



289508

P A T E N T E  
DE  
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN BAÑO DE COBREADO ELECTROLITICO", a favor de la firma alemana DEHYDAG DEUTSCHE HYDRIERWERKE, G.m.b.H., residente en DUSSELDORF (Alemania).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la producción de depositos de cobre muy brillantes y de superficies muy planas por medio de baños de cobreado ácido de elevado rendimiento; se refiere en particular a asegurar la eficacia del brufido sobre una gama muy grande de densidad de corriente (designado aqui la expresión brufido la formación de una superficie más plana que la superficie inicial).

289508



5. Se conoce ya la utilización como agente de  
brufido de los baños de cobreado brillante, los deri-  
vados de tiourea que contienen uno o más radicales  
alcoilo-os o arilos por molécula. Se ha comprobado que  
entre estos cuerpos, los derivados alcoilo o arilo  
que contienen, en su radical alcoilo y o arilo, grupos  
hidróxilo y/o grupos éteres, son agentes de brufido  
particularmente eficaces. Sin embargo, la eficacia  
de los cuerpos mencionados no se extiende sobre toda  
10. la gama de densidades que son interesantes desde el  
punto de vista técnico.

15. La peticionaria ha comprobado que puede obte-  
nerse una considerable mejora de los baños de cobreado  
ácido brillante si, además de los productos químicos  
de abrillantado usuales, se utiliza, en lugar de los  
derivados de tiourea mencionados antes, derivados  
alcoilos o arilos de la tiourea que contienen por  
molécula por lo menos un grupo carboxilo unido al  
radical alcoilo o al radical arilo. Se ha comprobado  
20. que los radicales alcoilos o arilos que llevan estos  
grupos carboxilos deben estar unidos por intermedio de  
un átomo de nitrógeno, ya que los compuestos en los  
que la unión con estos radicales se realiza por el  
átomo de azufre no tienen ningún efecto de brufido.

25. La superioridad de los derivados de tiourea  
que comportan uno o más grupos carboxilos sobre los  
otros agentes de brufido se traduce particularmente por  
una gran tolerancia sobre la densidad de corriente de  
los baños que los contienen, reteniendo estos baños,



289508

en particular, toda su eficacia incluso bajo las densidades de corriente muy bajas. Adicionando estos agentes al mismo tiempo que los agentes de abrillantado conocidos, se obtiene, sobre toda la gama de densidades de corriente depósitos de cobre, de una calidad particularmente elevada que son absolutamente lisos y proporcionan un pulido especular.

5.

Como ejemplos de derivados de tiourea apropiados para este uso, deben mencionarse las sales, en particular las sales alcalinas, de los ácidos carboxílicos siguientes:

10.

- N-fenilo-N'-carboximetil-tiourea,
- N-fenilo-N'-carboxipentil-tiourea,
- N-fenilo-N'-4-carboxifenil-tiourea,
- 15. - N-fenilo-N'-3-carboxifenil-tiourea,
- N-fenilo-N'-3,4-dicarboxifenil-tiourea,
- N-butilo-N'-4-carboxifenil-tiourea,
- N-octilo-N'-3,4-dicarboxifenil-tiourea,
- N-butilo-N'-carboximetil-tiourea,
- 20. - N-alfa-naftilo-N'-carboximetil-tiourea,

15.

20.

Los derivados de tiourea, según este invento presentan sobre todo un efecto de bruñido eficaz cuando se emplean con agentes de abrillantado que contienen por molécula uno o más átomos de carbono unidos únicamente a heteroátomos y que poseen, unidos por un átomo de azufre, un radical alifático corto que lleva un grupo de ácido sulfónico u otro grupo promotor de solubilidad en el agua como, por ejemplo, la sal de sodio

25.

289508



- del ácido N,N-pentametileno-ditiocarbámico-n-propiléster -  
-omega-sulfónico, la sal de sodio del ácido N,N-dimetil-  
-ditiocarbámico-n-propiléster-omega-sulfónico, el  
ácido N,N-diethylamino-ditiocarbámico-S-propandiol-2,3,  
5. la sal de potasio del ácido N-butil-ditiocarbámico-N,S-  
-bis-propano-omega-sulfónico, la sal de potasio del  
ácido ditiocarbámico-S-metiléster-N-etil-N-butil-omega-  
-sulfónico, la sal de sodio del ácido 1,3,5-triazina-  
-2,4,6-trimercapto-2-oxipropano, la sal de amonio del  
10. ácido 1,3,5-triazina-2,4,6-trimercapto-etano-sulfónico  
u otros agentes de abrillantado de constitución análogo.

- Se pueden utilizar, en general, los derivados  
de tiourea según este invento con los agentes de abri-  
llantado descritos anteriormente, en particular en el  
15. procedimiento de cobreado electrolítico directo mediante  
el cual se deposita revestimientos de cobre muy adheren-  
tes sobre metales no nobles, como por ejemplo el hierro,  
sin precobreado cianúrico, en cuyo procedimiento se  
20. someten los objetos metálicos a cobrear a la acción  
de un baño decapante ácido con adición de un agente  
moderador de decapado que tiene una fuerte acción inhi-  
bidora e, inmediatamente después, se los trata elec-  
trolíticamente en un baño de cobreado ácido, sin enjuague  
25. intermedio.

Por otra parte, se ha comprobado que para  
mejorar la ductilidad de los revestimientos de cobre,  
es ventajoso adicionar a los baños que contienen los  
agentes mencionados anteriormente, ciertos compuestos



289578

- orgánicos amínicos exentos de grupos carboxilos, como por ejemplo la 1,3-propilen-diamina; el 1,3-bis-(diethyl-amino)-propanol-2; el N,N,N'-tetrebutil-1,3-diaminopropanol-2; el N,N,N',N'-tetraetil-1,3-diamino-propanol-2
5. o derivados de estos compuestos que constituyen ésteres de ácidos sulfónicos o de ácidos sulfúricos, que comprenden uno o más grupos de ácidos sulfónicos o grupos de ésteres del ácido sulfónico. Además, se puede utilizar, para mejorar la ductilidad, compuestos de aminas terciarias
10. que contengan halógenos y exentos de grupos carboxilos, por ejemplo el 2-dietilamino-3-cloropropanol-2, o los productos de transposición cuaternarios formados a partir de estos compuestos terciarios, en los que el halógeno se presenta en unión ionógena. Pueden utilizarse los ácidos tiourea-alcoilo, carboxílicos o
15. tiourea-arilo-carboxílicos, según este invento o sus sales en cantidad correspondiente al 0.0001-2,5 g/litro de baño. Por lo demás, los baños son conducidos en las condiciones habituales de concentración, temperatura
20. y densidad de corriente.

E J E M P L O I.

- Si se hace reaccionar en un baño de cobreado ácido que contiene 2,0 g/litro de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  60 g/litro de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y, como agente de abrillantado,
25. 0,05 g/litro de la sal de sodio del ácido N,N-dietil-ditiocarbámico-etiléster-omega-sulfónico, así como 0,25 g/litro de N,N,N',N',-tetrebutil-1,3-diaminopropanol-2 y 2,5 g/litro del producto de la reacción del alcohol dodecílico sobre 8 moles de óxido de etileno, 0,0004 g/li-



289508

tro de la sal de sodio de la N-fenil-N'-carboximetil-tiourea, se obtienen revestimientos de cobre muy brillantes sobre una plancha de latón sin pulir, o la gama de densidades de corriente que se hallan entre 0,25 a 8 ampérios/cm<sup>2</sup>

5. Esta electrólisis tiene un efecto de bruñido tal que con depósitos de cobre de 15 a 20 micras, se obtiene una superficie plana sobre una plancha que presenta cavidades de unas 7 micras de profundidad. Si se suprime la adición de derivados de tiourea, los depósitos de cobre son aún muy brillantes pero no se obtiene ningún efecto de bruñido.
- 10.

EJEMPLO II

- Se utiliza el baño de cobreado descrito en el ejemplo I pero conteniendo, como agente de bruñido, en lugar de la sal de sodio de la N-fenil-N'-carboximetil-tiourea utilizada en el ejemplo I, 0,007 g/litro de la sal de sodio de la N-fenil-N'-4-carboxifenil-tiourea, y se obtienen un efecto de abrillantado análogo.
- 15.

EJEMPLO III

- Se utiliza el baño de cobreado descrito en el ejemplo I pero conteniendo, como agente de bruñido, 0,003 g/litro de la sal de sodio de la N-fenil-N'-3-carboxifenil-tiourea, y se obtiene un efecto de abrillantado análogo.
- 20.

EJEMPLO IV.

- Se utiliza el baño de cobreado descrito en el ejemplo 1, pero conteniendo 0,016 g/litro de la sal de
- 25.

283508



sodio de la N-fenil-N'-carboxipentil-tiourea, y se  
obtiene un efecto de abrillantado análogo.

• • •



289598

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento de preparación de un baño de cobreado electrolítico, caracterizado por el hecho de que contiene, en unión con agentes de abrillantado conocidos, ácidos de tiourea-N-alcoilo-carboxílicos, o ácidos de tiourea-N-arilo-carboxílicos o sus sales.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque presenta las particularidades siguientes, tomadas aisladamente o en diversas combinaciones:
  15. a) contención en el baño de agentes de abrillantado que contienen, por molécula, uno o más átomos de carbono unidos únicamente a heteroátomos y que poseen un radical alifático corto, unido por intermedio de un átomo de azufre y que lleva un grupo de ácido sulfónico u otro grupo promotor de solubilidad en el agua;
  20. b) contención en el baño de compuestos de aminas exentos de grupos carboxilo, que mejoran la ductilidad del depósito de cobre, o aún derivados de estos compuestos que

289508

28



constituyen ésteres de ácido sulfónico o del ácido sulfúrico:

- c) contención en el baño de agentes que mejoran la ductilidad del depósito de cobre, constituidos por compuestos de aminas terciarias que contienen un halógeno y exentos de grupos carboxílicos, o aún productos de transposición cuaternarios formados a partir de estos compuestos terciarios y en los cuales el halógeno se presenta en unión ionógena.
- 5.
10. 3. Procedimiento de preparación de un baño de cobreado electrolítico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15. Madrid, a 28 de junio de 1963.

DEHYDAG, DEUTSCHE HYDRIERWERKE, G.m.b.H.

P. a.

JANNE ISERN ENRALLE

R.R.