,2,3-propanotriol), poli(2,3-epoxi-1-propanol) y los derivados de los mismos que están representados por las fórmulas (1), (2) y (3):



en la que

n es un número entero de 1 a 80, preferentemente de 2 a 30;

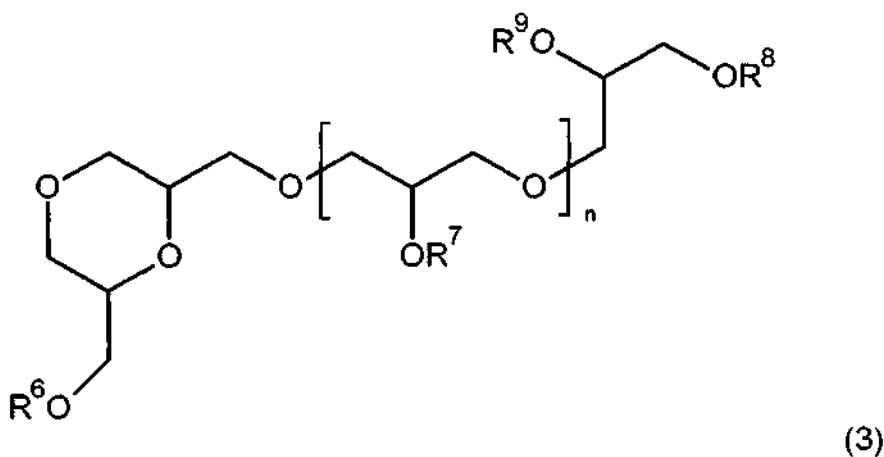
R⁶, R⁷ y R⁸ son idénticos o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, acilo, fenilo y bencilo, en los que el alquilo es preferentemente alquilo C₁ a C₁₈ lineal o ramificado y el acilo es preferentemente R¹⁰-CO, en la que R¹⁰ es alquilo C₁ a C₁₈ lineal o ramificado, fenilo o bencilo; alquilo fenilo y bencilo en la fórmula (1) pueden estar sustituidos;



en la que

5 n es un número entero > 1, m es un número entero > 1 con la condición de que n + m es ≤ 30;

10 R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son idénticos o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, acilo, fenilo y bencilo, en los que el alquilo es preferentemente alquilo C₁ a C₁₈ lineal o ramificado y el acilo preferentemente es R¹⁰-CO, en la que R¹⁰ es alquilo C₁ a C₁₈ lineal o ramificado, fenilo o bencilo; alquilo fenilo y bencilo en la fórmula (2) pueden estar sustituidos;



en la que

15 n es un número entero de 1 a 80; preferentemente de 2 a 20;

20 y en la que R⁶, R⁷ se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, acilo, fenilo y bencilo, en los que el alquilo es preferentemente alquilo C₁ a C₁₈ lineal o ramificado y el acilo es preferentemente R¹⁰-CO, en la que R¹⁰ es alquilo C₁ a C₁₈ lineal o ramificado, fenilo o bencilo; alquilo fenilo y bencilo en la fórmula (3) pueden estar sustituidos.

25 Los compuestos de poliglicerina se producen de acuerdo con métodos conocidos. En las siguientes publicaciones se desvelan indicaciones de las condiciones de producción, por ejemplo: Cosmet. Sci. Technol. Ser., glicerinas, página 106 y documento de Patente US 3.945.894. Se desvelan detalles adicionales de las síntesis de compuestos de poliglicerina de acuerdo con las fórmulas (1), (2) y (3) en el documento de Patente US 2004/0020783 A1.

30 Más preferentemente, el al menos un compuesto de poliéter del primer electrolito se selecciona entre compuestos de acuerdo con las fórmulas (1), (2) y (3).

La concentración del al menos un compuesto de poliéter o de todos los compuestos de poliéter juntos en el caso de más de un compuesto de poliéter se añade preferentemente en intervalos de 0,005 g/l a 20 g/l, más preferentemente de 0,01 g/l a 5 g/l.

35 Durante la operación, la temperatura del primer electrolito se ajusta preferentemente a un valor en el intervalo de 30 a 60 °C, más preferentemente de 40 a 50 °C.

La densidad de corriente aplicada al sustrato durante la deposición de cobre del primer electrolito acuoso varía preferentemente de 0,5 a 5 A/dm², más preferentemente de 1 a 3 A/dm².

5 Opcionalmente, el sustrato se aclara con agua antes de la deposición de la segunda capa de cobre a partir del segundo electrolito.

10 Se añaden iones de cobre al segundo electrolito en forma de una sal de cobre soluble en agua o una solución acuosa de la misma. Preferentemente, la fuente de iones de cobre se selecciona entre sulfato de cobre y metanosulfonato de cobre. La concentración de iones de cobre en el segundo electrolito varía preferentemente de 15 a 75 g/l, más preferentemente de 40 a 60 g/l.

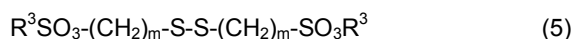
15 El al menos un ácido en el segundo electrolito se selecciona entre el grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido fluorurobórico y ácido metanosulfónico. La concentración del al menos un ácido en el segundo electrolito varía preferentemente de 20 a 400 g/l y más preferentemente de 40 a 300 g/l.

En el caso de que se use ácido sulfúrico como ácido, se añade en forma de una solución de un 50 a un 96 % en peso. Preferentemente, el ácido sulfúrico se añade en forma de una solución acuosa al 50 % en peso de ácido sulfúrico al segundo electrolito.

20 El segundo electrolito comprende además un primer aditivo soluble en agua que contiene azufre y un segundo aditivo soluble en agua que contiene azufre.

25 El primer compuesto soluble en agua que contiene azufre es un derivado de ácido alquil sulfónico. Preferentemente, el derivado de ácido alquil sulfónico comprende azufre divalente. El segundo compuesto soluble en agua que contiene azufre es un derivado de ácido sulfónico aromático. Preferentemente, el derivado de ácido sulfónico aromático comprende azufre divalente.

30 El primer aditivo que contiene azufre se selecciona más preferentemente entre el grupo que consiste en los compuestos de acuerdo con las fórmulas (4) y (5):



35 en las que

40 R¹ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, litio, sodio, potasio y amonio, más preferentemente R¹ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, sodio y potasio;

n es un número entero de 1 a 6, más preferentemente n es un número entero de 2 a 4;

45 R² se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, litio, sodio, potasio y amonio, más preferentemente, R² se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, sodio y potasio;

R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, litio, sodio, potasio y amonio, más preferentemente R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio y

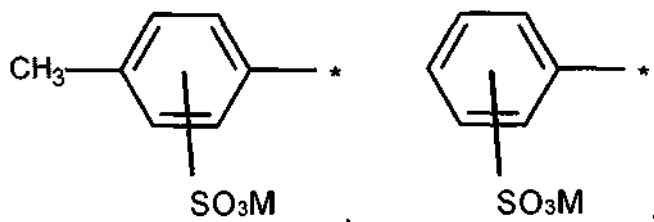
50 m es un número entero de 1 a 6, más preferentemente m es un número entero de 2 a 4.

La concentración del primer aditivo que contiene azufre en el segundo electrolito varía preferentemente de 0,0001 a 0,05 g/l, más preferentemente de 0,0002 a 0,025 g/l.

55 El segundo aditivo que contiene azufre del segundo electrolito se selecciona más preferentemente entre el grupo que consiste en los compuestos de acuerdo con las fórmulas (6) y (7):

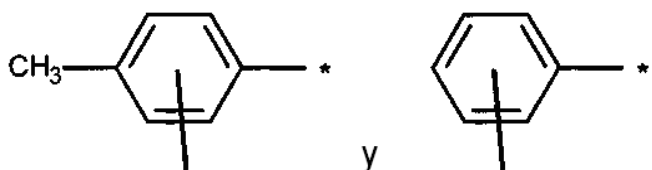


60 en la que R⁴ se selecciona entre el grupo que consiste en



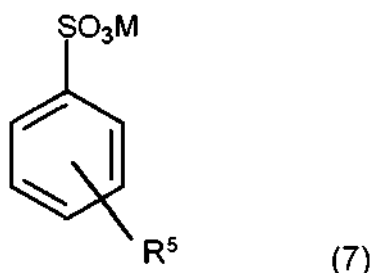
e hidrógeno;
X se selecciona entre el grupo que consiste en

5



y es un número entero de 1 a 4 y M se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio y amonio;
y

10



en la que R⁵ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, SH y SO₃M y M se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio y amonio.

15

Más preferentemente, el segundo aditivo que contiene azufre se selecciona entre los compuestos de acuerdo con la fórmula (6).

20

La concentración del segundo aditivo que contiene azufre en el segundo electrolito varía preferentemente de 0,005 a 1 g/l, más preferentemente de 0,01 a 0,25 g/l.

25

Opcionalmente, el segundo electrolito comprende además uno o más aditivos vehículo seleccionados entre el grupo que consiste en alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliglicoléster de ácido esteárico, naftoles alcoxilados, poliglicoléster de ácido oleico, alcohol estearílico poliglicoléter, nonilfenolpoliglicoléter, octanol-polialquilenglicoléter, octanodiol-bis-(polialquilenglicoléter), poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol), poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol).

30

La concentración del aditivo vehículo opcional en el segundo electrolito varía preferentemente de 0,005 g/l a 5 g/l, más preferentemente de 0,01 g/l a 3 g/l.

35

Durante la operación, la temperatura del segundo electrolito se ajusta preferentemente a un valor en el intervalo de 20 a 50 °C, lo más preferentemente de 25 a 30 °C.

40

La densidad de corriente aplicada al sustrato durante la deposición de cobre a partir del segundo electrolito acuoso varía preferentemente de 0,5 a 5 A/dm², más preferentemente de 1 a 3 A/dm².

El nivel mate de la superficie de cobre se puede adaptar ajustando el espesor de la primera y la segunda capa de cobre por sencilla experimentación. Se puede conseguir una apariencia más mate con una segunda capa de cobre más delgada, mientras que se puede conseguir una apariencia menos mate con una segunda capa de cobre más gruesa.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

5 Sustratos:

Se usaron en todos los ejemplos sustratos tanto de ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno) como de latón que tenían una forma compleja.

10 Los sustratos de ABS se grabaron al aguafuerte en ácido crómico, se activaron con un coloide que contenía paladio y se metalizaron por deposición sin corriente eléctrica de níquel a partir de un electrolito basado en hipofosfito ácido antes de la deposición de cobre.

15 Los sustratos de latón se desengrasaron antes de la deposición de cobre.

Métodos de ensayo:

La apariencia mate de los revestimientos de cobre se ensayó mediante inspección visual de los sustratos depositados con cobre en todos los ejemplos.

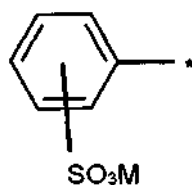
20 Ejemplo 1 (comparativo)

Se depositó cobre sobre sustratos de ABS y latón que tenían una forma compleja a partir de un electrolito ácido acuoso que comprendía 80 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 g/l de ácido sulfúrico, y 1 g/l de una mezcla de compuestos de poliglicerina de acuerdo con la fórmula (1) con $n = 2$ a 7.

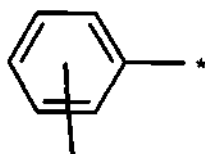
Se obtuvo una superficie de cobre homogénea fuertemente mate que es demasiado mate para aplicaciones decorativas.

30 Ejemplo 2 (comparativo)

Se depositó cobre sobre sustratos de ABS y latón que tenían una forma compleja a partir de un electrolito ácido acuoso que comprendía 80 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 g/l de ácido sulfúrico, y 0,5 mg/l de un primer aditivo que contenía azufre de acuerdo con la fórmula (5) con $m = 3$ y $\text{R}^3 = \text{sodio}$, 80 mg/l de un segundo aditivo que contenía azufre de acuerdo con la fórmula (6) con $\text{R}^4 =$



40 X =



y = 2 y M = sodio y 200 mg/l de polietilenglicol.

45 La superficie de cobre obtenida tiene un brillo técnico homogéneo que no se desea para aplicaciones decorativas.

Ejemplo 3 (comparativo)

50 Se depositó una primera capa de cobre sobre sustratos de ABS y latón que tenían una forma compleja a partir del electrolito usado en el ejemplo 2. Sobre la misma, se depositó una segunda capa de cobre a partir del electrolito acusado en el ejemplo 1.

Se obtuvo una superficie de cobre homogénea fuertemente mate que es demasiado mate para aplicaciones decorativas.

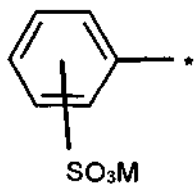
Ejemplo 4 (comparativo)

5 Se depositó una primera capa de cobre sobre sustratos de ABS y latón que tenían una forma compleja a partir del electrolito usado en el ejemplo 1. A continuación, se depositó una segunda capa de cobre sobre la misma a partir de un segundo electrolito que comprendía 80 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 g/l de ácido sulfúrico, y 0,5 mg/l de un aditivo que contenía azufre de acuerdo con la fórmula (5) con $m = 3$ y $\text{R}^3 = \text{sodio}$. El segundo electrolito no contenía un segundo aditivo que contuviera azufre seleccionado entre los compuestos de acuerdo con las fórmulas (6) y (7).

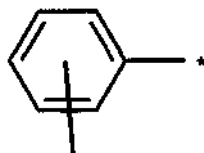
La superficie de cobre resultante tiene una apariencia mate no homogénea que no es aceptable para aplicaciones decorativas.

Ejemplo 5 (comparativo)

Se depositó una primera capa de cobre sobre sustratos de ABS y latón que tenían una forma compleja a partir del electrolito usado en el ejemplo 1. A continuación, se depositó una segunda capa de cobre sobre la misma a partir de un segundo electrolito que comprendía 80 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 g/l de ácido sulfúrico, y 80 mg/l de un aditivo que contenía azufre de acuerdo con la fórmula (6) con $\text{R}^4 =$



X =



y = 2 y M = sodio. El segundo electrolito no contenía un segundo aditivo que contuviera azufre seleccionado entre los compuestos de acuerdo con las fórmulas (4) y (5).

La superficie de cobre obtenida tiene una apariencia mate con áreas quemadas (apariencia sombreada negra) que no es aceptable para aplicaciones decorativas.

Ejemplo 6

Se depositó la primera capa de cobre sobre los sustratos de ABS y latón a partir del electrolito usado en el Ejemplo 1. Se depositó sobre la misma la segunda capa de cobre a partir del electrolito usado en el Ejemplo 2.

La superficie de cobre obtenida tiene una apariencia mate homogénea que se desea para aplicaciones decorativas.

Ejemplo 7

Se depositó la primera capa de cobre a partir de un primer electrolito que comprendía 80 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 g/l de ácido sulfúrico, y 1 g/l de polietilenglicol. Se depositó sobre la misma la segunda capa de cobre a partir del electrolito usado en el Ejemplo 2.

La superficie de cobre obtenida tiene una apariencia mate homogénea que se desea para aplicaciones decorativas.

Tabla 1: Primer y segundo electrolitos usados en los Ejemplos 1 a 6.

	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Primer electrolito	Contiene una mezcla de poliglicinas de acuerdo con la fórmula (1); ningún aditivo con azufre divalente	Ninguno	Contiene aditivos con azufre divalente de acuerdo con las fórmulas (5) y (6)	Contiene una mezcla de poliglicinas de acuerdo con la fórmula (1); ningún aditivo con azufre divalente	Contiene una mezcla de poliglicinas de acuerdo con la fórmula (1); ningún aditivo con azufre divalente	Contiene una mezcla de poliglicinas de acuerdo con la fórmula (1); ningún aditivo con azufre divalente	Contiene polietilenglicol; Ningún aditivo con azufre divalente
Segundo electrolito	Ninguno	Contiene aditivos con azufre divalente de acuerdo con las fórmulas (5) y (6)	Contiene una mezcla de poliglicinas de acuerdo con la fórmula (1); ningún aditivo con azufre divalente	Contiene aditivo con azufre divalente de acuerdo con la fórmula (6); ningún aditivo de acuerdo con la fórmula (5)	Contiene aditivos con azufre divalente de acuerdo con las fórmulas (5) y (6)	Contiene aditivos con azufre divalente de acuerdo con las fórmulas (5) y (6)	Contiene aditivos con azufre divalente de acuerdo con las fórmulas (5) y (6)
Apariencia óptica**	-	-	-	-	-	+	+

* ejemplos comparativos; ** + = buena; - : insuficiente

REIVINDICACIONES

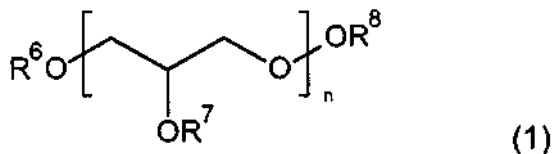
1. Método para la deposición de un revestimiento de cobre mate que comprende, en este orden, las etapas de

- 5 a. Proporcionar un sustrato,
 b. Depositar una primera capa de cobre sobre el sustrato a partir de un primer electrolito acuoso que comprende una fuente de iones de cobre, al menos un ácido y al menos un compuesto de poliéter en donde dicho primer electrolito no contiene un compuesto orgánico que comprende azufre divalente
 y
 10 c. Depositar una segunda capa de cobre sobre la primera capa de cobre a partir de un segundo electrolito acuoso que comprende una fuente de iones de cobre, al menos un ácido, un primer aditivo soluble en agua que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en derivados de ácido alquil sulfónico y un segundo aditivo soluble en agua que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en derivados de ácido sulfónico aromáticos
 15 en donde se aplica una densidad de corriente al sustrato durante las etapas b. y c.

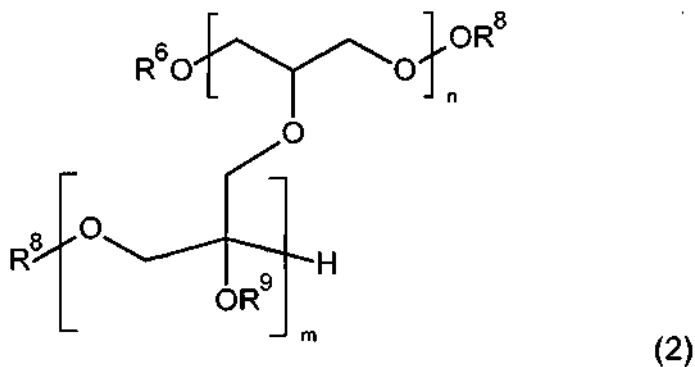
2. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el al menos un compuesto de poliéter en el primer electrolito se selecciona entre el grupo que consiste en polialquilenglicoles y poliglicerinas.

3. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el al menos un compuesto de poliéter en el primer electrolito se selecciona entre el grupo que consiste en poli(1,2,3-propanotriol), poli(2,3-epoxi-1-propanol) y derivados de los mismos.

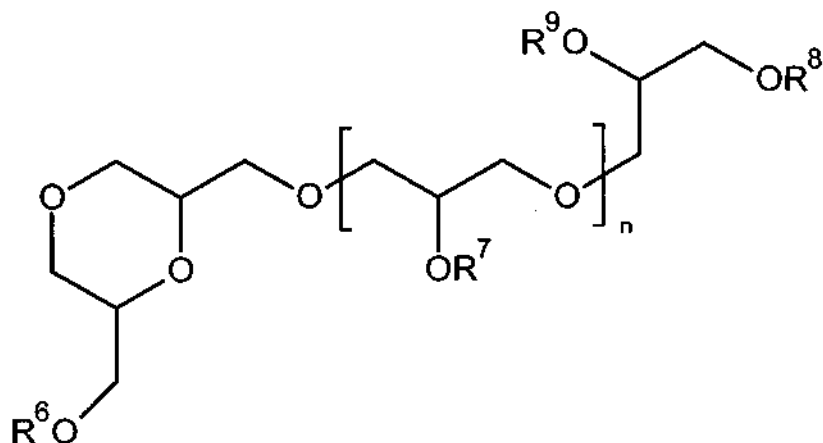
4. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el al menos un compuesto de poliéter en el primer electrolito se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos de acuerdo con las fórmulas (1), (2) y (3):



en la que n es un número entero de 1 a 80;



en la que n es un número entero > 1, m es un número entero > 1 con la condición de que n + m es ≤ 30;



(3)

en la que n es un número entero de 1 a 80;

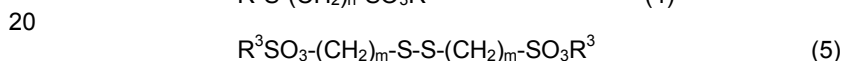
y en la que

5 R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son idénticos o diferentes y se seleccionan entre el grupo que comprende hidrógeno, alquilo, acilo, fenilo y bencilo.

5. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con la reivindicación 4 en el que el peso molecular de los compuestos de acuerdo con las fórmulas (1), (2) y (3) varía de 160 a 6000 g/mol.

10 6. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración del al menos un compuesto de poliéter en el primer electrolito varía de 0,005 g/l a 5 g/l.

15 7. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el primer aditivo soluble en agua que contiene azufre en el segundo electrolito se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos de acuerdo con las fórmulas (4) y (5):



en las que

25 R^1 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, litio, sodio, potasio y amonio, n varía de 1 a 6,

R^2 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, litio, sodio, potasio y amonio,

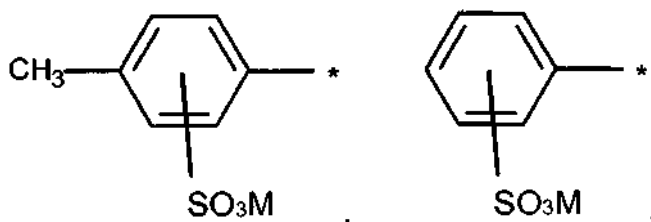
R^3 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, litio, sodio, potasio y amonio y m varía de 1 a 6.

30 8. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración del primer aditivo soluble en agua que contiene azufre en el segundo electrolito varía de 0,0001 a 0,05 g/l.

35 9. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el segundo aditivo soluble en agua que contiene azufre en el segundo electrolito se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos de acuerdo con las fórmulas (6) y (7):

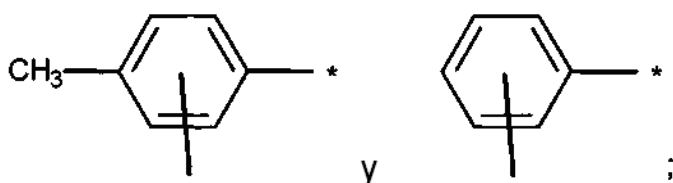


40 en la que R^4 se selecciona entre el grupo que consiste en



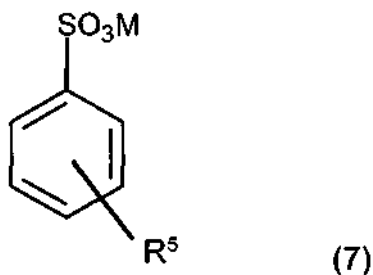
e hidrógeno;
X se selecciona entre el grupo que consiste en

5



y es un número entero de 1 a 4 y M se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio y amonio;
y

10



en la que R⁵ se selecciona entre el grupo que consiste en H, SH y SO₃M y M se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio y amonio.

15

10. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración del segundo aditivo soluble en agua que contiene azufre en el segundo electrolito varía de 0,005 a 1 g/l.

20

11. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el segundo electrolito comprende además al menos un aditivo vehículo.

25

12. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con la reivindicación 11 en el que el al menos un aditivo vehículo se selecciona entre el grupo que consiste en alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliglicoléster de ácido esteárico, naftoles alcoxlados, poliglicoléster de ácido oleico, alcohol estearílico poliglicoléter, nonilfenolpoliglicoléter, octanolpolialquilenglicoléter, octanodiol-bis-(polialquilenglicoléter), poli-(etilenglicol-*ran*-propilenglicol), poli(etilenglicol)-*block*-poli-(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol).

30

13. El método para la deposición de un revestimiento de cobre mate de acuerdo con las reivindicaciones 11 y 12 en el que la concentración del al menos un aditivo vehículo en el segundo electrolito varía de 0,005 g/l a 5 g/l.