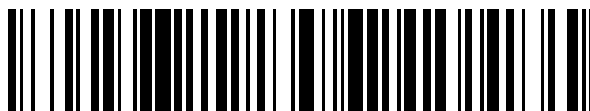


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 883**

51 Int. Cl.:

C25D 3/38 (2006.01)

C25D 3/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2017 E 17176308 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3415664**

54 Título: **Baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso y método para depositar electrolíticamente un revestimiento de cobre**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2020

73 Titular/es:
ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:
WACHTER, PHILIPP y
KRETSCHMER, STEFAN

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 761 883 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

Baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso y método para depositar electrolíticamente un revestimiento de cobre

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso para depositar electrolíticamente un revestimiento de cobre y a un método para depositar electrolíticamente un revestimiento de cobre, especialmente de un revestimiento de cobre brillante y homogéneo.

Antecedentes de la invención

10 Se usan diversos métodos y soluciones de deposición para el chapado de cobre para producir superficies decorativas brillantes y niveladas, superficies grandes, por ejemplo, sobre metales o materiales plásticos. Entre otros, se usan para formar capas dúctiles, por ejemplo, en el campo de los revestimientos decorativos para equipos sanitarios o automotrices, donde existe la necesidad de capas de cobre intermedias para la posterior deposición de diferentes capas metálicas, p. ej., para protección contra la corrosión y/o capas decorativas.

15 Se requiere especialmente una apariencia homogénea y brillante para las capas metálicas finales en la superficie del sustrato. La homogeneidad de la apariencia puede lograrse fácilmente en sustratos que no tienen forma compleja porque la distribución de densidad de corriente durante la galvanoplastia de la capa de cobre está dentro de un intervalo estrecho.

Pueden añadirse diversos aditivos conocidos, como abrillantadores, niveladores, tensioactivos, que son responsables de la calidad de los depósitos en vista, p. ej., de la distribución de brillo y la deposición simple y también de las características del baño de deposición en vista de la densidad de corriente aplicable y la estabilidad del baño.

20 La utilización de ciertos colorantes, como compuestos de fenazinio y de los derivados del mismo para producir capas de cobre brillantes, se conoce desde hace mucho tiempo. Estos compuestos de fenazinio, que se describen, por ejemplo, en el documento DE 947 656 C1, se usan como aditivos en un baño para la producción electrolítica de revestimientos de cobre.

25 El documento US 2008210569 A1 describe una solución ácida acuosa para depositar electrolíticamente un depósito de cobre usando un compuesto de polivinilamonio para producir superficies decorativas brillantes y niveladas.

También se describe el uso de productos de reacción de polialcanolaminas con un agente alquilante o un agente de cuaternización (Patente de EE.UU. N.º 4.110.176) y de iminas de polialquileño con epíclorohidrina y un agente alquilante (EP 0 068 807 A2) como aditivo en baños de cobre en lugar de colorantes para producir revestimientos brillantes y nivelados.

30 El documento DE 196 43 091 A1 describe un agente para tratar superficies metálicas o metalizadas, conteniendo dicho agente productos de reacción solubles en agua de poliamidoiminas y/o poliiminas solubles en agua con epíclorohidrina, así como el uso de este agente en baños de cobre, baños de metales nobles o baños de aleación y un método de fabricación de estos agentes. Aunque los baños de chapado descritos permiten lograr depósitos de cobre dúctil bien distribuidos, los revestimientos apenas muestran ninguna nivelación y, por lo tanto, no son adecuados para fines decorativos.

35 El documento EP 1 197 587 A2 describe composiciones que comprenden iones metálicos y heteroátomos ramificados que contienen compuestos supresores. La composición puede usarse para reparación y galvanoplastia de capas embrionarias.

40 El documento US 4.336.114 describe una composición y un método para electrodepositar depósitos de cobre dúctiles, brillantes y nivelados a partir de un electrolito ácido acuoso de chapado de cobre particularmente adecuado para chapar placas de circuitos electrónicos que contienen una cantidad de abrillantamiento y nivelación de un sistema de abrillantamiento y nivelación que comprende (a) un radical ftalocianina sustituido en baño, (b) un aducto soluble en baño de una alquilamina terciaria con poliepiclorohidrina, (c) un compuesto de azufre divalente orgánico soluble en baño, y (d) un producto de reacción de polietilenimina soluble en baño y un agente alquilante que alquilará el nitrógeno en la polietilenimina para producir un nitrógeno cuaternario.

45 El documento US 2.842.488 describe el proceso de producción de electrodepósitos de cobre brillante a partir de baños de galvanoplastia de cobre ácidos que comprenden agua dura, sales de cobre de grado técnico y agente abrillantador de ácido asulfónico.

50 Sin embargo, en los casos en los que el sustrato que se va a recubrir tiene una forma compleja o existen estructuras como pequeños relieves de caracteres o símbolos dentro de la superficie del sustrato que ha de ser chapado, el flujo de electrolito y las densidades de corriente locales en la superficie podrían variar durante la galvanoplastia está dentro de un amplio intervalo que causa defectos de chapado. Sustratos típicos que tienen una forma o superficie compleja que ha de ser chapada con depósitos metálicos son, por ejemplo, piezas interiores de automóviles, parrillas frontales o emblemas que tienen relieves de símbolos o caracteres, p. ej., del fabricante de automóviles.

Además, algunos electrolitos de cobre descritos anteriormente no permiten el uso de elevadas densidades de corriente como se desea para galvanoplastia. Los aditivos descritos solo son eficaces en un estrecho intervalo de densidad de corriente.

5 Para tales sustratos que tienen formas complejas y/o superficies estructuradas, los procedimientos y soluciones de chapado conocidos no son suficientes. No es posible producir superficies decorativas brillantes y de conformación que no tengan efectos indeseables, como estructuras niveladas en exceso, defectos hidrodinámicos, picaduras y nódulos. Además, cuando se usan soluciones conocidas, no es posible lograr buen rendimiento de nivelación sin comprometer la apariencia brillante de la capa superficial y usar densidades de corriente más altas. Las estructuras especialmente
10 pequeñas con protuberancias, huecos de diferente profundidad o incrementos profundos muestran crecimiento de cobre diferente no deseado que da como resultado una apariencia superficial irregular en donde el revestimiento no seguirá suavemente la forma de las estructuras.

Además, a menudo no es posible lograr una calidad reproducible de depósitos de cobre particularmente brillantes, es decir, pulidos con acabado de espejo, así como bien nivelados y dúctiles.

Objetivo de la presente invención

15 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es eludir las desventajas de los baños y métodos de cobre conocidos durante la metalización de piezas de trabajo, tales como de sustratos de metal o plástico, y más específicamente proporcionar aditivos que permitan fabricar de manera reproducible revestimientos de cobre particularmente brillantes así como nivelados y dúctiles.

20 Otro objeto de la invención es hacer posible evitar las deficiencias de la técnica anterior y proporciona un baño de galvanoplastia y un procedimiento para depositar cobre.

Otro objeto de la presente invención es que la densidad de corriente aplicable sea lo más alta posible para mejorar el rendimiento de chapado en donde, al mismo tiempo, se evite el efecto de construcción de revestimientos irregulares en formas complejas y/o superficies estructuradas usando densidades de mayor duración.

Compendio de la invención

25 Este objeto se resuelve mediante un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso que comprende:

- iones cobre;
- al menos un ácido;
- iones haluro;
- al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en 3-mercaptopropilsulfonato de sodio, disulfuro de bis(sodiosulfopropilo), ácido 3-(N,N-dimetiltiocarbamoil)-tiopropanosulfónico o la sal de sodio respectiva de los mismos y mezclas de los mencionados anteriormente;
- al menos un producto de reacción de amina de dietilamina con epíclorhidrina o un producto de reacción de amina de isobutilamina con epíclorhidrina o mezclas de estos productos de reacción en donde el al menos un producto de reacción de amina de dietilamina con epíclorhidrina o isobutilamina con epíclorhidrina comprende una mezcla de al
35 menos compuestos de amonio terciarios y/o cuaternarios;
- al menos un compuesto de etilendiamina seleccionado del grupo que tiene polímeros de bloque EO-PO ligados, polímeros de bloque EO-PO ligados y grupos sulfosuccinato y mezclas de los mismos;
- al menos un producto de reacción aromático de cloruro de bencilo con al menos una polialquilenimina en donde el al menos un producto de reacción aromático comprende una polialquilenimina bencilada o polialquileniminas benciladas que forman una mezcla.

40 Este objeto se resuelve además mediante un método para depositar electrolíticamente un revestimiento de cobre, especialmente un revestimiento de cobre brillante y homogéneo, sobre un sustrato procedente del baño de galvanoplastia anterior que comprende las etapas en el siguiente orden:

- proporcionar el sustrato que tenga una superficie que ha de ser galvanizada,
- 45 - poner el sustrato en contacto con el baño, y
- aplicar una corriente entre el sustrato y un ánodo y depositar así un revestimiento de cobre sobre la superficie del sustrato.

50 El baño de galvanoplastia de la presente invención puede usarse ventajosamente para la fabricación electrolítica de un revestimiento de cobre brillante, nivelado sobre sustratos para su uso en la producción de superficies decorativas y/o dúctiles de estos sustratos. El buen rendimiento de nivelación puede verse, por ejemplo, en que el revestimiento

de cobre reduce significativamente la visibilidad de defectos del sustrato, p. ej., de una superficie de plástico. El baño puede utilizarse especialmente para el revestimiento de cobre decorativo de piezas de plástico para la industria sanitaria y automotriz que tienen en particular una forma compleja.

5 Con el baño de galvanoplastia y el método de la presente invención, se obtienen revestimientos de cobre que tienen además una apariencia brillante y homogénea y, al mismo tiempo, los revestimientos son muy conformes al relieve y las estructuras dentro de la superficie del sustrato que tienen una forma compleja. El exceso de nivelación (cáscara de naranja) y los defectos hidrodinámicos (defectos superficiales causados por un grosor de Cu aumentado local y severamente que causan relieves suaves, redondeados en lugar de relieves conformes, por ejemplo, de caracteres) en las protuberancias dentro de la superficie del sustrato se reducen considerablemente. Los relieves son elementos
10 estructurales que tienen partes rebajadas y/o elevadas dentro de la superficie del sustrato.

Además, se observan menos tendencias a la quema y acumulación de cobre en los bordes del sustrato o en los relieves dentro de la superficie y menos susceptibilidad a los hoyos y poros. Si se necesita mayor rendimiento de nivelación además del brillo mejorado aun así de los revestimientos, la concentración de los siguientes aditivos - producto de reacción de amina, compuesto de etilendiamina y producto de reacción aromático - puede ajustarse a
15 concentraciones más altas para proporcionar revestimientos más nivelados en donde al mismo tiempo se proporcionan los defectos hidrodinámicos.

El término "forma compleja" con respecto a los sustratos que han de ser chapados por el método según la presente invención se define en particular en la presente memoria como una forma que genera turbulencias locales que generan transporte de masa local considerablemente variable a la superficie durante la galvanoplastia debido a pequeños relieves y estructuras dentro de la superficie del sustrato. Por el contrario, un sustrato que tenga, p. ej., una forma similar a una placa esencialmente plana, como una tira de metal, no se considera un sustrato que tenga una forma compleja.
20

La combinación de los diferentes aditivos es útil a diferentes concentraciones para depositar en tiempos de chapado razonables revestimientos de cobre sobre los relieves y estructuras del sustrato que ha de ser chapado, pero al mismo tiempo, p. ej., no nivelar en exceso estos relieves y estructuras.
25

Descripción detallada de la invención

Las realizaciones preferidas de la invención se explican a continuación y también se detallan más en los ejemplos.

El baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso según la presente invención está sustancialmente libre de colorantes o aditivos que contienen colorantes, respectivamente. Eso significa que no se añaden colorantes o aditivos que contengan colorantes, como colorantes de fenazina, en particular no se añaden colorantes de tinción fuerte en condiciones de luz visible (VIS) al baño de galvanoplastia porque los aditivos que contienen colorantes tienen la desventaja de fuertes efectos de nivelación no deseados y también tienen colores muy fuertes que tiñen el electrolito, el equipo y los alrededores del tanque de chapado.
30

El baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico puede variar dentro de amplios límites. Generalmente, se usa un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso, que tiene: iones cobre (II), preferiblemente en una concentración de 20 a 300 g/l, más preferiblemente de 120 a 270 g/l; al menos un ácido, preferiblemente en una concentración de 50 a 350 g/l, más preferiblemente de 50 a 150 g/l; iones haluro preferiblemente en una concentración de 10 a 250 mg/l, más preferiblemente de 40 a 160 mg/l; un compuesto que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en 3-mercaptopropilsulfonato de sodio, disulfuro de bis(sodiosulfopropilo) (SPS), ácido 3-(N,N-dimetiltiocarbamoil)-tiopropanosulfónico, la sal de sodio respectiva de los mismos y mezclas de los mencionados anteriormente se añaden a la baños de galvanoplastia de la invención, preferiblemente en una concentración de 2 a 70 mg/l, más preferiblemente de 5 a 50 mg/l.
35
40

Como fuente de iones cobre se usa preferentemente sulfato de cobre (II) ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$). Al menos en partes, pueden usarse otras sales de cobre aparte del sulfato de cobre.

45 El al menos un ácido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un ácido mineral, un ácido alquilsulfónico y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el al menos un ácido es ácido sulfúrico y/o ácido clorhídrico como ácido mineral, que también puede reemplazarse en parte por ácido metanosulfónico y/o ácido propanosulfónico. El valor de pH del baño es preferiblemente 1 o inferior a 1.

50 Como iones haluro, se usan preferiblemente iones cloruro y se añaden preferiblemente como cloruro alcalino (p. ej., cloruro de sodio) o en forma de ácido clorhídrico. La adición de iones de haluro puede omitirse en parte o en su totalidad si los compuestos o productos de reacción del baño de galvanoplastia de la invención ya contienen iones haluro.

Para completar y proporcionar el baño de galvanoplastia según la invención, los compuestos y productos de reacción adicionales se añaden al baño de galvanoplastia básico.

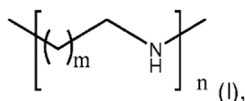
55 La concentración del producto de reacción de amina de dietilamina con epíclorhidrina en el baño de galvanoplastia y

la concentración del producto de reacción de amina de isobutilamina con epiclorohidrina en el baño de galvanoplastia es de 5 a 200 mg/l. Si se usan mezclas de productos de reacción de amina, la concentración total de la mezcla en el baño es de 5 a 200 mg/l.

5 Según la invención, el producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorohidrina o isobutilamina con epiclorohidrina comprende una mezcla de al menos compuestos de amonio terciarios y/o cuaternarios, más preferiblemente ambos productos de reacción comprenden compuestos de amonio cuaternarios. En una realización aún más preferida, un producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorohidrina es un producto obtenible con el N.º CAS. 88907-36-2, N.º CAS. 80848-16-4 o N.º CAS. 80848-02-8.

10 La al menos una polialquilenimina usada para la reacción con cloruro de bencilo tiene preferiblemente 2 o más átomos de nitrógeno, preferiblemente 2 a 60 átomos de nitrógeno, más preferiblemente 2 a 50 átomos de nitrógeno, aún más preferiblemente 5 a 40 átomos de nitrógeno o 10 a 25 átomos de nitrógeno.

La polialquilenimina tiene preferiblemente la fórmula general (I),



15 en donde m y n son números enteros y m es 1 - 2 y n > 2, preferiblemente 2 - 60, más preferiblemente 2 a 50, aún más preferiblemente 5 a 40 o 10 a 25.

Las polialquileniminas usadas pueden ser polialquileniminas ramificadas o polialquileniminas lineales o mezclas de las mismas. Las polialquileniminas lineales contienen grupos amino secundarios predominantemente. Las polialquileniminas ramificadas contienen grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Preferiblemente, las polialquileniminas son una polietilenimina o una polipropilenimina.

20 El al menos un producto de reacción aromático de cloruro de bencilo con polialquilenimina significa en este contexto un producto de reacción de cloruro de bencilo con una o más polialquileniminas que dan como resultado una polialquilenimina bencilada o polialquileniminas benciladas que forman una mezcla. La polialquilenimina bencilada o la polialquilenimina bencilada de la mezcla tiene cada una 2 o más átomos de nitrógeno, preferiblemente de 2 a 60 átomos de nitrógeno, más preferiblemente 2 a 50 átomos de nitrógeno, incluso más preferiblemente 5 a 40 átomos de nitrógeno o 10 a 25 átomos de nitrógeno.

En una realización de la invención, la reacción de una mezcla de polialquilenimina que tiene cada una 5 a 40 átomos de nitrógeno con cloruro de bencilo da como resultado un producto de reacción aromático que comprende polialquileniminas benciladas que tienen átomos de nitrógeno, p. ej., 5 a 40 átomos de nitrógeno que forman una mezcla.

30 Preferiblemente, las polialquileniminas benciladas o la mezcla de polialquileniminas benciladas contiene polialquileniminas benciladas que tienen grupos amino bencilados que son grupos amino primarios, secundarios o terciarios que están bencilados con 0 a 3 grupos bencilo y en donde los grupos amino bencilados pueden estar interconectados entre sí por grupos alquilenos (también denominados grupos alcanodiilo en la técnica) con la condición de que al menos un grupo amino esté bencilado.

35 En una realización más preferida, el al menos un producto de reacción aromático es un producto de reacción aromático de cloruro de bencilo con polietilenimina. Preferiblemente, la polietilenimina tiene 2 a 60 átomos de nitrógeno, más preferiblemente 2 a 50 átomos de nitrógeno, incluso más preferiblemente 50 a 40 átomos de nitrógeno o 10 a 25 átomos de nitrógeno. Más preferiblemente, la polietilenimina tiene 2 a 60 átomos de nitrógeno, más preferiblemente 2 a 50 átomos de nitrógeno, incluso más preferiblemente 5 a 40 átomos de nitrógeno o 10 a 25 átomos de nitrógeno.

40 En una realización más preferida, una polialquilenimina bencilada es un producto obtenible con el N.º CAS. 68603-67-8.

La concentración del al menos un producto de reacción aromático en el baño de galvanoplastia es de 0,1 a 6 mg/l, preferiblemente de 1 a 5 mg/l. Si se usan mezclas de productos de reacción aromáticos, la concentración total de la mezcla en el baño de galvanoplastia es de 1 a 5 mg/l.

45 En la realización preferida de la invención, la concentración en el baño de galvanoplastia del al menos uno de los compuestos de etilendiamina que tienen solo polímeros de bloque EO-PO ligados, o polímeros de bloque EO-PO ligados y grupos sulfosuccinato o mezclas de los mismos es de 50 a 400 mg/l. Los polímeros de bloque EO-PO en este contexto significan polímeros sin que tengan grupos cap como grupos sulfosuccinato. Si se usan mezclas de compuestos de etilendiamina, la concentración total de la mezcla en el baño de galvanoplastia es de 50 a 400 mg/l, preferiblemente de 20 a 250 mg/l.

Preferiblemente, el polímero de bloque EO-PO ligado de los compuestos de etilendiamina tiene un peso molecular entre 500 y 7000 g/mol y preferiblemente el polímero de bloque tiene una relación EO/PO de 0,88.

En una realización más preferida, un compuesto de etilendiamina que tiene polímeros de bloque EO-PO ligados solamente es un producto obtenible con el N.º CAS 26316-40-5. En otra realización preferida de un compuesto de etilendiamina que tiene polímeros de bloque EO-PO ligados y grupos sulfosuccinato es un producto obtenible con el N.º CAS 26316-40-5sulf (sulf significa sulfosuccinado).

5 Si se necesita mayor rendimiento de nivelación además del brillo aún mejorado de los revestimientos, la concentración de los aditivos - producto de reacción de amina, compuesto de etilendiamina y producto de reacción aromático - puede ajustarse a concentraciones más altas para proporcionar revestimientos más nivelados, en donde la concentración del al menos un producto de reacción de amina de dietilamina con epíclorhidrina es de 50 a 200 mg/l, preferiblemente de 50 a 150 mg/l; la concentración del al menos un compuesto de etilendiamina es de 50 a 400 mg/l y la concentración de al menos un producto de reacción aromático es de 0,1 a 6 mg/l.

10 En una realización preferida de la invención, el baño de galvanoplastia comprende además al menos un compuesto inhibidor seleccionado del grupo que consiste en uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular de 1000 a 20000 g/mol, preferiblemente entre 3000 y 10000 g/mol; polipropilenglicol que tiene un peso molecular de 400 a 2000 g/mol; y copolímero EO-PO (bloque o aleatorio) que tiene un peso molecular de 1000 a 10000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 1500 g/mol. La concentración del compuesto inhibidor en el baño es de 0,5 a 200 mg/l. Si se usan mezclas de compuestos inhibidores, la concentración total de la mezcla en el baño de galvanoplastia es de 7 a 200 mg/l.

Inhibidores preferidos que pueden usarse solos o en combinación son PEG-DME 2000, PEG 6000, PEG 10000 y PPG 900.

20 El compuesto inhibidor ayuda a prevenir o reduce aún más la formación de poros dentro de los revestimientos de cobre.

En una realización preferida de la invención, el baño de galvanoplastia comprende además iones Fe (II) adicionales en una concentración de 50 a 1000 mg/l. La adición de iones Fe (II) tiene influencias positivas de los consumos de aditivos orgánicos. Los iones Fe (II) derivaban preferiblemente de sales de hierro solubles en agua, p. ej., $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.

25 La invención proporciona además un método para depositar electrolíticamente un revestimiento de cobre sobre un sustrato a partir de un baño de galvanoplastia según la invención anterior que comprende las etapas en el siguiente orden:

- proporcionar el sustrato que tenga una superficie que ha de ser galvanizada,
- poner el sustrato en contacto con el baño de galvanoplastia, y
- 30 - aplicar una corriente entre el sustrato y un ánodo y depositar así un revestimiento de cobre sobre la superficie del sustrato.

Las condiciones de funcionamiento del baño durante la deposición pueden ajustarse preferiblemente de la siguiente manera:

Valor de pH:	< 1,
Temperatura:	15°C a 45°C, preferiblemente de 20°C a 35°C,
Densidad de corriente catódica:	0,5 a 12 A/dm ² , preferiblemente de 2 a 6 A/dm ²

35 El movimiento del electrolito puede ser causado por circulación del electrolito, movimiento del cátodo y/o soplado en el aire.

Los siguientes ejemplos se usan para explicar la invención y no son limitativos:

Procedimiento general:

40 Los experimentos de chapado se realizaron en una celda Hull con el fin de simular un amplio intervalo de densidades de corriente locales en el sustrato ("panel de celda Hull") durante la galvanoplastia. El material del sustrato era latón y el tamaño era 100 mm x 75 mm.

45 El efecto técnico deseado de un rendimiento de brillo mejorado del baño de chapado se determinó mediante inspección visual de los revestimientos de cobre depositados en vista del brillo sobre todo el panel de celda Hull. La inspección de los paneles de celdas Hull se realizó desde un punto de alta densidad de corriente local (HCD) hasta el punto de baja densidad de corriente local (LCD) de los paneles de celdas Hull. El punto HCD se especificó como un punto de partida desde el borde izquierdo de la celda Hull. Comenzando en este punto, la densidad de corriente sobre el panel de celda Hull disminuye localmente paso a paso hasta el punto LCD en el borde derecho del panel de celda Hull. La distancia desde el borde izquierdo al derecho de los paneles de celdas Hull se refiere a un valor del 100%, si no se observan cambios en la longitud de 100 mm en el brillo en dirección al punto LCD. Si, p. ej., el 90% de la distancia en

la dirección del punto LCD no cambia visualmente, el 10% restante de la distancia en dirección al punto LCD del panel de celda Hull disminuye visualmente en la calidad del brillo en contraste con el 90% restante.

5 El rendimiento de brillo del baño de chapado analizado se determinó mediante la inspección visual del panel de celda Hull entre el punto HCD y LCD, y el efecto de los diferentes aditivos solos o en combinación se determinó comparando los paneles preparados, usando un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico con diferentes aditivos solos o en combinación como se explica en los ejemplos.

La corriente eléctrica aplicada en el borde izquierdo del panel de celda Hull fue 2 A. El tiempo de chapado fue 10 min. La temperatura del baño fue 25°C.

Galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico:

CuSO ₄ X 5H ₂ O	220,0 g/l
Ácido sulfúrico (96% en peso)	70,0 g/l
NaCl	80,0 mg/l

10 La indicación de concentración de los aditivos dentro de los ejemplos se refiere a concentraciones finales del baño de chapado.

Ejemplo 1-3 (ejemplos comparativos)

Ejemplo 1

15 Se analizó el rendimiento de brillo de un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico que comprende 1a) 20 mg/l de 3-mercaptopropilsulfonato (SPS) y 200 mg/l de PEG 6000, 1b) composición 1a) + 30 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), 1c) composición 1b) + 40 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados (EO-PO EDA; N.º CAS 26316-40-5).

El panel de celda Hull mostró sobre una distancia de:

- 1a) 60% de un revestimiento semibrillante a débilmente brillante y 40% de apariencia satinada;
- 20 1b) 70% de un revestimiento débilmente brillante y 30% satinado;
- 1c) 80% de un revestimiento débilmente brillante y 20% satinado.

Ejemplo 2

25 Se analizó el rendimiento de brillo de un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico que comprende 2a) 5 mg/l de SPS, 50 mg/l de PEG 6000 y 80 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados (EO-PO EDA; N.º CAS 26316-40-5), 2b) composición 2a) + 25 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), 2c) composición 2b) + 25 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), 2d) composición 2c) + 50 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2).

El panel de celda Hull mostró sobre una distancia de:

- 30 2a) 70% de un revestimiento semibrillante a débilmente brillante y 30% de apariencia satinada;
- 2b) 70% de un revestimiento semibrillante a débilmente brillante y 30% de apariencia satinada;
- 2c) 70% de un revestimiento semibrillante a débilmente brillante y 30% de apariencia satinada;
- 2d) 70% de un revestimiento semibrillante a débilmente brillante y 30% de apariencia satinada;

Ejemplo 3

35 Se analizó el rendimiento de brillo de un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico que comprende 3a) 20 mg/l SPS y 200 mg/l EO-PO (masa molar promedio aleatoria Mw: 1100-1300 g/mol) 3b) composición 3a) + 0,8 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8); 3c) composición 3a) + 1,6 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8); y 3d) composición 3a) + 3,2 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8).

El panel de celda Hull mostró sobre una distancia de:

- 40 a) 75% de un revestimiento semibrillante a débilmente brillante;
- b) 85% de un revestimiento semibrillante a débilmente brillante;

- c) 50% de un revestimiento brillante y 50% brillante satinado;
- d) 65% de un revestimiento brillante y 35% brillante satinado.

Ejemplo 4 (ejemplo inventivo)

5 Se analizó el rendimiento de brillo de un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico que comprende 4a) 5 mg/l de SPS, 50 mg/l de PEG 6000, 40 mg/l de compuesto de etilendiamina que tiene polímeros de bloque EO-PO ligados (EO-PO EDA; N.º CAS 26316-40-5), 30 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), y 0,4 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8).

El panel de celda Hull mostró sobre una distancia de

- 4a) 85% de un revestimiento brillante y 15% brillante satinado.

10 Ejemplos 5-7 (ejemplos inventivos)

Para los siguientes ejemplos de la invención, se usaron sustratos comparables como anteriormente, pero los sustratos se proporcionaron con arañazos dispuestos idénticamente sobre toda la superficie del sustrato. Según el baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico, se alteró ligeramente en la concentración de SPS de 7 a 31 mg/l según los ejemplos:

CuSO ₄ X 5H ₂ O	220,0 g/l
Ácido sulfúrico (96% en peso)	70,0 g/l
NaCl	130,0 mg/l

15 El efecto técnico deseado de un rendimiento mejorado de brillo y nivelación del baño de chapado se determinó nuevamente mediante inspección visual de los revestimientos de cobre depositados en vista del brillo y la nivelación sobre todo el panel de celda Hull.

20 Los ejemplos mostraron que las concentraciones más altas de los aditivos (es decir, el producto de reacción de amina, el compuesto de etilendiamina y el producto de reacción aromático) del baño de galvanoplastia inventivo dan como resultado, además de buen rendimiento de brillo y nivelación, también en un rendimiento de nivelación adicionalmente mejorado.

Ejemplo 5 (ejemplo inventivo)

25 Se analizó el rendimiento de brillo y nivelación de un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico que comprende 5a) 38,0 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 68391-06-0), 50,0 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados (EO-PO EDA; N.º CAS 26316-40-5), 2,0 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8), 15 mg/l PEG 6000 y 25,0 mg/l SPS; y 5b) 94,0 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), 125,0 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados (EO-PO EDA; N.º CAS 26316-40-5), 5,0 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8), 40 mg/l de PEG 6000 y 13,0 mg/l de SPS.

30 El panel de celda Hull mostró sobre una distancia de

- 5a) 80% de un revestimiento brillante y 20% brillante satinado más efecto de nivelación débil adicional;
- 5b) 80% de un revestimiento brillante y 20% brillante satinado más efecto de nivelación muy fuerte.

Ejemplo 6 (ejemplo inventivo)

35 Se analizó el rendimiento de brillo y nivelación de un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico que comprende 6a) 50,0 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), 130,0 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados y grupos sulfosuccinato (EO-PO EDAsulf; N.º CAS 26316-40-5sulf), 1,0 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8), 25 mg/l PEG 6000 y 7,0 mg/l SPS; y 6b) 150,0 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), 390,0 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados y grupos sulfosuccinato (EO-PO EDAsulf; N.º CAS 26316-40-5sulf), 3,0 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8), 80 mg/l de PEG 6000 y 13,0 mg/l de SPS.

40 El panel de celda Hull mostró sobre una distancia de

- 6a) 75% de un revestimiento brillante y 25% brillante satinado más efecto de nivelación débil adicional.
- 6b) 85% de un revestimiento brillante y 15% brillante satinado más efecto de nivelación muy fuerte.

Ejemplo 7

5 Se analizó el rendimiento de brillo y nivelación de un baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso básico que comprende 7a) 5,0 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), 20,0 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados y grupos sulfosuccinato (EO-PO EDAsulf; N.º CAS 26316-40-5sulf), 4,0 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados (EO-PO EDA; N.º CAS 26316-40-5), 0,2 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8), 5 mg/l de PEG 6000 y 8,0 mg/l de SPS; y 7b) 50,0 mg/l de producto de reacción de amina de dietilamina con epiclorhidrina (N.º CAS 88907-36-2), 200,0 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados y grupos sulfosuccinato (EO-PO EDAsulf; N.º CAS 26316-40-5sulf), 40,0 mg/l de compuesto de etilendiamina que tienen polímeros de bloque EO-PO ligados (EO-PO EDA; N.º CAS 26316-40-5), 2,0 mg/l de polialquilenimina bencilada (N.º CAS 68603-67-8), se probaron 50 mg/l de PEG 6000 y 31,0 mg/l de SPS.

10 El panel de celda Hull mostró sobre una distancia de

- a) 75% de un revestimiento brillante y 25% brillante satinado más efecto de nivelación débil adicional;
- b) 85% de un revestimiento brillante y 15% brillante satinado más efecto de nivelación muy fuerte.

15

REIVINDICACIONES

1. Baño de galvanoplastia de cobre ácido acuoso que comprende:
 - iones cobre;
 - al menos un ácido;
- 5 - iones haluro;
 - al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en 3-mercaptopropilsulfonato de sodio, disulfuro de bis(sodiosulfopropilo), ácido 3-(N,N-dimetiltiocarbamoil)-tiopropanosulfónico o la sal de sodio respectiva de los mismos y mezclas de los mencionados anteriormente;
- 10 - al menos un producto de reacción de amina de dietilamina con epíclorhidrina o un producto de reacción de amina de isobutilamina con epíclorhidrina o mezclas de estos productos de reacción en donde el al menos un producto de reacción de amina de dietilamina con epíclorhidrina o isobutilamina con epíclorhidrina comprende una mezcla de al menos compuestos de amonio terciarios y/o cuaternarios;
 - al menos un compuesto de etilendiamina seleccionado del grupo que tiene polímeros de bloque EO-PO ligados, polímeros de bloque EO-PO ligados y grupos sulfosuccinato y mezclas de los mismos; y
- 15 - al menos un producto de reacción aromático de cloruro de bencilo con al menos una polialquilenimina en donde el al menos un producto de reacción aromático comprende una polialquilenimina bencilada o polialquilenimas benciladas que forman una mezcla.
- 20 2. El baño de galvanoplastia según la reivindicación 1, en donde la polialquilenimina bencilada o la polialquilenimina bencilada de la mezcla tiene cada una 2 o más átomos de nitrógeno, preferiblemente 2 a 60 átomos de nitrógeno, más preferiblemente 2 a 50 átomos de nitrógeno, aún más preferiblemente 5 a 40 átomos de nitrógeno.
- 25 3. El baño de galvanoplastia según la reivindicación 1 o 2, en donde la mezcla de polialquilenimas benciladas contiene polialquilenimas benciladas que tienen grupos amino bencilados que son grupos amino primarios, secundarios o terciarios que están bencilados con 0 a 3 grupos bencilo y en donde los grupos amino bencilados pueden estar interconectados entre sí por grupos alquileo con la condición de que al menos un grupo amino esté bencilado.
4. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un producto de reacción aromático es un producto de reacción aromático de cloruro de bencilo con polietilenimina.
- 30 5. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de bloque EO-PO ligado tiene un peso molecular entre 500 y 7000 g/mol y preferiblemente el polímero de bloque tiene una relación EO/PO de 0,88.
- 35 6. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el baño comprende además al menos un compuesto inhibidor seleccionado del grupo que consiste en uno o más polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 20000 g/mol, polipropilenglicol que tiene un peso molecular de 400 a 2000 g/mol y copolímero EO-PO que tiene un peso molecular de 1000 a 10000 g/mol.
7. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un producto de reacción de amina de dietilamina con epíclorhidrina o isobutilamina con epíclorhidrina comprende compuestos de amonio cuaternarios.
8. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un ácido se selecciona del grupo que consiste en ácidos minerales, un ácido alquilsulfónico y mezclas de los mismos.
- 40 9. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el valor de pH del baño es inferior a 1.
10. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el baño comprende además una fuente de iones Fe (II) en una concentración de 50 a 1000 mg/l.
- 45 11. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del al menos un producto de reacción de amina en el baño es de 5 a 200 mg/l.
12. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del al menos un compuesto de etilendiamina en el baño es de 50 a 400 mg/l.
13. El baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del al menos un producto de reacción aromático en el baño es de 0,1 a 6 mg/l.

14. Método para depositar electrolíticamente un revestimiento de cobre sobre un sustrato a partir de un baño de galvanoplastia según una de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las etapas en el siguiente orden:

- proporcionar el sustrato que tenga una superficie que ha de ser galvanizada,
 - poner el sustrato en contacto con el baño, y
- 5
- aplicar una corriente entre el sustrato y un ánodo y depositar así el revestimiento de cobre sobre la superficie del sustrato.