



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0038642

(51)^{2020.01} C25D 3/38

(13) B

(21) 1-2020-01259

(22) 16/10/2018

(86) PCT/EP2018/078281 16/10/2018

(87) WO2019/091721 16/05/2019

(30) 17200836.9 09/11/2017 EP

(45) 26/02/2024 431

(43) 25/09/2020 390

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany

(72) WACHTER Philipp (DE); PFIRRMANN Christina (DE); KRETSCHMER Stefan (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẾ PHẨM MẠ ĐỂ LẮNG PHỦ ĐỒNG ĐIỆN PHÂN VÀ PHƯƠNG PHÁP LẮNG PHỦ ĐIỆN PHÂN LỚP ĐỒNG HOẶC HỢP KIM ĐỒNG LÊN ÍT NHẤT MỘT BỀ MẶT CỦA NỀN

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm mạ để lắng phủ đồng điện phân, chứa ion đồng, ion halogenua và ít nhất một axit, ít nhất một hợp chất benzothiazol, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin và ít nhất một dẫn xuất etandiamin. Sáng chế còn mô tả việc sử dụng chế phẩm mạ nêu trên và phương pháp lắng phủ điện phân lớp đồng hoặc hợp kim đồng lên ít nhất một bề mặt của nền.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các chế phẩm mạ dùng để lắng phủ đồng điện phân, việc sử dụng chúng và phương pháp lắng phủ điện phân lớp đồng hoặc hợp kim đồng lên ít nhất một bề mặt của nền.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các phương pháp và các dung dịch lắng phủ khác nhau dùng để mạ đồng được sử dụng để tạo ra các bề mặt sáng màu và đều màu, các bề mặt lớn, ví dụ, lên kim loại hoặc các vật liệu dẻo. Trong số những cái khác, chúng được sử dụng để tạo ra lớp dễ uốn, ví dụ, trong lĩnh vực phủ trang trí cho thiết bị vệ sinh hoặc ô tô, là những vị trí cần có lớp đồng trung gian để lắng phủ lớp kim loại khác nhau sau đó, ví dụ, nhằm bảo vệ chống ăn mòn và/hoặc lớp trang trí.

Về bề ngoài đồng nhất và sáng màu là đặc biệt cần thiết đối với lớp kim loại hoàn thiện trên bề mặt của nền. Sự đồng nhất của bề ngoài có thể dễ dàng đạt được trên các nền không có hình dạng phức tạp vì sự phân bố mật độ dòng điện trong quy trình mạ điện lớp đồng nằm trong khoảng hẹp.

Các chất phụ gia khác nhau đã biết dưới dạng chất làm sáng, chất làm đều màu, chất hoạt động bề mặt có thể được bổ sung vào, chịu trách nhiệm về chất lượng của lớp lắng phủ theo quan điểm về, ví dụ, sự phân phối độ sáng màu và mức lắng phủ mộc và cũng chịu trách nhiệm về các đặc điểm của bề lắng phủ theo quan điểm về mật độ dòng điện và độ ổn định của bể.

Đã biết từ lâu việc sử dụng các thuốc nhuộm nhất định như các hợp chất phenazini (hoặc thuốc nhuộm phenanzin như được đề cập trong lĩnh vực kỹ thuật này) và các dẫn xuất của chúng để tạo ra lớp đồng sáng màu. Các hợp chất phenazini, được mô tả, ví dụ, trong DE 947 656 C1, được sử dụng làm chất phụ gia trong bể mạ để tạo ra lớp phủ đồng bằng điện phân. Các thuốc nhuộm như vậy có các nhược điểm nhất định, đặc biệt khi được sử dụng với số lượng lớn. Ví dụ, nếu bị đổ, chúng rất khó để loại bỏ và chúng cũng rất tốn kém khi thêm đáng kể vào chi phí của quy trình mạ đồng. Hơn nữa, nhiều hợp chất phenanzi thương phẩm vẫn chứa lượng nhất định các nguyên liệu ban đầu được sử dụng thường độc hại như anilin và nitrobenzen.

US 6,518,182 B1 mô tả việc sử dụng chất điện phân đồng bao gồm Tetronic® TR 704, thuốc nhuộm thuốc nhuộm đen Janus và MPS (ví dụ 2).

JP 2013-044035 A1 và JP 2013-044007 A1 đề cập đến quy trình mạ hai bước trong đó chất điện phân đồng được sử dụng bao gồm chất làm trắng, chất làm tăng tốc và tùy ý ít nhất một trong số các thành phần sau a) chất bôi trơn bao gồm hợp chất hữu cơ chứa nitơ không phải là amit và axit amin (b) chất hoạt động bề mặt polyme hoặc (c) clorua.

Ngoài ra, một số chất điện phân đồng được mô tả trên đây không cho phép sử dụng mật độ dòng điện cao như mong muốn để mạ điện. Các chất phụ gia đã mô tả chỉ có hiệu quả trong khoảng mật độ dòng điện hẹp.

Đối với các nền có hình dạng phức tạp và/hoặc các bề mặt có cấu trúc, các phương pháp mạ và dung dịch mạ là không đủ. Không thể tạo ra các bề mặt sáng màu và lớp trang trí phù hợp mà không có tác dụng không mong muốn như cấu trúc đều quá mức, khiếm khuyết về thủy động học, vết rỗ và nốt sần. Hơn nữa, khi sử dụng các dung dịch đã biết, không thể đạt được đặc tính làm đều màu tốt mà không ảnh hưởng đến vẻ bề ngoài sáng màu của lớp bề mặt và sử dụng mật độ dòng điện cao hơn. Đặc biệt, các cấu trúc nhỏ có phần nhô ra, phần lõm sâu vào khác nhau hoặc phần không thể hiện có mức mạ đồng khác nhau không mong muốn dẫn đến thu được vẻ bề ngoài của bề mặt không đồng đều trong đó lớp đồng sẽ không theo hình dạng của các cấu trúc một cách uyển chuyển.

Hơn nữa, thường không thể đạt được chất lượng có thể tái tạo của lớp lắng phủ đồng đặc biệt sáng màu, ví dụ, bóng như gương, cũng như đều màu và dễ uốn. Một nhược điểm khác của giải pháp kỹ thuật đã biết là độ nhám của lớp đồng được tạo ra từ chất điện phân đồng đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này không chỉ quá cao đối với nhiều ứng dụng mà còn gia tăng nhanh trong suốt thời gian hoạt động của bề. Ngoài ra, khi nền có các khiếm khuyết như vết trầy xước hoặc các bất thường khác được sử dụng, điều tối quan trọng là chất điện phân đồng bù cho các khiếm khuyết đó ít nhất một phần và cho phép tạo ra lớp đồng trơn nhẵn mà lý tưởng là không có sự bất thường của lớp nền bên dưới nữa.

Độ nhám của lớp đồng có thể có ảnh hưởng đến vẻ bề ngoài của lớp đồng, ví dụ, đến độ bóng của chúng. Một giải thích về sự gia tăng độ nhám nêu trên có thể là sự tiêu thụ nhanh các thành phần riêng lẻ trong chất điện phân có thể được khắc phục một phần bằng cách bổ sung chúng. Tuy nhiên, việc bổ sung các hợp chất như vậy phải được điều chỉnh phù hợp với nhu cầu này vì không phải tất cả các hợp chất đều được tiêu thụ theo tỷ lệ và việc bổ sung không chính xác thành phần có thể dẫn đến việc tạo ra các tác dụng không mong muốn. Do đó, rất mong muốn cải thiện nhằm tối ưu hóa các nhược điểm trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Mục đích của sáng chế

Do đó, một mục đích của sáng chế là tránh được các nhược điểm của các chế phẩm và phương pháp mạ đã biết trong quy trình mạ kim loại phủ gia công, như nền kim loại hoặc chất dẻo và đặc biệt hơn là cung cấp các chất phụ gia cho phép sản xuất tái tạo lớp phủ đồng đều màu và dễ uốn.

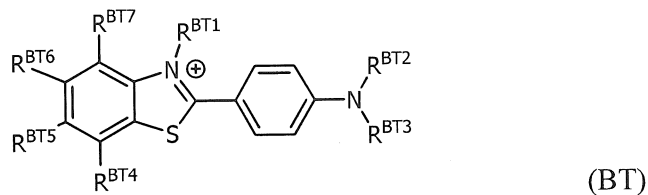
Một mục đích khác của sáng chế là có thể tránh được các thiếu sót của giải pháp kỹ thuật đã biết và cung cấp chế phẩm mạ và phương pháp lắng phủ đồng điện phân.

Mục đích tiếp theo của sáng chế là cho phép cải thiện hiệu quả làm đều màu của chế phẩm mạ, từ đó dẫn đến việc tạo ra lớp lắng phủ đồng ít nhám hơn lên bề mặt của nền, đặc biệt là lên bề mặt của nền có các bất thường hoặc các khiếm khuyết như vết trầy xước.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các mục đích nêu trên được giải quyết bằng chế phẩm mạ theo sáng chế để lắng phủ đồng điện phân chứa ion đồng, ion halogenua và ít nhất một axit, khác biệt ở chỗ, chế phẩm mạ này còn chứa:

(a) ít nhất một hợp chất benzothiazol có công thức (BT) sau:

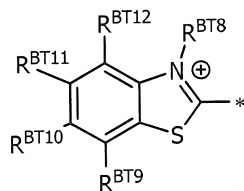


trong đó:

R^{BT1} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế và nhóm alkaryl được thế và không được thế;

R^{BT2} và R^{BT3} độc lập là các nhóm alkyl được thế và không được thế;

mỗi R^{BT4}, R^{BT5}, R^{BT6} và R^{BT7} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl được thế và không được thế và nhóm oxyalkyl được thế, không được thế



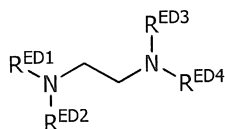
và

trong đó R^{BT8} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế và nhóm alkaryl được thế và không được thế;

mỗi R^{BT9} , R^{BT10} , R^{BT11} và R^{BT12} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm oxyalkyl được thế và không được thế và nhóm axit sulfonic;

(b) ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin; và

(c) ít nhất một dẫn xuất etandiamin có công thức (ED) sau:



(ED)

trong đó:

R^{ED1} , R^{ED2} , R^{ED3} và R^{ED4} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nhóm oligo(oxyalkanediyl) được thế và không được thế; và nhóm poly(oxyalkanediyl) được thế và không được thế.

Các mục đích nêu trên cũng được giải quyết bằng việc sử dụng chế phẩm mạ theo sáng chế để lắng phủ điện phân lớp đồng hoặc hợp kim đồng lên ít nhất một bề mặt của nền.

Các mục đích nêu trên được giải quyết tiếp bằng phương pháp lắng phủ điện phân lớp đồng hoặc hợp kim đồng lên ít nhất một bề mặt của nền theo sáng chế bao gồm các bước sau:

- i) cung cấp nền;
 - ii) cho nền này tiếp xúc với chế phẩm mạ theo sáng chế; và
 - iii) tác dụng một dòng điện giữa nền và ít nhất một anot;
- và nhờ đó lắng phủ lớp này lên ít nhất một bề mặt của nền.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các thành phần a) hợp chất benzothiazol có công thức (BT) sau, b) ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin và c) ít nhất một dẫn xuất etandiamin có công thức (ED) sau tác động hiệp đồng trong chế phẩm mạ để lắng phủ đồng điện phân nhằm đạt được các mục đích trên đây và các ưu điểm được đề cập trong bản mô tả này (xem, ví dụ, Ví dụ so sánh 1 đến 3 và Ví dụ theo sáng chế 1 và 2). Các phương án được ưu tiên theo sáng chế, không kể những cái khác, được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Chế phẩm mạ theo sáng chế, việc sử dụng nó và phương pháp lắng phủ điện phân theo sáng chế lớp đồng hoặc hợp kim đồng cho phép tạo ra lớp đồng hoặc hợp kim đồng đều màu hơn. Khoảng cường độ dòng điện rất rộng có thể được ứng dụng trong phương pháp theo sáng chế dẫn đến việc lớp này trơn nhẵn hơn nữa. Hơn nữa, chúng cũng đạt được vẻ bề ngoài sáng màu và bóng như gương trên khoảng rộng của cường độ dòng điện trong phương pháp theo sáng chế và với chế phẩm mạ theo sáng chế.

Có lợi là, chế phẩm mạ theo sáng chế có thể được sử dụng trong thời gian mạ kéo dài mà không làm thay đổi đáng kể đặc tính của lớp đồng hoặc hợp kim đồng đã được lắng phủ điện phân. Ví dụ, đặc tính làm đều màu được lưu giữ trong khoảng thời gian dài đáng kể (xem, Ví dụ theo sáng chế 3 và Ví dụ so sánh 4).

Một ưu điểm khác nữa theo sáng chế là lớp đồng có các đặc tính cơ học mong muốn, ví dụ, chúng mềm dẻo và bám dính tốt vào bề mặt bên dưới của nền.

Một ưu điểm khác nữa theo sáng chế là chế phẩm mạ dễ lắng phủ đồng điện phân theo sáng chế có lực bám rất lớn. Ví dụ, nó cho phép tạo ra lớp đồng rất đều. Hiệu ứng này có mặt đặc biệt có lợi trên khoảng rộng của cường độ dòng điện tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quy trình và cho phép tối ưu hóa quy trình hơn nữa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tỷ lệ phần trăm sử dụng xuyên suốt bản mô tả này là tỷ lệ phần trăm theo khối lượng (% khối lượng) trừ khi có quy định khác. Nồng độ được đưa ra trong bản mô tả này để chỉ thể tích hoặc khối lượng của toàn bộ dung dịch/chế phẩm trừ khi có quy định khác. Trong trường hợp nồng độ của các hóa chất được đưa ra, nồng độ này được đưa ra dựa trên cơ sở hóa chất tinh khiết (ví dụ, H_2SO_4), ngay cả khi chúng thường được sử dụng dưới dạng công thức, ví dụ, 96% khối lượng axit sunfuric. Các thuật ngữ “lắng phủ” và “mạ” được sử dụng hoán đổi cho nhau trong bản mô tả này. Ngoài ra, “lớp” và “lớp lắng phủ” cũng được sử dụng đồng nghĩa trong bản mô tả này.

Cần phải hiểu rằng các phương án theo sáng chế được đề cập trong bản mô tả này có thể được kết hợp trừ khi về mặt kỹ thuật là không khả thi hoặc được loại trừ cụ thể.

Thuật ngữ “nhóm alkyl” theo sáng chế bao gồm nhóm alkyl mạch nhánh hoặc không phân nhánh bao gồm các yếu tố cấu trúc vòng và/hoặc không vòng, trong đó các yếu tố cấu trúc vòng của nhóm alkyl về tự nhiên cần ít nhất ba nguyên tử cacbon. Nhóm C1-CX-alkyl trong bản mô tả này và trong Yêu cầu bảo hộ để chỉ nhóm alkyl có 1 đến X nguyên tử cacbon (X là số nguyên). Nhóm C1-C8-alkyl, ví dụ, bao gồm, trong số những cái khác, metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, sec-pentyl, tert-pentyl, neo-pentyl, hexyl, heptyl và octyl. Nhóm alkyl được thể về mặt lý thuyết có thể thu được bằng cách thay thế ít nhất một hydro bằng nhóm chức. Trừ khi có quy định khác, tốt hơn là nhóm alkyl được chọn từ nhóm C1-C8-alkyl được thể hoặc không được thể, tốt hơn nữa là từ nhóm

C1-C4-alkyl được thế hoặc không được thế do khả năng hòa tan trong nước của chúng đã được cải thiện.

Thuật ngữ “nhóm aryl” theo sáng chế để chỉ các gốc hydro-cacbon thơm có dạng vòng, ví dụ, phenyl hoặc naphthyl trong đó các nguyên tử carbon vòng riêng lẻ có thể được thay thế bằng N, O và/hoặc S, ví dụ, benzothiazolyl. Hơn nữa, nhóm aryl tùy ý được thế bằng cách thay thế nguyên tử hydro trong mỗi trường hợp bằng nhóm chức. Thuật ngữ nhóm C5-CX-aryl để chỉ nhóm aryl có 5 đến X nguyên tử cacbon (tùy ý được thay thế bằng N, O và/hoặc S và X là số nguyên) trong nhóm thơm có dạng vòng. Trừ khi có quy định khác, tốt hơn là nhóm aryl được chọn từ nhóm aryl C5-C10 được thế hoặc không được thế, tốt hơn nữa là từ nhóm C5-C6 aryl được thế hoặc không được thế do khả năng hòa tan trong nước của chúng đã được cải thiện. Nhóm C5 aryl về tự nhiên cần nguyên tử khác loại có mặt như N hoặc O. Các tác nhân khử mạnh như alkyl lithi có thể được sử dụng để tạo ra các anion xyclopentadien thơm từ các dẫn xuất xyclopentadien thích hợp nhưng các anion này không ổn định trong nước và do đó tốt hơn là không được sử dụng. Trong các công thức hóa học khác nhau trong lĩnh vực kỹ thuật này và trong bản mô tả này, nhóm phenyl được đại diện là “Ph”.

Thuật ngữ “nhóm alkanediyl” là dẫn xuất tương ứng của nhóm alkyl có hai vị trí gắn kết. Đôi khi nhóm alkanediyl dùng để chỉ nhóm alkylen trong lĩnh vực kỹ thuật này. Nhóm C1-CX-alkanediyl trong bản mô tả này (X là số nguyên) và trong Yêu cầu bảo hộ để chỉ nhóm alkanediyl có 1 đến X nguyên tử cacbon, ví dụ, từ 1 đến 12. Ví dụ về nhóm alkanediyl là 1,1-metandiyl, 1,2-etandiyl, 1,1-etandiyl, 1,1-propandiyl, 1,2-propandiyl, 1,3-propandiyl. Trừ khi có quy định khác, tốt hơn là nhóm alkanediyl được chọn từ nhóm C1-C8 alkanediyl được thế hoặc không được thế, tốt hơn nữa là từ nhóm C2-C4 alkanediyl được thế hoặc không được thế do khả năng hòa tan trong nước của chúng đã được cải thiện.

Thuật ngữ “nhóm alkaryl” theo sáng chế để chỉ nhóm hydrocacbon bao gồm ít nhất một nhóm aryl và ít nhất một nhóm alkyl như benzyl ($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) và *p*-tolyl ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$). Sự gắn kết nhóm alkaryl như vậy với các gốc khác có thể xảy ra nhờ nhóm alkyl hoặc nhóm aryl của nhóm alkaryl. Các ưu tiên được mô tả trên đây đối với nhóm alkyl và nhóm aryl áp dụng đối với nhóm alkaryl với các thay đổi đối thích đáng về chi tiết. Nhóm alkaryl được đặc biệt ưu tiên là benzyl và tolyl.

Thuật ngữ “nhóm oxyalkyl” theo sáng chế để chỉ nhóm hydrocacbon bao gồm ít nhất nguyên tử oxy và ít nhất một nhóm alkyl. Thông thường, chúng được gắn kết nhờ nguyên tử oxy này. Ví dụ về nhóm oxyalkyl bao gồm

metoxy ($-\text{O}-\text{CH}_3$), etoxy ($-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$), propoxy ($-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$), butoxy ($-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$) và các hợp chất tương tự.

Trong lĩnh vực kỹ thuật này, thuật ngữ “nhóm poly(oxyalkanediyl)” thường được sử dụng hoán đổi với các thuật ngữ “polyete”, “polyalkylen glycol”, “polyoxyalkylen” và các thuật ngữ tương tự. Nhóm poly(oxyalkanediyl) có thể được tạo ra, ví dụ, bằng cách polyme hóa (mở vòng) các epoxit thích hợp như alkylen oxit như etylen oxit, propylen oxit, butylen oxit và/hoặc styren oxit. Nói chung, trong lĩnh vực kỹ thuật này các tiền tố “oligo” và “poly” không phải lúc nào cũng phân biệt được. Trong bản mô tả này, “oligo” dùng để chỉ các hợp chất có 2 đến 4 đơn vị lặp lại và “poly” dùng để chỉ các hợp chất có năm hoặc nhiều hơn năm đơn vị lặp lại. Trong trường hợp của các nhóm oligo(oxyalkanediyl) và poly(oxyalkanediyl): Nhóm oligo(oxyalkanediyl) là dẫn xuất mạch ngắn hơn của các nhóm nêu trên với đơn vị lặp lại ít hơn thu được từ các epoxit nêu trên, ví dụ, từ 2 đến 4. Nhóm poly(oxyalkanediyl) thường có 5 hoặc nhiều hơn 5 đơn vị lặp lại.

Thuật ngữ “nhóm axit alkylsulfonic” theo sáng chế dùng để chỉ nhóm hydrocacbon bao gồm ít nhất một nhóm axit sulfonic ($-\text{SO}_3\text{H}$) hoặc muối của chúng (tốt hơn là muối của axit ammoni sulfonic, muối của axit kiềm sulfonic hoặc muối của axit kiềm thổ sulfonic) gắn kết với ít nhất một nhóm alkyl. Nhóm axit C1-CX-alkylsulfonic trong bản mô tả này (X là số nguyên) và trong Yêu cầu bảo hộ dùng để chỉ nhóm axit alkylsulfonic có 1 đến X nguyên tử cacbon, ví dụ, từ 1 đến 8.

Trừ khi có quy định khác, các nhóm được xác định trên đây được thể (còn được gọi là “được chức hóa” trong lĩnh vực kỹ thuật này) hoặc không được thể (còn được gọi là “không được chức hóa” trong lĩnh vực kỹ thuật này). Tốt hơn là, các nhóm chức dưới dạng các phần tử thể được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}_2$ trong đó mỗi R độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl và nhóm aryl, tốt hơn là cả hai R đều là hydro), oxy ($=\text{O}$) và carboxyl ($-\text{CO}_2\text{H}$) để cải thiện khả năng hòa tan của các hợp chất liên quan trong nước.

Trong bản mô tả này, nếu hơn một gốc (phần tử thể) được chọn từ nhóm nhất định, mỗi gốc này độc lập được chọn với trừ khi có quy định khác. Dấu hoa thị trong công thức hóa học được dự định để nhấn mạnh vị trí gắn kết của công thức này. Trong trường hợp khi công thức hóa học và tên của hợp chất không khớp, công thức hóa học sẽ được ưu tiên. Hơn nữa, tên thông dụng sẽ được ưu tiên so với tên IUPAC cũng để minh họa tiếp đối tượng sáng chế.

Dưới đây, chi tiết về sáng chế và các phương án được ưu tiên sẽ được mô tả mà đã được phát hiện là đặc biệt hiệu quả để giải quyết các mục đích nêu trên và đạt được các ưu điểm được đề cập trong bản mô tả này.

Chế phẩm mạ theo sáng chế thường là dung dịch nước. Thuật ngữ “dung dịch nước” nghĩa là môi trường lỏng thông thường, là dung môi trong dung dịch, trong nước. Các chất lỏng khác nữa, có thể trộn lẫn với nước như, ví dụ, rượu và các chất lỏng hữu cơ phân cực khác có thể được bổ sung. Do đặc điểm ôn hòa về mặt sinh thái, tốt hơn là chỉ sử dụng nước (tức là lớn hơn 99% khối lượng tính theo tất cả các dung môi trong chế phẩm, tốt hơn nữa là lớn hơn 99,9% khối lượng tính theo tất cả các dung môi).

Chế phẩm mạ theo sáng chế chứa ion đồng. Ion đồng chứa trong chế phẩm mạ bằng cách sử dụng ít nhất một muối đồng hòa tan trong nước hoặc phức hợp đồng. Tốt hơn là, muối đồng hòa tan trong nước và phức hợp đồng như vậy được chọn từ nhóm bao gồm đồng sulfat, đồng alkyl sulfonat như đồng metan sulfonat, đồng arylsulfonat như đồng *p*-toluen sulfonat và đồng phenyl sulfonat, đồng halogenua như đồng clorua, đồng axetat, đồng xitrat, đồng floborat, đồng oxit, đồng cacbonat và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên. Tốt hơn nữa là, đồng sulfat, đồng alkylsulfonat hoặc hỗn hợp của các hợp chất nêu trên được sử dụng làm nguồn ion đồng. Đồng sulfat được ưu tiên nhất.

Tốt hơn là, nồng độ của ion đồng nằm trong khoảng từ 10 đến 100 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 80 g/L và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 60 g/L. Nồng độ quá cao của ion đồng đôi khi dẫn đến các vấn đề liên quan đến khả năng hòa tan tùy thuộc, ví dụ, vào ít nhất một axit được sử dụng, trong khi nồng độ quá thấp thỉnh thoảng làm giảm tốc độ lắng phủ của lớp đồng hoặc hợp kim đồng.

Tốt hơn nữa là, 95% khối lượng hoặc cao hơn tất cả các ion kim loại có thể khử trong ion của chế phẩm mạ theo sáng chế là ion đồng; còn tốt hơn nữa là 99% khối lượng hoặc cao hơn tất cả các ion kim loại có thể khử trong ion của chế phẩm mạ theo sáng chế là ion đồng. Các ion kim loại có thể khử trong nội dung sáng chế được hiểu là các ion kim loại có thể được lắng phủ để tạo ra lớp kim loại hoặc lớp phi kim trong các điều kiện đã cho. Các ion kim loại có thể khử như vậy, ví dụ, bao gồm ion vàng, ion thiếc, ion bạc, ion kẽm, ion niken, ion coban, ion paladi, ion sắt và theo tự nhiên là ion đồng. Các ion kim loại có thể khử này không bao gồm các ion kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ vì chúng không thể bị khử thành trạng thái kim loại của chúng trong các điều kiện dùng bình thường. Còn tốt hơn nữa nếu bề mạ đồng theo sáng chế là bề mạ không chứa các ion kim loại có thể khử khác nữa ngoài ion đồng (không tính đến lượng nhỏ tạp chất thường có mặt trong vật liệu thô kỹ thuật và thường

dùng các cặp oxy hóa khử như $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, tức là thấp hơn 0,1% khối lượng các ion kim loại có thể khử khác nữa như vậy so với ion đồng). Đặc biệt, chế phẩm mạ theo sáng chế không chứa ion kẽm và/hoặc ion thiếc được bổ sung có chủ định. Sự lắng phủ đồng thời kẽm và/hoặc thiếc với đồng làm giảm tính dẫn điện của lớp lắng phủ được tạo ra một cách đáng kể so với đồng tinh khiết làm cho sự lắng phủ đồng thời kẽm và đồng như vậy không thích hợp để sử dụng trong công nghiệp điện và làm thay đổi một cách đáng kể về bề ngoài của lớp lắng phủ như vậy về màu sắc, độ bóng và các đặc tính tương tự. Chế phẩm mạ theo sáng chế đặc biệt hữu ích để lắng phủ lớp đồng tinh khiết ($\geq 99\%$ khối lượng đồng, tốt hơn là $\geq 99,9\%$ khối lượng đồng).

Chế phẩm mạ theo sáng chế chứa ion halogenua. Tốt hơn là, ion halogenua được chọn từ nhóm bao gồm ion clorua, ion bromua, ion iotua và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên. Tốt hơn nữa, nếu ion halogenua là ion clorua. Tốt hơn là, ion halogenua được bổ sung vào chế phẩm mạ theo sáng chế dưới dạng kiềm halogenua như natri clorua, kali clorua và lithi clorua và/hoặc dưới dạng hydro halogenua như hydro clorua. Ion halogenua có thể được bổ sung một phần hoặc toàn bộ dưới dạng thành phần của các chất phụ gia khác được đề cập trong bản mô tả này, ví dụ, là ion trái dấu của ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin. Tốt hơn là, tổng nồng độ của ion halogenua nằm trong khoảng từ 10 đến 250 mg/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 150 mg/L và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 70 đến 130 mg/L.

Chế phẩm mạ theo sáng chế bao gồm ít nhất một axit. Theo một phương án theo sáng chế, ít nhất một axit là axit Brønsted. Tốt hơn là, ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit sulfuric, axit sulfuric hữu cơ (như axit alkylsulfonic như axit metansulfonic, axit etansulfonic và axit propansulfonic, axit arylsulfonic như axit benzensulfonic và axit *para*-toluensulfonic và axit alkanolsulfonic), axit floboric, axit phosphoric và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên; tốt hơn là ít nhất một axit là axit sulfuric hoặc hỗn hợp bao gồm axit sulfuric được sử dụng do tính dẫn cao của nó.

Tốt hơn là, tổng nồng độ của ít nhất một axit nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,5 mol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,3 mol/L và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 0,82 mol/L. Tổng nồng độ của ít nhất một axit nghĩa là nếu lớn hơn một axit được sử dụng, tốt hơn là tổng nồng độ của tất cả các axit được sử dụng trong các khoảng được xác định trên đây (lý do này được áp dụng, với các thay đổi thích đáng về chi tiết, với tất cả tổng nồng độ được đề cập trong bản mô tả này). Các khoảng nồng độ này cải thiện đặc biệt đặc tính làm đều màu của chế phẩm mạ theo sáng chế.

Chế phẩm mạ theo sáng chế chứa ít nhất một hợp chất benzothiazol có công thức (BT). Ít nhất một hợp chất benzothiazol có công thức (BT) được dùng để chỉ “hợp chất benzothiazol” dưới đây.

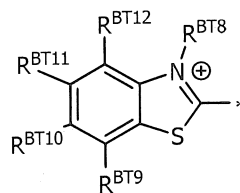
Ít nhất một hợp chất benzothiazol là cation và do đó ion trái dấu thường có mặt. Anion bất kỳ có thể được sử dụng là ion trái dấu. Tốt hơn là, ion trái dấu như vậy được chọn từ nhóm bao gồm hydroxit, hydrosulfat, sulfat, metansulfonat, axetat, clorua, bromua, iodua, toluensulfonat và metansulfat ($\text{CH}_3\text{-O-SO}_3^-$). Tốt hơn nữa là, ion trái dấu này được chọn từ nhóm bao gồm clorua và metansulfat.

Thông thường, các ion trái dấu nêu trên được sử dụng với lượng đủ để trung hòa một điện tích cation của hợp chất benzothiazol. Ví dụ, nó là đủ nếu một ion sulfat có mặt cho hai hợp chất benzothiazol để thỏa mãn yêu cầu về tính trung hòa điện tích cơ bản.

Tốt hơn là, R^{BT1} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm C1-C3-alkyl được thế và không được thế, nhóm phenyl được thế và không được thế và nhóm benzyl được thế và không được thế. Tốt hơn nữa là, R^{BT1} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm methyl và nhóm benzyl.

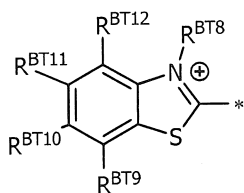
Tốt hơn là, R^{BT2} và R^{BT3} độc lập là nhóm C1-C3-alkyl được thế và không được thế. Tốt hơn nữa là, R^{BT2} và R^{BT3} độc lập được chọn từ nhóm methyl và nhóm etyl. Theo một phương án theo sáng chế, R^{BT2} và R^{BT3} được chọn là nhóm giống nhau để tạo thuận lợi việc điều chế các hợp chất như vậy.

Tốt hơn là, mỗi R^{BT4} , R^{BT5} , R^{BT6} và R^{BT7} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C1-C5-alkyl được thế và không được thế, nhóm C1-C5-



oxyalkyl được thế và không được thế và trong đó R^{BT8} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm C1-C5-alkyl được thế và không được thế và mỗi R^{BT9} , R^{BT10} , R^{BT11} và R^{BT12} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C1-C5-alkyl được thế và không được thế và nhóm axit sulfonic.

Tốt hơn nữa là, mỗi R^{BT4} , R^{BT5} , R^{BT6} và R^{BT7} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm methyl, nhóm etyl, nhóm metoxy, nhóm etoxy và



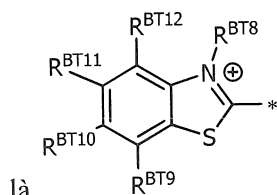
trong đó R^{BT8} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm methyl

và nhóm ethyl và mỗi R^{BT9} , R^{BT10} , R^{BT11} và R^{BT12} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm methyl, nhóm ethyl và nhóm axit sulfonic.

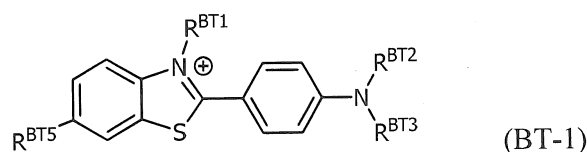
Tốt hơn, nếu R^{BT11} và R^{BT12} là hydro.

Theo phương án được ưu tiên theo sáng chế, R^{BT6} và R^{BT7} là hydro và R^{BT4} và R^{BT5} được chọn từ các nhóm được xác định trên đây. Tốt hơn nữa, nếu R^{BT4} , R^{BT6} và R^{BT7} là hydro và R^{BT5} được chọn từ các nhóm được xác định trên đây.

Tốt hơn, nếu một hoặc không gốc nào trong số R^{BT4} , R^{BT5} , R^{BT6} và R^{BT7}



Theo phương án được ưu tiên theo sáng chế, hợp chất benzothiazol có công thức (BT-1):

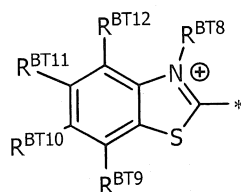


trong đó:

R^{BT1} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm C1-C3-alkyl được thế và không được thế;

R^{BT2} và R^{BT3} độc lập được chọn từ nhóm methyl và nhóm ethyl; và

R^{BT5} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm methyl, nhóm ethyl, nhóm



metoxy, nhóm etoxy và trong đó R^{BT8} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm methyl và nhóm ethyl và mỗi R^{BT9} , R^{BT10} , R^{BT11} và R^{BT12} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm methyl, nhóm ethyl và nhóm axit sulfonic. Tốt hơn nữa, nếu R^{BT11} và R^{BT12} là hydro. Theo phương án này, R^{BT4} , R^{BT6} và R^{BT7} là hydro.

Đặc biệt ưu tiên là ít nhất một hợp chất benzothiazol được chọn từ nhóm bao gồm thioflavin T (4-(3,6-dimethyl-1,3-benzothiazol-3-ium-2-yl)-N,N-dimethylanilin clorua, màu vàng cơ bản 1, CAS số 2390-54-7) và thioflavin S (màu vàng trực tiếp 7, CAS số 1326-12-1).

Tốt hơn là, tổng nồng độ của ít nhất một hợp chất benzothiazol nằm trong khoảng từ 0,01 đến 100 mg/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 50 mg/L và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 mg/L.

Nồng độ trên ngưỡng tối đa nêu trên đôi khi có thể dẫn đến khiếm khuyết trong lớp đồng hoặc hợp kim đồng đã được lắng phủ như phòng rộp và vết rỗ. Nồng độ dưới ngưỡng tối thiểu này có thể không phải lúc nào cũng đủ hiệu quả.

Chế phẩm mạ theo sáng chế chứa ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin. Thuốc nhuộm phenanzin về bản chất là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và được mô tả, không kể những cái khác, trong Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed., 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, Chapter "Azone Dyes", cụ thể xem các trang 480-489.

Trong nhiều trường hợp, không thể tạo ra cấu trúc hóa học nhất định đối với ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin. Ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin là dạng monome, oligome hoặc polyme. Theo một phương án theo sáng chế, hỗn hợp của thuốc nhuộm phenanzin bao gồm thuốc nhuộm phenanzin monome và oligome hoặc thuốc nhuộm phenanzin monome và polyme hoặc thuốc nhuộm phenanzin oligome và polyme hoặc monome, thuốc nhuộm phenanzin oligome và polyme được sử dụng. Ví dụ, có thể sử dụng thuốc nhuộm phenanzin monome và oligome trên cơ sở cùng một thuốc nhuộm (ví dụ, safranin và oligosafranin và polysafranin có thể được sử dụng). Việc sử dụng như vậy cũng có thể áp dụng đối với tất cả các hỗn hợp khác được đề cập trên đây.

Tốt hơn là, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin là thuốc nhuộm diaminophenanzin. Tốt hơn nữa là, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm thuốc nhuộm eurhodine, thuốc nhuộm safranin cơ bản, thuốc nhuộm axit safranin, thuốc nhuộm indulin, thuốc nhuộm nigrozin và màu đen anilin.

Thuốc nhuộm eurhodine bao gồm, không kể những cái khác, thuốc nhuộm tím trung tính (3-amino-7-(dimethylamino)phenazin-5-ium, CAS số 167382-91-4), 3-((2-clo-2-hydroxyetyl)(3-clo-2-hydroxypropyl)amino)-7-(dimethylamino)phenazin-5-ium (với ion trái dấu thích hợp như clorua) và thuốc nhuộm đỏ trung tính (3-amino-7-(dimethylamino)-2-metylphenazin-5-ium, CAS số 553-2-2). Thuốc nhuộm safranin cơ bản bao gồm, không kể những cái khác, Safranin T (Basic Red 2, 3,7-diamino-2,8-dimetyl-5-phenyl-phenazini clorua, CAS số 477-73-6), trimetyl safranin (3,7-diamino-2,8-dimetyl-5-(o-tolyl)phenazin-5-ium clorua), phenosafranin (3,7-diamino-2-metyl-5-phenylphenazin-5-ium clorua, CAS số 81-93-6), 3-amino-7-N,N-dietyl-amino-2-metyl-5-phenylphenazini clorua, thuốc nhuộm đỏ Rhodulin (3-amino-2-

metyl-7-(metylamino)-5-phenylphenazin-5-ium clorua, CAS số 10130-52-6), thuốc nhuộm tím Rhodulin (CAS số 23279-70-1), thuốc nhuộm tím Metylen (3-amino-7-(dietylamin)-5-phenylphenazini clorua, CAS số 4569-86-2) và mauvine (CAS số 6373-22-4) là hỗn hợp bao gồm, không kể những cái khác, mauveine A, mauveine B, mauveine B2 và mauveine C (xem, ví dụ, J. S. S. de Melo et al., “A study in Mauve Unveiling Perkin’s Dye in Historic Samples”, Chemistry – A European Journal, 2008, tập 14, trang 8507-8513) và các thuốc nhuộm azo safranine như thuốc nhuộm đen Janus (thuốc nhuộm đen cơ bản 2, 3-(dietylamin)-7-((4-hydroxyphenyl)điazetyl)-5-phenylphenazin-5-ium clorua, CAS số 4443-99-6) và thuốc nhuộm xanh lá cây Janus B (8-(4-Dimetylaminophenyl)điazetyl-*N,N*-dietyl-10-phenylphenazin-10-ium-2-amin clorua, CAS số 2869-83-2). Thuốc nhuộm azo safranine chứa nhóm được gắn kết bởi gốc điazo (*-N=N-*) được chọn từ nhóm bao gồm amin thơm, phenol và N-dị vòng không phải là nhóm phenanzin như thuốc nhuộm safranine.

Tốt hơn là, ít nhất một safranine (monome) không chứa nhóm điazo (*-N=N-*), đặc biệt nếu nhóm này được sử dụng để gắn một trong các amin thơm, phenol và N-dị vòng như trong trường hợp của thuốc nhuộm azo safranine. Điều này đặc biệt là trong trường hợp đối với Thuốc nhuộm safranine monome mà tốt hơn là không chứa nhóm điazo. Thuốc nhuộm safranine monome bao gồm một hoặc nhiều nhóm điazo đã được phát hiện bởi các tác giả sáng chế ít phù hợp hơn để giải quyết vấn đề theo sáng chế. Đặc biệt, hiệu quả hiệp đồng được mô tả trên đây với ít nhất một hợp chất benzothiazol và ít nhất một dẫn xuất etandiamin ít thấy rõ rệt hơn trong trường hợp này. Ví dụ về thuốc nhuộm azo safranine monome như vậy được sử dụng ít thuận lợi hơn vì ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin là thuốc nhuộm đen Janus (thuốc nhuộm đen cơ bản 2, 3-(dietylamin)-7-((4-hydroxyphenyl)điazetyl)-5-phenylphenazin-5-ium clorua, CAS số 4443-99-6) và thuốc nhuộm xanh lá cây Janus B (8-(4-Dimetylaminophenyl)điazetyl-*N,N*-dietyl-10-phenylphenazin-10-ium-2-amin clorua, CAS số 2869-83-2). Thuốc nhuộm safranine oligome hoặc polyme dùng nhóm điazo làm gốc ngẫu hợp giữa các gốc safranine riêng lẻ dưới dạng các nhóm lặp lại không cho thấy các hiệu quả mong muốn.

Theo một phương án theo sáng chế, thuốc nhuộm safranine không phải là 3-amino-6-dimetylamin-2-metylphenazin monohydroclorua vì lý do tương tự đã nêu đối với thuốc nhuộm azo safranine.

Thuốc nhuộm axit safranine bao gồm, không kể những cái khác, thuốc nhuộm axit Xyanin BF (CAS số 6448-97-1), thuốc nhuộm xanh da trời Supranol Blue BL (CAS số 6378-88-7) và Wool Fast Blue FFG (CAS số 6837-47-4).

Đặc biệt, thuốc nhuộm đen indulin, thuốc nhuộm nigrozin và thuốc nhuộm anilin thường tạo ra hỗn hợp của các hợp chất khác nhau tùy thuộc vào nguyên liệu ban đầu và các điều kiện phản ứng. Thuốc nhuộm indulin bao gồm, ví dụ, 7-amino-5-phenyl-2,3-bis(phenylamino)phenazin-5-ium clorua, 5-phenyl-2,3,7-tris(phenylamino)phenazin-5-ium clorua và 5-phenyl-2,3,7,8-tetrakis(phenylamino)phenazin-5-ium clorua. Chúng, ví dụ, là sẵn có và tốt hơn là được sử dụng làm thuốc nhuộm xanh da trời Indamine Blue B (CAS số 6471-73-4) và Fast Blue Base RF (CAS số 8004-98-6).

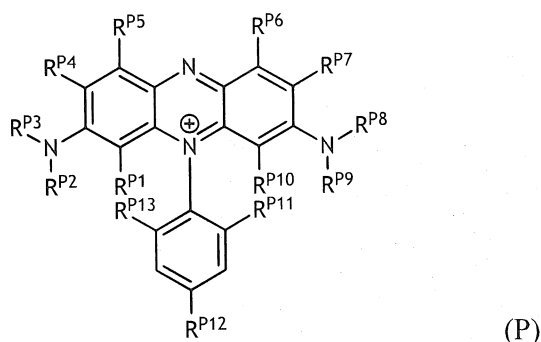
Thuốc nhuộm nigrozin được ưu tiên được sử dụng là Acid Black 2 (CAS số 8005-03-6), Solvent Black 5 (CAS số 11099-03-9) và Solvent Black 7 (CAS số 8005-02-5).

Theo một phương án theo sáng chế, thuốc nhuộm phenanzin không phải là 3-amino-6-dimethylamino-2-metylphenazin monohydroclorua.

Tốt hơn, nếu thuốc nhuộm safranine cơ bản không phải là thuốc nhuộm azo safranine cơ bản.

Còn tốt hơn nữa là, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm thuốc nhuộm safranine cơ bản và thuốc nhuộm axit safranine. Còn tốt hơn nữa, nếu ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin là thuốc nhuộm safranine cơ bản và còn tốt hơn nữa nếu thuốc nhuộm safranine cơ bản không phải là thuốc nhuộm diazo safranine cơ bản.

Theo phương án được đặc biệt ưu tiên theo sáng chế, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin là thuốc nhuộm safranine monome, oligome hoặc polyme cơ bản (không phải là thuốc nhuộm azo safranine cơ bản). Thuốc nhuộm safranine monome cơ bản này có thể có công thức (P):



trong đó:

R^{P1} , R^{P4} , R^{P5} , R^{P6} , R^{P7} và R^{P10} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế và nhóm alkaryl được thế và không được thế;

R^{P2} , R^{P3} , R^{P8} và R^{P9} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế và nhóm alkaryl được thế và không được thế; và

R^{P11} , R^{P12} và R^{P13} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm alkyl được thế và không được thế. Theo phương án này, oligome và polyme thu được từ thuốc nhuộm safranine monome cơ bản nêu trên có công thức (P). Tốt hơn là, oligome và polyme thu được từ thuốc nhuộm safranine monome cơ bản nêu trên có công thức (P) bằng một trong số các phương pháp được mô tả dưới đây.

Thuốc nhuộm safranine monome cơ bản nêu trên là cation và do đó ion trái dấu thường có mặt. Anion bất kỳ (hoặc nhóm các anion) có điện tích đủ có thể được sử dụng làm (các) ion trái dấu. Tốt hơn là, các ion trái dấu như vậy được chọn từ nhóm bao gồm hydroxit, hydrosulfat, sulfat, metansulfonat, axetat, clorua, bromua, iotua, toluensulfonat và metansulfat ($CH_3-O-SO_3^-$). Tốt hơn nữa là, ion trái dấu này được chọn từ nhóm bao gồm clorua, axetat, hydrosulfat và sulfat, còn tốt hơn nữa là clorua được sử dụng.

Thông thường, các ion trái dấu nêu trên được sử dụng với lượng đủ để trung hòa điện tích cation của thuốc nhuộm safranine cơ bản. Ví dụ, nó là đủ nếu một ion sulfat có mặt cho hai thuốc nhuộm safranine monome cơ bản để thỏa mãn yêu cầu về tính trung hòa điện tích cơ bản.

Tốt hơn là, R^{P1} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa nếu R^{P1} là hydro.

Tốt hơn là, R^{P2} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa nếu R^{P2} là hydro.

Tốt hơn là, R^{P3} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa nếu R^{P3} là hydro.

Tốt hơn là, R^{P4} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa là R^{P4} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C2-alkyl được thế và không được thế; còn tốt hơn nữa là R^{P4} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm methyl, còn tốt hơn nữa nếu R^{P4} là nhóm methyl.

Tốt hơn là, R^{P5} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa nếu R^{P5} là hydro.

Tốt hơn là, R^{P6} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa là R^{P6} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm methyl; còn tốt hơn nữa nếu R^{P6} là hydro.

Tốt hơn là, R^{P7} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa là R^{P7} được chọn từ nhóm bao

gồm hydro và nhóm C1-C2-alkyl được thế và không được thế; còn tốt hơn nữa là R^{P7} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm methyl; còn tốt hơn nữa nếu R^{P7} là nhóm methyl.

Tốt hơn là, R^{P8} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế, nhóm phenyl được thế và không được thế và nhóm tolyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa là R^{P8} được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm methyl, nhóm phenyl không được chức hóa và nhóm tolyl không được chức hóa; còn tốt hơn nữa là R^{P8} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm methyl; còn tốt hơn nữa nếu R^{P8} là hydro.

Tốt hơn là, R^{P9} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa là R^{P9} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C2-alkyl được thế và không được thế; còn tốt hơn nữa là R^{P9} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm methyl, còn tốt hơn nữa nếu R^{P9} là hydro.

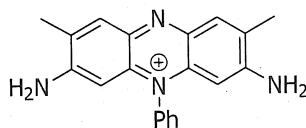
Tốt hơn là, R^{P10} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa nếu R^{P10} là hydro.

Tốt hơn là, R^{P11} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa là R^{P11} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm methyl; còn tốt hơn nữa nếu R^{P11} là hydro.

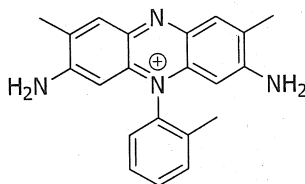
Tốt hơn là, R^{P12} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa là R^{P12} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm methyl; còn tốt hơn nữa nếu R^{P12} là hydro.

Tốt hơn là, R^{P13} được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa nếu R^{P13} là hydro.

Các thuốc nhuộm safranin monome cơ bản sau được phát hiện là đặc biệt hữu ích làm ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin:

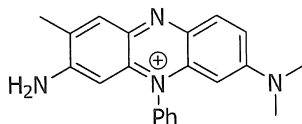


(3,7-điamino-2,8-đimetyl-5-phenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu với clorua là ion trái dấu được gọi là Safranin T, Basic Red 2, CAS số 477-73-6);

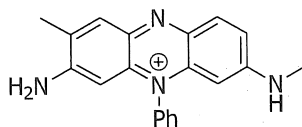


(3,7-điamino-2,8-đimetyl-5-(o-tolyl)phenazin-5-ium, tốt hơn nếu với

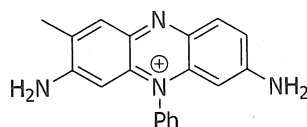
clorua là ion trái dấu được gọi là trimetyl safranine);



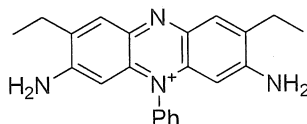
(3-amino-7-(đimetyl-amino)-2-metyl-5-phenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu với clorua là ion trái dấu được gọi là thuốc nhuộm tím Rhodulin, CAS số 23279-70-1);



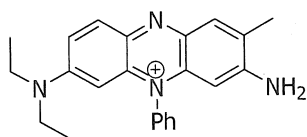
(3-amino-2-metyl-7-(metyl-amino)-5-phenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu với clorua là ion trái dấu được gọi là thuốc nhuộm đỏ Rhodulin, CAS số 10130-52-6);



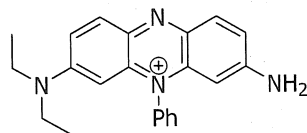
(3,7-điamino-2-metyl-5-phenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu với clorua là ion trái dấu được gọi là phenosafranin, CAS số 81-93-6);



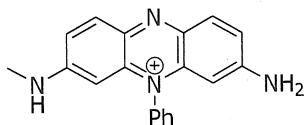
(3,7-điamino-2,8-đietyl-5-phenyl-phenazini, tốt hơn nếu với clorua là ion trái dấu)



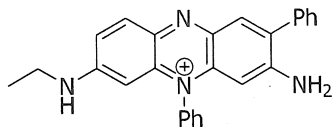
(3-amino-7-N,N-đietyl-amino-2-metyl-5-phenylphenazini);



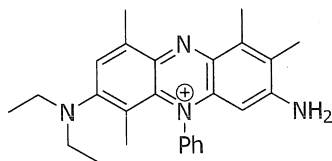
3-amino-7-(đietyl-amino)-5-phenylphenazini, tốt hơn nếu với clorua là ion trái dấu, CAS số 4569-86-2);



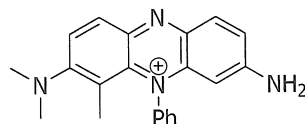
(3-amino-7-(methylamino)-5-phenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu với axetat hoặc clorua là ion trái dấu, được gọi là thuốc nhuộm tím Metylen với clorua là ion trái dấu)



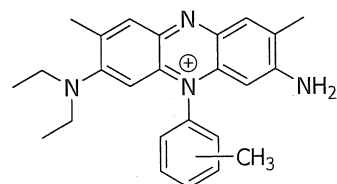
(3-amino-7-(ethylamino)-2,5-diphenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu clorua là ion trái dấu)



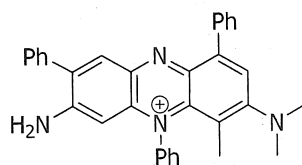
(3-amino-7-(diethylamino)-1,2,6,9-tetramethyl-5-phenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu với hydro sulfat là ion trái dấu)



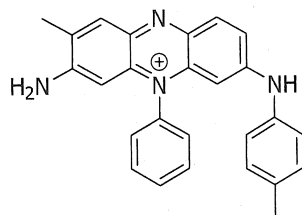
(7-amino-3-(dimethylamino)-4-methyl-5-phenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu với hydro sulfat là ion trái dấu)



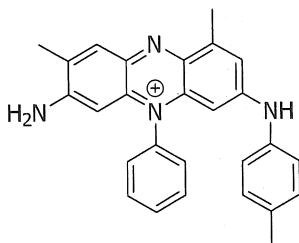
(3-amino-7-(diethylamino)-2,8-dimethyl-5-(o-tolyl)phenazin-5-ium, tốt hơn nếu clorua là ion trái dấu)



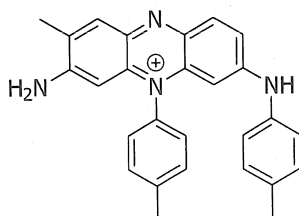
(7-amino-3-(dimethylamino)-4-methyl-1,5,8-triphenylphenazin-5-ium, tốt hơn nếu với hydro sulfat là ion trái dấu)



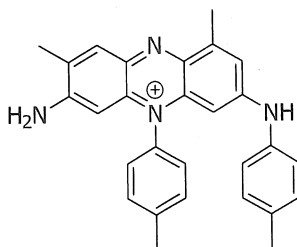
(3-amino-2-methyl-5-phenyl-7-(p-tolylamino)phenazin-5-ium,
mauveine A),



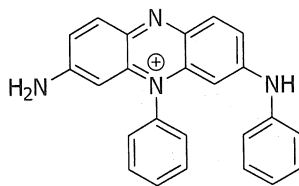
(7-amino-1,8-dimethyl-5-phenyl-3-(p-tolylamino)phenazin-5-ium,
mauveine B, CAS s6 153343-19-2),



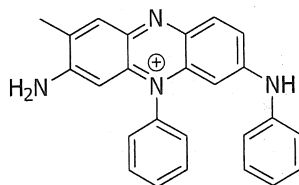
(3-amino-2-methyl-5-(p-tolyl)-7-(p-tolylamino)phenazin-5-ium,
mauveine B2),



(7-amino-1,8-dimethyl-5-(p-tolyl)-3-(p-tolylamino)phenazin-5-ium,
mauveine C),

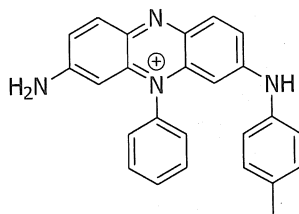


(3-amino-5-phenyl-7-(phenylamino)phenazin-5-ium, pseudo-
mauveine),



(3-amino-2-methyl-5-phenyl-7-(phenylamino)phenazin-5-ium,

mauvine C_{25a}),



(3-amino-5-phenyl-7-(p-tolylamino)phenazin-5-ium, mauvine C_{25b}),
hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất nêu trên.

Ngoài ra, mauvine (CAS số 6373-22-4) cũng có thể được sử dụng là hỗn hợp bao gồm, không kể những cái khác, các hợp chất A15) đến A21).

Trong lĩnh vực kỹ thuật này, có nhiều phương pháp khác nhau để tạo ra thuốc nhuộm safranin oligome và polyme cơ bản trên cơ sở thuốc nhuộm safranin monome cơ bản như thuốc nhuộm phenanzin monome có công thức (P) và tốt hơn là thuốc nhuộm phenanzin A1) đến A21). Trong DE 20 28 803 A1 và DE 20 39 831 A1 đã báo cáo về sự tạo ra poly(safranines). Quy trình phản ứng được mô tả trong đó bao gồm các bước 1) axit hóa bằng axit Brønsted mạnh như axit sulfuric; 2) diazo hóa bằng axit nitrosyl sulfuric (H₂SO₄/HNO₂) tiếp theo là loại bỏ lượng dư của axit vô cơ yếu và 3) trung hòa bằng bazơ như kali hydroxit. Phản ứng như vậy trong bản mô tả này được gọi là phản ứng ngẫu hợp diazo hóa.

Hơn nữa, phản ứng ngẫu hợp *Pschorr* được báo cáo trong WO 2004/057061 A1. Phản ứng ngẫu hợp *Pschorr* này bao gồm việc tạo ra hợp chất diazo của thuốc nhuộm safranin cơ bản với sự có mặt của đồng kim loại và axit mạnh như axit tetrafloboric với natri nitrit mà nhờ đó xảy ra phản ứng oligome hóa và/hoặc polyme hóa. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được chuyển vào soda kiềm để kết tủa oligome và/hoặc polyme. Trong bản mô tả, phản ứng này được gọi là phản ứng oligome hóa và/hoặc polyme hóa ngẫu hợp *Pschorr*.

Một dạng polyme hóa nữa được mô tả trong WO 2012/040417 A1, có thể trên cơ sở phản ứng dạng ngẫu hợp azo. Thuốc nhuộm safranin cơ bản được diazo hóa trong axit hữu cơ như axit formic, tiếp theo là bổ sung axit sulfamic để loại bỏ axit vô cơ yếu dư bất kỳ. Oligome hóa và/hoặc polyme hóa không dẫn đến việc tạo ra khí (nito), do đó oligome và/hoặc polyme có thể được liên kết bởi nhóm diazo. Trong bản mô tả, phản ứng này được gọi là phản ứng oligome hóa và/hoặc polyme hóa ngẫu hợp azo.

Tất cả các phương pháp oligome hóa và polyme hóa được mô tả trên đây đòi hỏi rằng ít nhất R^{P2} và R^{P3} và/hoặc R^{P8} và R^{P9} được chọn là hydro vì nếu không thì không thể thu được hợp chất diazo cần để dùng làm hợp chất

trung gian. Một dạng oligome hóa và/hoặc polyme hóa khác nữa được mô tả trong R. Pauliukaite et al., Thin Solid Films 2009, tập 517, trang 5435-5441. Dạng oligome hóa và polyme hóa khác nữa này là trên cơ sở polyme hóa điện tử trong dung dịch bao gồm nitrat ở các giá trị độ pH khác nhau. Các phương pháp được mô tả trên đây có thể được sử dụng trong quy trình oligome hóa hoặc polyme hóa các thuốc nhuộm phenanzin khác.

Tốt hơn là, oligome và polyme thu được từ thuốc nhuộm safranine monome cơ bản nêu trên như thuốc nhuộm phenanzin A1) đến A21) thu được từ một trong số các phản ứng nêu trên. Tốt hơn nữa là, oligome và polyme thu được từ thuốc nhuộm safranine monome cơ bản nêu trên như thuốc nhuộm phenanzin A1) đến A21) thu được bằng một trong số các dạng phản ứng sau:

- phản ứng ngẫu hợp diazo hóa;
- phản ứng oligome hóa và/hoặc polyme hóa ngẫu hợp *Pschorr*; và
- phản ứng oligome hóa và/hoặc polyme hóa ngẫu hợp azo.

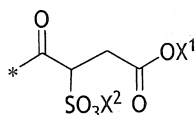
Theo một phương án theo sáng chế, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm thuốc nhuộm safranine monome cơ bản A1) đến A21), oligome và polyme thu được từ đó và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên. Tốt hơn nữa là, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm thuốc nhuộm safranine monome cơ bản A1) đến A14), oligome và polyme thu được từ đó và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên. Còn tốt hơn nữa là, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm thuốc nhuộm safranine monome cơ bản A1) đến A9), oligome và polyme thu được từ đó và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên. Còn tốt hơn nữa là, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm thuốc nhuộm safranine monome cơ bản A1) đến A5), oligome và polyme thu được từ đó và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên. Tốt hơn là, oligome và polyme thu được theo một trong các phương án được ưu tiên được mô tả trên đây.

Theo cách khác, một hoặc nhiều thuốc nhuộm phenanzin oligome và polyme sau cũng có thể được sử dụng làm ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin:

- B1) oligo- hoặc poly(6-metyl-7-đimetylamino-5-phenyl phenazoni sulfat);
- B2) oligo- hoặc poly(2-metyl-7-đietylamino-5-phenyl phenazoni clo-rua);
- B3) oligo- hoặc poly(2-metyl-7-đimetylamino-5- phenyl phenazoni sulfat);
- B4) oligo- hoặc poly(5-metyl-7-đimetylamino phenazoni axetat);
- B5) oligo- hoặc poly(2-metyl-7-anilino-5-phenyl phenazoni sulfat);

được thế và không được thế, còn tốt hơn nữa nếu R^{ED6} được chọn là nhóm axit C2-C6-alkylsulfonic được thế và không được thế.

Còn tốt hơn nữa là, ít nhất một, tốt hơn là hai, tốt hơn nữa là ba, còn tốt hơn nữa là tất cả, R^{ED6} được chọn là



trong đó mỗi X^1 và X^2 độc lập là hydro, nguyên tử kim loại hoặc cation khác bất kỳ tạo ra gốc. Nguyên tử kim loại hoặc các gốc tạo ra cation có điện tích đủ để thỏa mãn yêu cầu về tính trung hòa điện tích cơ bản. Các ion kim loại được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm các ion kim loại kiềm như ion liti, natri, kali và các ion kim loại kiềm thổ. Gốc tạo ra cation được ưu tiên là amoni. Tốt hơn nữa, nếu mỗi X^1 và X^2 độc lập là hydro hoặc ion kim loại kiềm; còn tốt hơn nữa nếu mỗi X^1 và X^2 độc lập là hydro, natri hoặc kali.

Tốt hơn là, mỗi R^{ED5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C1-C4-alkyl được thế và không được thế và nhóm phenyl được thế và không được thế; tốt hơn nữa là, mỗi R^{ED5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm metyl và nhóm etyl; còn tốt hơn nữa là, mỗi R^{ED5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro và metyl.

Tốt hơn là, e nằm trong khoảng từ 2 đến 20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 12 và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 đến 9.

Theo phương án được ưu tiên theo sáng chế, e trong một hoặc nhiều R^{ED1} , R^{ED2} , R^{ED3} và/hoặc R^{ED4} , bằng 2 hoặc lớn hơn và ít nhất hai R^{ED5} được chọn là khác với nhau. Do đó, một hoặc nhiều R^{ED1} , R^{ED2} , R^{ED3} và R^{ED4} bao gồm copolyme (hoặc oligome tương ứng). Theo phương án này, tốt hơn nếu copolyme này là copolyme khối (hoặc oligome khối tương ứng). Đặc biệt ưu tiên là tất cả các R^{ED1} , R^{ED2} , R^{ED3} và R^{ED4} bao gồm copolyme, tốt hơn là copolyme khối.

Theo một phương án theo sáng chế, ít nhất một dẫn xuất etandiamin có khối lượng phân tử trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 200 đến 6000 amu (tức là nằm trong khoảng từ 200 đến 6000 g/mol), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 4000 amu và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 600 đến 2500 amu. Khối lượng phân tử trung bình khối M_w có thể được xác định bằng HPLC-MS. Theo cách khác, khối lượng phân tử trung bình khối M_w có thể được xác định bằng NMR hoặc sắc ký thẩm gel bằng cách sử dụng các tiêu chuẩn thích hợp. Trong một số tài liệu tham khảo trong lĩnh vực kỹ thuật này,

khối lượng phân tử trung bình khối còn được gọi là khối lượng phân tử trung bình khối lượng.

Tốt hơn là, tổng nồng độ của ít nhất một dẫn xuất etandiamin theo công thức (ED) nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 mg/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 500 mg/L và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 400 mg/L.

Tùy ý, cặp oxy hóa khử, như ion $\text{Fe}^{2+/3+}$ chứa trong chế phẩm mạ theo sáng chế. Cặp oxy hóa khử như vậy đặc biệt hữu ích, nếu mạ xung ngược được sử dụng kết hợp với các anot trơ để lắng phủ đồng. Các quy trình thích hợp để mạ đồng bằng cách sử dụng cặp oxy hóa khử kết hợp với mạ xung ngược và các anot trơ được, ví dụ, bộc lộ trong US 5,976,341 và US 6,099,711.

Chế phẩm mạ theo sáng chế tùy ý bao gồm ion sắt, tức là ion sắt II và/hoặc ion sắt III. Ion sắt tùy ý này được bổ sung vào chế phẩm mạ theo sáng chế dưới dạng dung dịch nước muối ion hòa tan và/hoặc phức hợp sắt. Muối ion hữu ích là, ví dụ, sắt II sulfat và sắt III sulfat. Tốt hơn là, nồng độ của ion sắt tùy ý nằm trong khoảng từ 0 đến 1000 mg/l, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 700 mg/l và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 đến 400 mg/l.

Chế phẩm mạ theo sáng chế tùy ý bao gồm ít nhất chất làm sáng, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit 3-(benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonic, axit 3-mercaptopropan-1-sulfonic, axit etylendithiodipropylsulfonic, bis-(p-sulfophenyl)-disulfua, bis-(ω -sulfo-butyl)-disulfua, bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfo-propyl)-disulfua, bis-(ω -sulfo-propyl)-sulfua, metyl-(ω -sulfo-propyl)-disulfua, metyl-(ω -sulfo-propyl)-trisulfua, O-etyl-dithiocarbonic-axit-S-(ω -sulfo-propyl)-este, thioglycol-axit, thiophosphoric axit-O-etyl-bis-(ω -sulfo-propyl)-este, axit 3-N,N-dimetylaminodithiocarbamoyl-1-propansulfonic, 3,3'-thiobis(axit 1-propanesulfonic), thiophosphoric-axit-tris-(ω -sulfo-propyl)-este và các muối tương ứng của chúng. Tốt hơn là, tổng nồng độ của ít nhất một chất làm sáng tùy ý nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 mg/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 100 mg/L và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 50 mg/L.

Tốt hơn là, giá trị độ pH của chế phẩm mạ theo sáng chế bằng hoặc thấp hơn 3, tốt hơn nữa là bằng hoặc thấp hơn 2, còn tốt hơn nữa là bằng hoặc thấp hơn 1.

Tùy ý, chế phẩm mạ theo sáng chế chứa ít nhất một chất thấm ướt. Tốt hơn là, ít nhất một chất thấm ướt là chất thấm ướt không ion. Tốt hơn là, chất thấm ướt không ion này được chọn từ nhóm bao gồm polyalkanedyl (polyalkylen) glycol như polyetylen glycol, polypropylen glycol và polyetylen polypropylen glycol và alkoxylat (hợp chất polyoxyalkanedyl) như α -naphthol đã

được alkoxy hóa, β -naphthol đã được alkoxy hóa, alkanol alkoxyat như octanol alkoxyat và glyxerol alkoxyat, alkaryl alkoxyat như nonylphenol alkoxyat, alkoxyat của axit béo như alkoxyat của axit oleic và alkoxyat của axit stearic.

Tùy ý, chế phẩm mạ theo sáng chế chứa ít nhất một hợp chất cao phân tử được oxy hóa được chọn từ nhóm bao gồm rượu polyvinyllic và carboxyalkyl xenluloza như carboxymetyl xenluloza.

Các thành phần khác có thể được bổ sung vào chế phẩm mạ theo sáng chế như bazơ, chất đệm, chất tạo phức (còn được gọi là chất chelat hóa), chất làm ổn định, chất khử và các chất tương tự. Các thành phần này và nồng độ thích hợp của chúng là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Chế phẩm mạ theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách hòa tan tất cả các thành phần trong môi trường nước lỏng, tốt hơn là trong nước.

Phương pháp theo sáng chế bao gồm các bước i) đến iii). Các bước này được thực hiện theo trình tự đã định nhưng không nhất thiết phải liên tiếp. Trong bước i) của phương pháp theo sáng chế, nền được cung cấp. Nền này có ít nhất một bề mặt mà thích hợp để lắng phủ điện phân lớp đồng hoặc hợp kim đồng lên đó.

Tốt hơn là, nền được chọn từ nhóm bao gồm nền dẫn điện và nền không dẫn điện. Nền dẫn điện bao gồm nền kim loại như sản phẩm đúc trên cơ sở đồng thau hoặc kẽm. Nền không dẫn điện bao gồm nền chất dẻo như acrylonitril-butadien-styren (ABS), polycacbonat/acrylonitril-butadien-styren (PC/ABS), polyamit (PA) và polyetylen imin, thủy tinh và silic. Nền có thể được làm từ toàn bộ các nguyên liệu trên đây hoặc chúng chỉ bao gồm ít nhất một bề mặt được làm từ chúng. Do đó, một vật chủ yếu được làm từ chất dẻo nhưng có bề mặt kim loại trên đó quy trình mạ được thực hiện, được xem xét trong bản mô tả này dưới dạng nền kim loại. Việc xem xét này áp dụng với lớp sơn mài bao gồm các hạt kim loại (làm cho toàn bộ lớp dẫn điện). Nền dẫn điện được ưu tiên. Ưu tiên hơn nữa là nền kim loại. Nền kim loại bao gồm ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm bao gồm đồng, paladi, bạc, kẽm, hỗn hợp và hợp kim của chúng thậm chí được ưu tiên hơn nữa. Hợp kim được dùng thông thường là, ví dụ, hợp kim đồng như hợp kim đồng thau và đồng kẽm và niken như niken phospho, niken bo và niken phospho bo. Hợp kim thông thường cho kẽm bao gồm lượng nhỏ của (bằng hoặc thấp hơn 5% khối lượng) nhôm, magiê và/hoặc đồng.

Tùy ý, nền (đặc biệt ít nhất một bề mặt của nó) được đưa vào một hoặc nhiều bước xử lý sơ bộ. Bước xử lý sơ bộ được dùng thông thường là bước

khắc, bước làm sạch và bước hoạt hóa. Các bước xử lý sơ bộ như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Ở bước ii) của phương pháp theo sáng chế, nền được tiếp xúc với chế phẩm mạ theo sáng chế. Ở bước iii) của phương pháp theo sáng chế, một dòng điện được tác dụng giữa nền và ít nhất một anot; và nhờ đó lớp này được lắng phủ lên ít nhất một bề mặt của nền.

Tốt hơn là, nhiệt độ của chế phẩm mạ theo sáng chế trong quá trình lắng phủ nằm trong khoảng từ 10 đến 60°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 50°C và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 40°C.

Cường độ dòng điện catot có thể thay đổi trong một khoảng rộng. Tốt hơn là, nó nằm trong khoảng từ 0,5 đến 12 A/dm², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 8 A/dm² và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 6 A/dm². Một ưu điểm theo sáng chế là khoảng rộng của cường độ dòng điện catot có thể được ứng dụng mà không làm mất các đặc tính làm đều màu bất kỳ hoặc độ bóng và độ sáng của lớp lắng phủ đồng hoặc hợp kim đồng.

Thời gian lắng phủ phụ thuộc, không kể những cái khác, vào độ dày mong muốn của lớp đồng hoặc hợp kim đồng. Thời gian thông thường nằm trong khoảng từ 10 đến 120 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 100 phút và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 80 phút.

Tùy ý, việc trộn chế phẩm mạ theo sáng chế trong quá trình lắng phủ đạt được bằng dòng chảy mạnh và, khi cần, bằng cách thổi không khí sạch vào hỗn hợp sao cho bề mặt của chế phẩm mạ theo sáng chế được lắc mạnh. Kết quả là, sự vận chuyển các chất gần với các điện cực được tối đa hóa, điều này giúp có thể đạt được mật độ dòng điện cao hơn. Hơn nữa, có thể tăng cường sự vận chuyển các chất ở bề mặt tương ứng bằng cách làm cho catot di chuyển. Nhờ sự đối lưu gia tăng và sự chuyển động của các điện cực, sự lắng phủ ổn định, có kiểm soát sự khuếch tán được thực hiện. Các điện cực có thể được di chuyển theo chiều ngang, chiều dọc và/hoặc rung hoặc sóng siêu âm chẳng hạn. Điều này đặc biệt hữu hiệu kết hợp với không khí được thổi vào.

Anot bất kỳ có thể được sử dụng trong phạm vi của sáng chế. Thành phần đồng của chế phẩm mạ theo sáng chế có thể được bổ sung điện hóa, trong quá trình lắng phủ, bằng cách sử dụng anot đồng hòa tan. Do đó, anot đồng hòa tan được ưu tiên. Tốt hơn nữa, nếu nguyên liệu anot được sử dụng là đồng chứa trong khoảng từ 0,02 đến 0,06% khối lượng phospho.

Để ngăn ngừa sự tích tụ bụi bẩn trên anot đồng, chúng nên được gắn kín tránh chất điện phân nhờ túi anot. Các anot trơ có thể được sử dụng thay thế. Trong trường hợp này, nếu không thành phần đồng phải được bổ sung, ví dụ, từ một ngăn hòa tan riêng biệt.

Tùy ý, bộ lọc để giữ lại dư lượng hóa chất và/hoặc cơ học có thể được đưa vào hệ thống tuần hoàn của chế phẩm mạ. Điều này có lợi là giúp duy trì chất lượng của chế phẩm mạ theo sáng chế trong quá trình sử dụng. Nếu anot đồng hòa tan được sử dụng, việc lọc rất được khuyến khích vì phospho làm cho bùn anot hình thành có thể cản trở quá trình lắng phủ. Bằng cách sử dụng các anot trơ, chất lượng của dung dịch mạ có thể được duy trì với chi phí thấp hơn.

Dây chuyền mạ bằng tải ngang hoặc đứng có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế để lắng phủ lớp đồng hoặc hợp kim đồng lên ít nhất một bề mặt của nền.

Phương pháp theo sáng chế tùy ý bao gồm bước súc rửa, tốt hơn là với nước, và/hoặc bước làm khô, ví dụ, nền sau khi lắng phủ lớp đồng hoặc hợp kim đồng lên đó.

Tốt hơn là, độ dày của đồng hoặc hợp kim đồng được lắng phủ lên ít nhất một bề mặt của nền nằm trong khoảng từ 5 đến 100 μm , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7,5 đến 70 μm và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 40 μm .

Trong phương pháp theo sáng chế có thể bổ sung một hoặc nhiều thành phần như ít nhất một hợp chất benzothiazol, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin và ít nhất một dẫn xuất etandiamin. Thông thường, nhiều chế phẩm mạ của giải pháp kỹ thuật đã biết nhanh chóng làm mất tính năng của chúng mà một phần có thể được phục hồi bằng cách bổ sung các thành phần của chế phẩm mạ. Bất ngờ là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chế phẩm mạ theo sáng chế có thể được sử dụng trong một thời gian dài mà không yêu cầu bổ sung, ví dụ, các thành phần nêu trên. Nhờ đó, chế phẩm mạ theo sáng chế cần bảo trì ít hơn và needs less maintenance và ít bị hư hỏng hơn vì các thành phần riêng rẽ không phải được theo dõi chặt chẽ như giải pháp kỹ thuật đã biết.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được minh họa bằng cách dựa vào các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế. Các sản phẩm thương mại được sử dụng như được mô tả trong biểu dữ liệu kỹ thuật có sẵn vào ngày nộp đơn, trừ khi có quy định khác dưới đây. Tetronic® 304 (dẫn xuất etandiamin có công thức (ED) sau) là sản phẩm của BASF SE. Vật liệu nền trong tất cả các ví dụ đều là các tấm đồng thau có kích thước 100 mm x 75 mm.

Đo độ nhám:

Độ nhám (hoặc độ trơn nhẵn) của bề mặt bên ngoài được xác định bằng cách quét kính hiển vi lực nguyên tử (Digital Instruments, NanoScope equipped được trang bị PointProbe® từ Nanosensors với bán kính của đầu mũi

thấp hơn 7 nm), kích thước quét: 5 x 5 μm , quét theo kiểu phân nhánh. Giá trị S_A (độ nhám được lấy trung bình) thu được bằng các phép đo này và được cung cấp bằng các ví dụ tương ứng dưới đây. Để có thể so sánh tốt hơn giá trị độ nhám, vị trí giống hệt nhau được sử dụng cho các phép đo riêng rẽ. Các vị trí này tương ứng với 2 ASD và 4 ASD của một trong số các nền nêu trên khi được mạ trong tế bào Hull.

Đo hiệu quả làm đều màu:

Đối với các phép đo hiệu quả làm đều màu, nền được làm trầy xước bằng mặt nhám của vật liệu xốp làm sạch dùng trong gia đình bằng cách tác động lực giống hệt nhau lên tất cả các nền (trước khi xử lý chúng bằng chế phẩm mạ được mô tả dưới đây). Để so sánh các nền đã được mạ, chúng được so với nền đã được làm trầy xước giống hệt nhưng không được xử lý bằng chế phẩm mạ. Nền như vậy trong bản mô tả này được gọi là “nền nguyên bản bị trầy xước”. Trong các ví dụ dưới đây, sự khác biệt của nền nguyên bản bị trầy xước được so với nền được xử lý bằng chế phẩm mạ được mô tả dưới đây và được gọi là “hiệu quả làm đều màu”.

Ví dụ so sánh 1: Chế phẩm mạ không chứa hợp chất benzothiazol và không chứa dẫn xuất etandiamin

Chế phẩm mạ chứa các thành phần sau được tạo ra bằng cách hòa tan các thành phần sau trong nước:

$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	220,0 g/L
Axit sulfuric (96% mỗi khối lượng)	70,0 g/L
NaCl	160 mg/L
ion sắt	100 mg /L
β -naphthol-etoxylyat (M_w 600 g/mol)	200 mg/L
safranine polyme	3 mg/L
bis-(ω -sulfopropyl)-disulfua	30 mg/L

Chế phẩm mạ được sử dụng trong tế bào Hull để mạ lên nền với các thông số sau: dòng điện 2 A cho mỗi panen, nhiệt độ 25°C, thời gian: 10 phút, phun khí bằng cách sử dụng anot đồng hòa tan chứa phospho.

Độ nhám thu được là 80,8 nm (ở 2 ASD) tương ứng với hiệu quả làm đều màu là 16% so với nền nguyên bản bị trầy xước. Độ nhám S_A của nền nguyên bản bị trầy xước là 96,5 nm.

Ví dụ so sánh 2: Chế phẩm mạ không chứa dẫn xuất etandiamin

Chế phẩm mạ của Ví dụ so sánh 1 được sử dụng chứa thêm:

thioflavin T 6 mg/L

Các điều kiện mạ là giống hệt với các điều kiện mạ được mô tả trong Ví dụ so sánh 1.

Độ nhám thu được S_A là 70,0 nm (ở 2 ASD) tương ứng với hiệu quả làm đều màu là 27% so với nền nguyên bản bị trầy xước.

Ví dụ so sánh 3: Chế phẩm mạ không chứa hợp chất benzothiazol

Chế phẩm mạ của Ví dụ so sánh 1 được sử dụng mặc dù với sự thay thế β -naphthol-etoxyat (M_w 600 g/mol) bằng hợp chất sau:

Tetronic® 304 200 mg/L

Các điều kiện mạ là giống hệt với các điều kiện mạ được mô tả trong Ví dụ so sánh 1. Độ nhám thu được S_A là 67,5 nm (ở 2 ASD) tương ứng với hiệu quả làm đều màu là 30% so với nền nguyên bản bị trầy xước.

Ví dụ theo sáng chế 1:

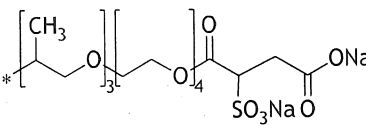
Chế phẩm mạ chứa các thành phần sau được tạo ra bằng cách hòa tan các thành phần sau trong nước:

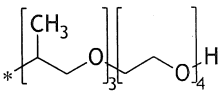
$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	220,0 g/L
Axit sulfuric (96% mỗi khối lượng)	70,0 g/L
NaCl	160 mg/L
Ion sắt	100 mg /L
Safranine polyme	3 mg/L
bis-(ω -sulfofopropyl)-disulfua	30 mg/L
Tetronic® 304	200 mg/L
thioflavin T	6 mg/L

Các điều kiện mạ là giống hệt với các điều kiện mạ được mô tả trong Ví dụ so sánh 1. Độ nhám thu được S_A là 46,6 nm (ở 2 ASD) tương ứng với hiệu quả làm đều màu là 52% so với nền nguyên bản bị trầy xước. Lớp đồng tron nhẵn trên toàn bộ nền và có vẻ bề ngoài bóng như gương. Ngoài ra, chúng bám dính tốt với nền bên dưới và dễ uốn như được mô tả trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Ví dụ theo sáng chế 2: Phương án được ưu tiên

Chế phẩm mạ của Ví dụ theo sáng chế 1 được sử dụng nhưng thay vì Tetronic® 304, dẫn xuất etandiamin được sử dụng với cùng nồng độ như Tetronic® 304 trong Ví dụ theo sáng chế 1. Ít nhất một trong số R^{ED1} đến R^{ED4}

của dẫn xuất etandiamin là  . Phần còn lại của

R^{ED1} đến R^{ED4} là  . Các điều kiện mạ là giống hệt với các điều kiện mạ được mô tả trong Ví dụ so sánh 1.

Độ nhám thu được S_A là 40,7 nm (ở 2 ASD) tương ứng với hiệu quả làm đều màu là 58% so với nền nguyên bản bị trầy xước. Bằng cách sử dụng dẫn xuất etandiamin nêu trên (theo phương án được ưu tiên theo sáng chế), độ nhám có thể được giảm đáng kể (40%) so với Ví dụ so sánh 3.

Ví dụ so sánh 4: Chế phẩm mạ không chứa hợp chất benzothiazol

Chế phẩm mạ chứa các thành phần sau được tạo ra bằng cách hòa tan các thành phần sau trong nước:

$CuSO_4 \times 5 H_2O$	220,0 g/L
Axit sulfuric (96% mỗi khối lượng)	70,0 g/L
NaCl	160 mg/L
Ion sắt	100 mg /L
Safranine polyme	3 mg/L
bis-(ω -sulfopropyl)-disulfua	30 mg/L
Dẫn xuất etandiamin của Ví dụ theo sáng chế	2200 mg/L

Chế phẩm mạ được sử dụng trong tế bào Hull để mạ lên nền nguyên bản bị trầy xước với các thông số sau: dòng điện cho mỗi panen: 2 A, nhiệt độ: 25°C, thời gian: 10 phút, phun khí bằng cách sử dụng anot đồng hòa tan chứa phospho. Sau đó, độ nhám được đo và so với các ví dụ dưới đây. Giữa phép đánh giá chế phẩm mạ bằng cách mạ bằng các chế phẩm mạ có các thông số nêu trên lên nền đã được làm trầy xước, chế phẩm mạ được hóa già bằng cách cho tích điện xác định (xem, bảng) nhờ dung dịch.

Bảng 1: Ví dụ so sánh 4.

Cường độ dòng điện [A/dm ²]	Tuổi dung dịch mạ	Tăng độ nhám so với 1,3 Ah/L
2	1,3 Ah/L	giá trị tham chiếu
2	4,0 Ah/L	1%
2	5,3 Ah/L	73%
2	6,7 Ah/L	2% ¹
2	8,0 Ah/L	3%

4	1,3 Ah/L	0%
4	4,0 Ah/L	4%
4	5,3 Ah/L	43%
4	6,7 Ah/L	-12% ¹
4	8,0 Ah/L	34%

¹ sau khi bổ sung ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin.

Độ nhám của lớp đồng đã tăng Sử dụng chế phẩm mạ significantly. Thus, the hiệu quả làm đều màu wore off và also, các lớp mất độ bóng và độ sáng. Việc suy giảm đặc tính quan sát được là điều rất không mong muốn vì nó làm cho lớp lắng phủ dễ bị hư hỏng dẫn đến khả năng tạo ra phế liệu.

Ví dụ theo sáng chế 3:

Chế phẩm mạ chứa các thành phần sau được tạo ra bằng cách hòa tan các thành phần sau trong nước:

CuSO ₄ x 5 H ₂ O	220,0 g/L
Axit sulfuric (96% mỗi khối lượng)	70,0 g/L
NaCl	160 mg/L
Ion sắt	100 mg /L
Safranine polyme	3 mg/L
bis-(ω-sulfopropyl)-disulfua	30 mg/L
thioflavin T	2 mg/L

Dẫn xuất etandiamin của Ví dụ theo sáng chế 2 200 mg/L

Chế phẩm mạ được sử dụng trong tế bào Hull để mạ lên nền với các thông số sau: dòng điện cho mỗi panen: 2 A, nhiệt độ: 25°C, thời gian: 10 phút, phun khí bằng cách sử dụng anot đồng hòa tan chứa phospho. Sau đó, độ nhám được đo và so với các ví dụ dưới đây. Giữa phép đo đánh giá dung dịch mạ bằng cách mạ bằng dung dịch mạ với các thông số nêu trên lên nền nguyên bản bị trầy xước, chế phẩm mạ được hóa già by passing a defined charge (xem, table) through the composition.

Bảng 2: Ví dụ theo sáng chế 3.

Cường độ dòng điện [A/dm ²]	Tuổi dung dịch mạ	Tăng độ nhám sánh với 1,3 Ah/L
2	1,3 Ah/L	giá trị tham chiếu
2	4,0 Ah/L	8%
2	5,3 Ah/L	6%
2	6,7 Ah/L	-13% ¹
2	8,0 Ah/L	-8%

4	1,3 Ah/L	0%
4	4,0 Ah/L	30%
4	5,3 Ah/L	31%
4	6,7 Ah/L	1% ¹
4	8,0 Ah/L	-2%

¹ sau khi bổ sung ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin và ít nhất một hợp chất benzothiazol.

Mặc dù độ nhám ban đầu của Ví dụ theo sáng chế 3 (ở 1,3 Ah/L) thấp hơn so với độ nhám ban đầu của Ví dụ so sánh 4 (ở 1,3 Ah/L) xấp xỉ 12%, hiệu quả của độ nhám này giảm và do đó hiệu quả làm đều màu cải thiện được gia tăng tiếp khi sử dụng thời gian mạ dài hơn. Khi đạt 5,3 Ah/L, hiệu quả này là đặc biệt rõ ràng. Do đó, chế phẩm mạ theo sáng chế không chỉ cho phép cải thiện hiệu quả làm đều màu ban đầu mà còn cải thiện chế phẩm mạ trong quá trình sử dụng so với giải pháp kỹ thuật đã biết. Sau khi bổ sung các thành phần (ở 6,7 Ah/L) hiệu quả của độ nhám giảm và do đó hiệu quả làm đều màu được cải thiện trong Ví dụ theo sáng chế 3 là hiển nhiên một lần nữa khi sử dụng thời gian mạ dài hơn.

Các tác giả sáng chế còn phát hiện ra rằng độ nhám của lớp đồng thu được ở Ví dụ theo sáng chế 3 ở tuổi dung dịch mạ nhất định là thấp hơn so với độ nhám tương ứng từ Ví dụ so sánh 4. Điều này là đặc biệt trong trường hợp khi được đánh giá ở cường độ dòng điện cục bộ thấp, ví dụ, 2 A/dm².

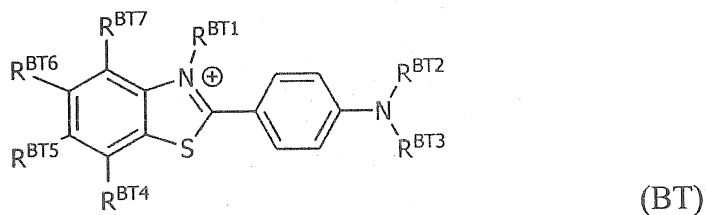
Các phương án khác theo sáng chế sẽ là hiển nhiên đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này khi xem xét bản mô tả này hoặc ứng dụng thực tế sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này. Dự định rằng bản mô tả và các ví dụ chỉ được xem là mẫu, với phạm vi thực của sáng chế được xác định chỉ bằng phần Yêu cầu bảo hộ sau.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm mạ để lắng phủ đồng điện phân, chứa ion đồng, ion halogen-ua và ít nhất một axit, khác biệt ở chỗ,

chế phẩm mạ này còn chứa:

(a) ít nhất một hợp chất benzothiazol có công thức (BT) sau:

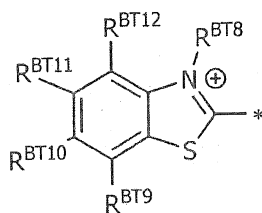


trong đó:

R^{BT1} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế và nhóm alkaryl được thế và không được thế;

R^{BT2} và R^{BT3} độc lập là các nhóm alkyl được thế và không được thế;

mỗi R^{BT4}, R^{BT5}, R^{BT6} và R^{BT7} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm oxyalkyl được thế và không được thế và

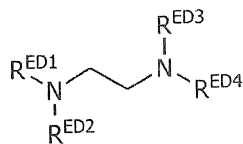


trong đó R^{BT8} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế và nhóm alkaryl được thế và không được thế;

mỗi R^{BT9}, R^{BT10}, R^{BT11} và R^{BT12} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm oxyalkyl được thế và không được thế và nhóm axit sulfonic;

(b) ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin; và

(c) ít nhất một dẫn xuất etandiamin có công thức (ED) sau:

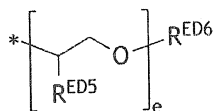


(ED)

trong đó:

R^{ED1} , R^{ED2} , R^{ED3} và R^{ED4} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nhóm oligo(oxyalkanediyl) được thế và không được thế; và nhóm poly(oxyalkanediyl) được thế và không được thế.

2. Chế phẩm mạ theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, R^{ED1} , R^{ED2} , R^{ED3} và R^{ED4} độc lập có công thức (ED-1):



(ED-1)

trong đó:

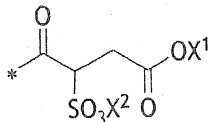
mỗi R^{ED5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl và nhóm aryl;

mỗi R^{ED6} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm C1-C8-alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế; và

mỗi e độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 25, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 12 và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 đến 9.

3. Chế phẩm mạ theo điểm 2, khác biệt ở chỗ, ít nhất một, tốt hơn là hai, tốt hơn nữa là ba, còn tốt hơn nữa là tất cả, R^{ED6} được chọn là nhóm axit C1-C8-alkylsulfonic.

4. Chế phẩm mạ theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, ít nhất một, tốt hơn là hai, tốt hơn nữa là ba, còn tốt hơn nữa là tất cả, R^{ED6} được chọn là:



trong đó mỗi X^1 và X^2 độc lập là hydro, nguyên tử kim loại hoặc gốc tạo ra cation khác bất kỳ.

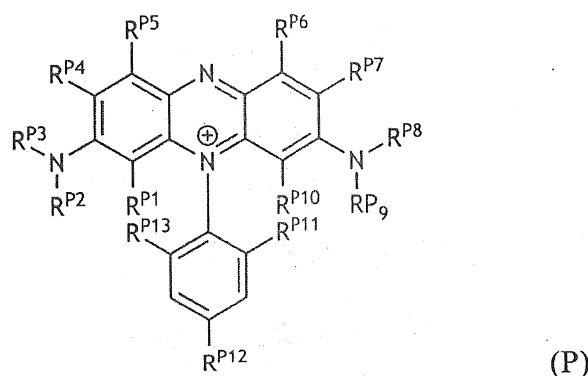
5. Chế phẩm mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, khác biệt ở chỗ, mỗi R^{ED5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm methyl.

6. Chế phẩm mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, ít nhất một dẫn xuất etandiamin có khối lượng phân tử trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 200 đến 6000 amu, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 4000 amu và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 600 đến 2500 amu.

7. Chế phẩm mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin là dạng monome, oligome hoặc polyme.

8. Chế phẩm mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm thuốc nhuộm eurhodine, thuốc nhuộm safranin bazơ, thuốc nhuộm safranin axit, thuốc nhuộm indulin, thuốc nhuộm nigrozin và thuốc nhuộm đen anilin.

9. Chế phẩm mạ theo điểm 8, khác biệt ở chỗ, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm thuốc nhuộm safranin bazơ monome, oligome hoặc polyme, trong đó thuốc nhuộm safranin bazơ monome có công thức (P):

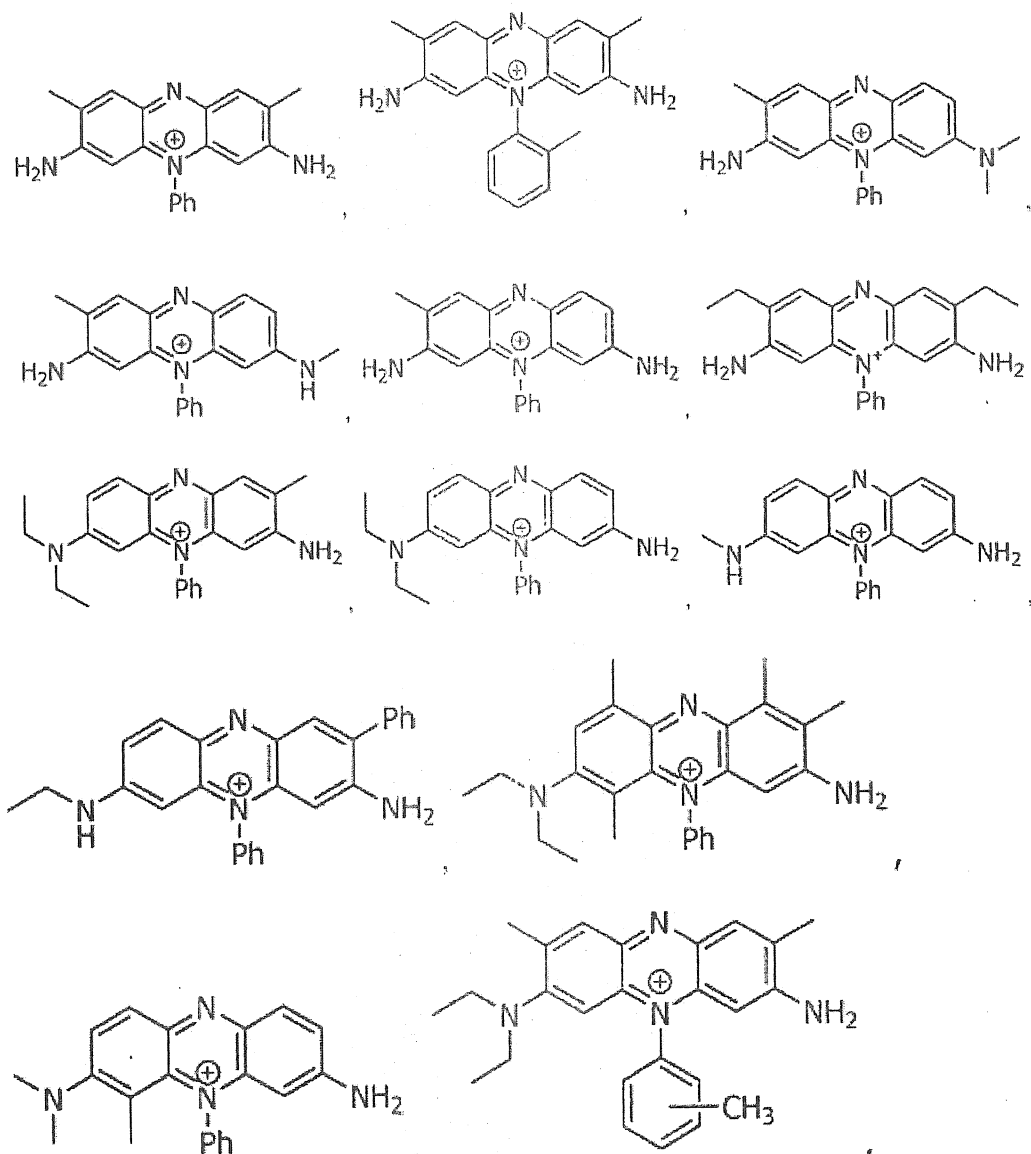


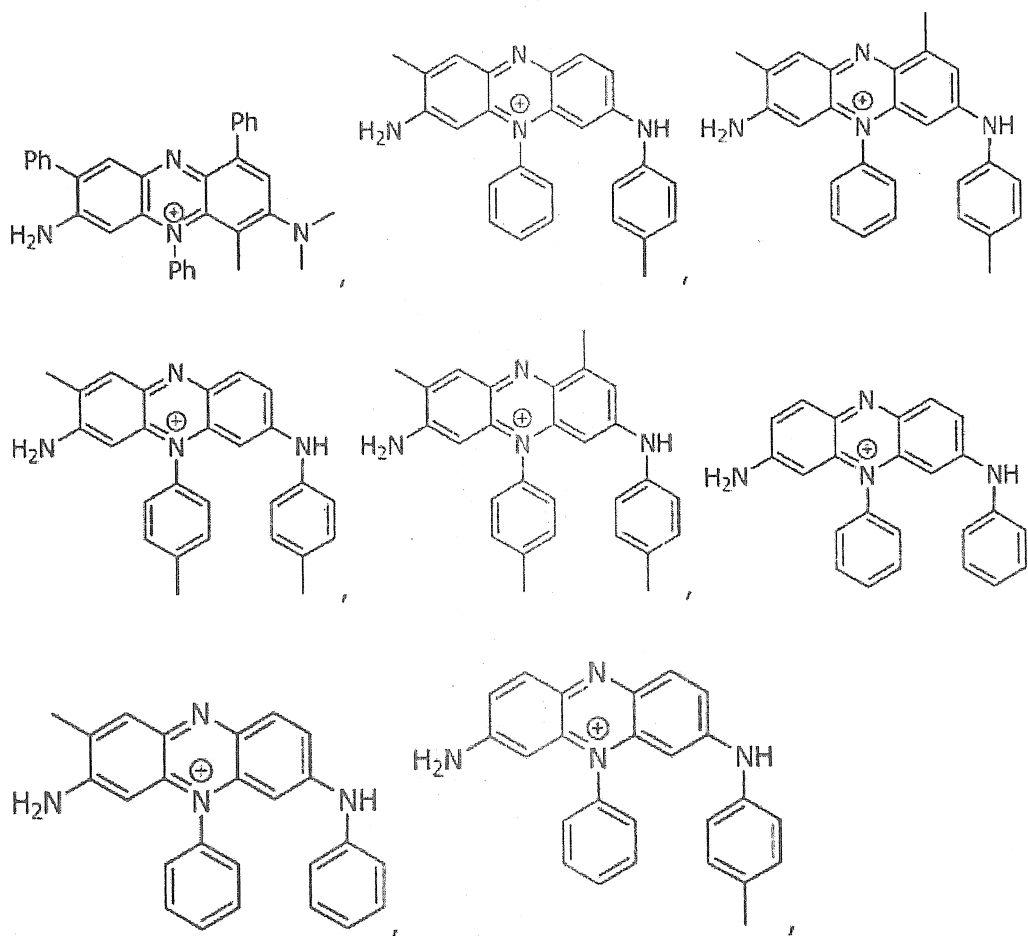
trong đó:

R^{P1} , R^{P4} , R^{P5} , R^{P6} , R^{P7} and R^{P10} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế và nhóm alkaryl được thế và không được thế;

R^{P2} , R^{P3} , R^{P8} và R^{P9} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl được thế và không được thế, nhóm aryl được thế và không được thế và nhóm alkaryl được thế và không được thế; và R^{P11} , R^{P12} và R^{P13} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro và nhóm alkyl được thế và không được thế; và oligome và polyme thu được từ thuốc nhuộm safranin bazơ monome nêu trên.

10. Chế phẩm mạ theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, ít nhất một thuốc nhuộm phenanzin được chọn từ nhóm bao gồm:

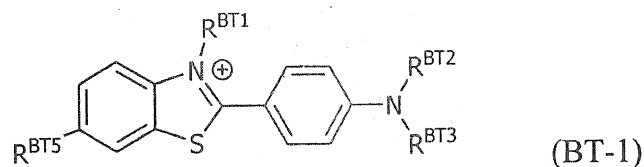




oligome và polyme thu được từ đó và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên.

11. Chế phẩm mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit sulfuric, axit sulfuric hữu cơ, axit floboric, axit phosphoric và hỗn hợp của các hợp chất nêu trên; tốt hơn là ít nhất một axit là axit sulfuric hoặc hỗn hợp bao gồm axit sulfuric.

12. Chế phẩm mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, ít nhất một hợp chất benzothiazol có công thức (BT-1):

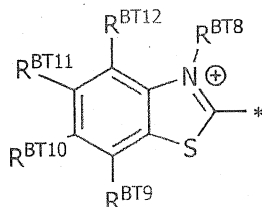


trong đó:

R^{BT1} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm C1-C3-alkyl được thế và không được thế;

R^{BT2} và R^{BT3} độc lập được chọn từ nhóm methyl và nhóm ethyl;

R^{BT5} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm methyl, nhóm ethyl, nhóm metoxy, nhóm etoxy và



trong đó R^{BT8} được chọn từ nhóm bao gồm nhóm methyl và nhóm ethyl và mỗi R^{BT9} , R^{BT10} , R^{BT11} và R^{BT12} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm methyl, nhóm ethyl và nhóm axit sulfonic.

13. Chế phẩm mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, chế phẩm mạ này chứa ít nhất chất làm sáng, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit 3-(benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonic, axit 3-mercaptopropan-1-sulfonic, axit etylendithiodipropylsulfonic, bis-(p-sulfophenyl)-disulfua, bis-(ω -sulfobutyl)-disulfua, bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfopropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfopropyl)-sulfua, methyl-(ω -sulfopropyl)-disulfua, methyl-(ω -sulfopropyl)-trisulfua, O-etyl-dithiocarbonic-axit-S-(ω -sulfopropyl)-este, thioglycol-axit, thiophosphoric axit-O-etyl-bis-(ω -sulfopropyl)-este, axit 3-N,N-dimetylaminodithiocarbamoyl-1-propanesulfonic, 3,3'-thiobis(axit 1-propanesulfonic), thiophosphoric-axit-tris-(ω -sulfopropyl)-este và các muối tương ứng của chúng.

14. Phương pháp lắng phủ điện phân lớp đồng hoặc hợp kim đồng lên ít nhất một bề mặt của nền bao gồm các bước sau:

- i) cung cấp nền;
- ii) cho nền này tiếp xúc với chế phẩm mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13; và
- iii) tác dụng một dòng điện giữa nền và ít nhất một anot; và nhờ đó lắng phủ lớp này lên ít nhất một bề mặt của nền này.