



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0612981-1 A2**

(22) Data de Depósito: 20/06/2006  
(43) Data da Publicação: 14/12/2010  
(RPI 2084)



(51) *Int.Cl.:*  
C25D 3/56

(54) Título: **COMPOSIÇÃO AQUOSA DE GALVANIZAÇÃO COM LIGA DE ZINCO-NÍQUEL E MÉTODO PARA A DEPOSIÇÃO DE UMA LIGA DE ZINCO-NÍQUEL SOBRE UM SUBSTRATO**

(30) Prioridade Unionista: 20/06/2005 US 60/692,204

(73) Titular(es): PAVCO, INC.

(72) Inventor(es): BRADLEY J. PROPER, GREGORY E. STORER, LEONARD L. DIADDARIO, JR.

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006023955 de 20/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/002070 de 04/01/2007

(57) Resumo: Patente de Invenção: COMPOSIÇÃO AQUOSA DE GALVANIZAÇÃO COM LIGA DE ZINCO-NÍQUEL E MÉTODO PARA A DEPOSIÇÃO DE UMA LIGA DE ZINCO-NÍQUEL SOBRE UM SUBSTRATO. A invenção apresenta uma composição aquosa de galvanização com liga de zinco-níquel particularmente útil em um método de galvanização para a deposição de uma camada de liga de zinco-níquel sobre um substrato, em que a camada depositada exibe uma concentração de níquel uniforme e boa estética em uma ampla gama de densidades de corrente. A composição de galvanização compreende uma composição de eletrólito e uma composição orgânica. Em uma modalidade, a composição de eletrólito compreende uma fonte de íons de zinco, uma fonte de íons níquel, um agente de tamponamento de pH e pelo menos um sal adicional, e a composição orgânica compreende um um abrillantador de níquel da Classe 1, um abrillantador de níquel da Classe II, um ácido carboxílico aromático, um composto de aldeído ou cetona, e um tensoativo não-iônico ou aniônico. A composição de galvanização é particularmente livre de quelantes e agentes produtos de amônio livre.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO AQUOSA DE GALVANIZAÇÃO COM LIGA DE ZINCO-NÍQUEL E MÉTODO PARA A DEPOSIÇÃO DE UMA LIGA DE ZINCO-NÍQUEL SOBRE UM SUBSTRATO**".

5 A presente invenção refere-se a composições de galvanização e, mais particularmente, a composições utilizáveis para a galvanização com ligas de zinco-níquel. A invenção refere-se especificamente a uma composição de galvanização compreendendo uma composição de eletrólito e uma  
10 composição orgânica, em que a composição de galvanização é particularmente benéfica para a deposição de ligas de zinco-níquel com uma concentração de níquel consistente em uma ampla faixa de densidades de corrente.

ANTECEDENTES

A eletrodeposição de zinco e níquel metálicos sobre um substrato, particularmente um substrato metálico, e, muito particularmente, um  
15 substrato ferroso, é uma prática comum para conferir propriedades protetoras e decorativas ao substrato. Por exemplo, artigos ferrosos freqüentemente são galvanizados com zinco ou níquel para conferir resistência à corrosão ao substrato. Como a necessidade de uma melhor proteção contra corrosão aumenta com o tempo, o interesse em ligas de zinco-níquel também aumentou, particularmente porque se demonstrou que revestimentos de liga de zinco-níquel galvanizados conferem uma maior proteção contra corrosão em  
20 comparação com revestimentos galvanizados compostos apenas por zinco.

Os banhos de galvanização usados na galvanização com liga de zinco-níquel em geral podem ser divididos em duas categorias separadas:  
25 banhos de eletrólitos alcalinos e banhos de eletrólitos ácidos. Sabe-se, até agora, que ambos os tipos de banho sofrem de múltiplas desvantagens.

Quando se usa um banho de galvanização com liga de zinco-níquel alcalino, um problema comum encontrado é a manutenção de um nível funcional de íons metálicos no banho. Para superar esse problema, banhos de galvanização com liga de zinco-níquel alcalinos em geral requerem  
30 o uso de agentes quelantes fortes para solubilizar os íons metálicos e mantê-los em solução. Um quelante é geralmente reconhecido na técnica como um composto, freqüentemente um composto orgânico, capaz de formar duas

ou mais ligações de coordenação com um íon metálico central. Quelantes podem ser capazes de coordenar metais em geral ou podem ser mais específicos para metais de certas valências (por exemplo, quelantes de cátions divalentes). Exemplos de agentes quelantes comuns incluem: sais de ácidos hidroxicarboxílicos, como citratos, tartaratos, gluconatos e glicolatos; amino álcoois, como monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina; poliaminas, como etilenodiamina; sais de ácidos amino carboxílicos, como tetraacetatos e nitriloacetatos de etilenodiamina; poliidroxiálcoois, como sorbitol; e tiouréias.

10 O uso de quelantes apresenta a desvantagem de a eficiência de galvanização e a taxa de galvanização poderem ser ambas reduzidas como resultado da formação de complexos de íons metálicos causada pelo quelante. Além disso, a presença dos complexos de íons metálicos com os quelantes torna o processo de galvanização ambientalmente desfavorável, pois  
15 a remoção dos íons metálicos em complexo de correntes de águas servidas é difícil e cara. Portanto, em geral se prefere evitar quelantes.

Banhos de galvanização com liga de zinco-níquel ácidos também apresentam problemas de tratamento de águas servidas. A alta concentração de íons de amônio comumente encontrada em composição de galvanização com liga de zinco-níquel ácidos tende a tornar a remoção de íons metálicos mais difícil e, portanto, mais cara. Além disso, limites de descarga ambiental podem ser aplicáveis a soluções incluindo íons de amônio.

Além de questões de tratamento de refugos, as propriedades físicas inerentes de revestimentos aplicados por galvanização com ligação  
25 de zinco-níquel ácida também se mostraram problemáticas por várias razões. Os depósitos de liga de zinco-níquel podem não ter ductilidade, podem ser quebradiços e podem estar altamente tensionados. Cada uma desses pode fazer com que a camada de liga de zinco-níquel descame e se solte do substrato, particularmente em regiões de alta densidade de corrente.

30 Outra limitação observada com os sistemas de galvanização com liga de zinco-níquel anteriores é a falta de uniformidade da composição de liga nas camadas de deposição aplicadas com esses sistemas. A concen-

tração de níquel na liga de zinco-níquel tende a aumentar, freqüentemente de maneira significativa, quando a densidade de corrente do artigo galvanizado é diminuída. Isso pode levar a desvantagens relacionadas ao desempenho do revestimento, assim como à estética do revestimento.

5 As desvantagens acima descritas podem ser superadas de acordo com certas modalidades da presente invenção, que apresenta uma composição de galvanização com liga de zinco-níquel ácida aquosa, assim como um método de preparação de revestimentos de liga de zinco-níquel.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

10 A presente invenção apresenta uma composição de galvanização com liga de zinco-níquel aquosa. A composição é particularmente útil para a deposição de uma camada de uma liga de zinco-níquel sobre um substrato, em que a camada de liga de zinco-níquel tem uma concentração de níquel média que esteja dentro de uma faixa desejada, quando a camada  
15 de zinco-níquel é aplicada usando-se uma ampla faixa de densidades de corrente. Além de uma concentração de níquel média consistente, a camada de liga de zinco-níquel depositada de acordo com certas modalidades da invenção é brilhante, brilhante e dútil. Além disso, essas propriedades, assim como outras propriedades em geral desejáveis em um revestimento galvanizado são conseguidas quando a deposição é realizada usando-se uma ampla  
20 faixa de densidades de corrente.

Em um aspecto, a invenção refere-se a uma composição de galvanização com liga de zinco-níquel ácida aquosa compreendendo uma composição de eletrólito e uma composição orgânica. Em uma modalidade particular da invenção, a composição de eletrólito compreende uma fonte de íons  
25 de zinco, uma fonte de íons de níquel, um agente de tamponamento de pH, e pelo menos um sal inorgânico adicional. A composição orgânica, de acordo com esta modalidade da invenção, compreende um abrillantador de níquel (de preferência um abrillantador de níquel da Classe I e um abrillantador de níquel da Classe II), um ácido carboxílico aromático, um composto de aldeído ou cetona (de preferência um composto de aldeído ou cetona aromático), e um tensoativo (de preferência selecionados de tensoativos não-  
30

iônicos e tensoativos aniônicos). Em uma modalidade preferida, a composição de galvanização com liga de zinco-níquel é livre de agentes quelantes e também é livre de agentes produtores de íons de amônio em solução.

5 Em uma modalidade particular, a parte de composição de eletrólito da composição de galvanização compreende cloreto de zinco, cloreto de níquel hexaidratado, cloreto de potássio, ácido bórico e acetato de sódio. A composição de galvanização é particularmente útil pelo fato de a composição de eletrólito poder ser padronizada para exigências específicas, e de a  
10 composição orgânica poder ser variada para conferir propriedades desejadas.

De acordo com outro aspecto, a invenção apresenta um método para a deposição de uma liga de zinco-níquel sobre um substrato. Em uma modalidade, o método compreende a imersão do substrato em uma composição de galvanização aquosa e aplicação de uma corrente elétrica ao substrato mergulhado durante um tempo suficiente para depositar uma camada  
15 de uma liga de zinco-níquel sobre o substrato. Em uma modalidade preferida, a composição de galvanização aquosa compreende uma composição de eletrólito compreendendo uma fonte de íons de zinco, uma fonte de íons de níquel, um agente de tamponamento de pH e pelo menos um sal inorgânico  
20 adicional, e a composição orgânica compreende um abrillantador de níquel da Classe I, um abrillantador de níquel da Classe II, um ácido carboxílico aromático, um composto de aldeído ou cetona e um tensoativo não-iônico ou aniônico.

O método da invenção é particularmente benéfico pelo fato de  
25 proporcionar a capacidade de depositar uma camada de liga de zinco-níquel com uma concentração de níquel média que seja consistente quando a camada de zinco-níquel é depositada usando-se densidades de corrente que variem em uma ampla faixa. Em uma modalidade específica, a concentração de níquel média da camada de liga de zinco-níquel está na faixa de cerca de  
30 6% a cerca de 15%, com base no peso global da camada de zinco-níquel. De preferência, a concentração de níquel média está dentro dessa faixa quando a camada de deposição é aplicada usando-se uma densidade de

corrente que esteja entre cerca de 5,4 A/m<sup>2</sup> (0,5 ASF) a cerca de 1.292 A/m<sup>2</sup> (120 ASF).

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 A presente invenção será agora descrita mais detalhadamente a seguir, com referência a modalidades específicas da invenção. De fato, a invenção pode ser incorporada de muitas formas diferentes e não deve ser tomada como limitada às modalidades aqui expostas; ao invés, essas modalidades são apresentadas para que esta exposição satisfaça às exigências legais aplicáveis. Conforme usado neste relatório, e nas reivindicações anexas, as formas singulares "um", "uma", "o" e "a" incluem seus plurais, a me-  
10 nos que o contexto determine claramente de outra forma.

A presente invenção apresenta uma composição de galvanização utilizável em um método de galvanização para a deposição de uma camada de liga de zinco-níquel sobre um substrato. A composição de galvanização da presente invenção é particularmente útil pelo fato de que é alta-  
15 mente versátil. Por exemplo, a composição de galvanização pode ser variada para conferir características físicas e químicas, incluindo proteção contra corrosão, ao substrato subjacente e uma estética agradável. A composição de galvanização também é versátil pelo fato de que excelentes camadas de deposição com propriedades favoráveis podem ser conseguidas com uma  
20 única composição, usando, ao mesmo tempo, uma ampla faixa de densidades de corrente de galvanização durante a deposição da camada. Em particular, é possível depositar uma camada de liga de zinco-níquel com uma concentração de níquel média preferida, mesmo quando a camada é depositada usando uma ampla faixa de densidades de corrente. Também é possí-  
25 vel, de acordo com certas modalidades da invenção, depositar uma camada de liga de zinco-níquel que seja brilhante, brilhante e exiba alta ductilidade.

Várias modalidades da invenção são descritas em termos de serem "substancialmente livres" de certos compostos, elementos, íons ou  
30 outros componentes similares. Portanto, conforme usado na descrição da invenção, "substancialmente livre" deve significar que o composto, elemento, íon ou outro componente similar está presente, no máximo, em apenas

quantidades residuais (isto é, uma concentração tão diminuta que a presença do composto, elemento, íon ou outro componente similar não tenha nenhum efeito adverso sobre as propriedades desejadas do revestimento). De preferência, "substancialmente livre" indica que o composto, elemento, íon ou outro componente similar especificado está completamente ausente ou não está presente em nenhuma quantidade mensurável por técnicas geralmente usadas na técnica.

A composição de galvanização da invenção se distingue particularmente de outros sistemas ácidos aquosos pelo fato de que a composição é substancialmente livre de quelantes e também é substancialmente livre de agentes produtores de íons de amônio livres em solução aquosa. Conforme acima indicado, os sistemas de galvanização anteriormente conhecidos na indústria são afligidos pelo uso de quelantes, que mantêm íons metálicos complexos em solução. Muitos desses sistemas também incluem amônia ou compostos produtos de íons de amônio, o que também é indesejável. A presença desses agentes leva a exigências de tratamento sérias e caras. De acordo com a composição única aqui descrita, é possível fornecer uma composição de galvanização que seja substancialmente livre de quelantes e íons de amônio, assim como dos problemas associados a eles. A composição de galvanização da invenção é substancialmente livre de quelantes e agentes capazes de produzir íons de amônio livres em solução aquosa. Portanto, a composição contém, no máximo, apenas quantidades residuais de quelantes ou íons de amônio, em uma concentração tão diminuta que a presença de quelantes ou íons de amônio não tenha nenhum efeito sobre a galvanização e não tenha nenhum impacto adverso sobre a saúde ou ambiente. Mais preferivelmente, a composição de galvanização não contém quelantes ou íons de amônio.

A composição de galvanização da invenção compreende uma composição de eletrólito e uma composição orgânica. Portanto, é possível preparar inúmeras composições de galvanização utilizáveis para a deposição de uma camada de liga de zinco-níquel com propriedades especificamente definidas. Isso pode ser conseguido variando-se uma das ou ambas

as composições de eletrólito e orgânica. Por exemplo, de acordo com uma modalidade da invenção, prepara-se uma composição de eletrólito básica (ou padrão), e a composição de galvanização global é variada por alteração seletiva apenas dos componentes da composição orgânica.

5 Os vários componentes da composição de eletrólito e da composição orgânica são descritos mais completamente abaixo, tanto em termos de tipos, classes e exemplos específicos dos componentes da composição, quanto de quantidades e concentrações dos componentes. As concentrações apresentadas para os componentes individuais da composição de eletrólito e da composição orgânica são apresentadas com base no volume global da composição de galvanização da invenção. Portanto, embora se apresentem concentrações para cada componente individualmente, as faixas de concentrações apresentadas não devem ser vistas como limitadas à composição de eletrólito especificamente ou à composição orgânica especificamente. Ao invés, as concentrações apresentadas referem-se à composição de galvanização global, incluindo os componentes da composição de eletrólito e os componentes da composição orgânica.

As concentrações aqui apresentadas referem-se às concentrações da composição global no momento de uso. Conforme adicionalmente descrito aqui, a composição de eletrólito ou a composição orgânica pode ser apresentada em uma forma em que a concentração de um ou mais componentes esteja fora das faixas aqui apresentadas para os componentes individuais da composição de galvanização. A capacidade de fornecer os vários componentes da composição da invenção em concentrações diferentes das aqui apresentadas não deve ser vista, entretanto, como diferindo da invenção reivindicada. Ao invés, as concentrações aqui apresentadas descrevem as concentrações dos vários componentes no momento de uso da composição de galvanização, e qualquer composição preparada ou apresentada de modo que as concentrações dos vários componentes estejam dentro das faixas aqui apresentadas no momento de uso da composição de galvanização estaria englobada pela presente invenção.

A composição de eletrólito compreende uma fonte de íons de

zincos e uma fonte de íons de níquel. Conforme aqui usado, o termo fonte de íons de zinco significa qualquer material capaz de fornecer cátions de zinco livres quando em uma solução aquosa. Da mesma forma, o termo fonte de íons de níquel significa qualquer material capaz de fornecer cátions níquel livres quando em solução. A fonte de íons de zinco e a fonte de íons de níquel incluem, de preferência, sais dos metais; entretanto, a fonte de íons de zinco e a fonte de íons de níquel não se limitam a esses sais. Ao invés, as fontes podem ser qualquer material que forneça pelo menos alguns íons de zinco e íons de níquel livres, como zinco elementar e níquel elementar. As fontes de zinco e níquel também podem incluir outras ligas metálicas, compostos contendo zinco ou níquel e similares.

Em uma modalidade preferida, os íons de zinco e os íons de níquel são fornecidos na forma de sais solúveis de zinco e níquel. Particularmente, a fonte de íons de zinco e a fonte de íons de níquel podem ser sais inorgânicos dos metais. Esses sais inorgânicos incluem, por exemplo, haleto e também incluem sais contendo carbono, nitrogênio ou enxofre, como carbonatos, nitratos e sulfatos, assim como seus hidratos. Em uma modalidade particular, a fonte de íons de zinco é selecionada do grupo que consiste em cloreto de zinco, sulfato de zinco, acetato de zinco, carbonato de zinco e sulfamato de zinco. Em outra modalidade particular, a fonte de íons de níquel é selecionada do grupo que consiste em cloreto de níquel, sulfato de níquel, acetato de níquel, carbonato de níquel e sulfamato de níquel. Em uma modalidade particularmente preferida, a fonte de íons de zinco e a fonte de íons de níquel são selecionadas dos sais cloreto e sulfato de zinco e níquel.

A fonte de íons de zinco e a fonte de íons de níquel devem estar cada uma presente em uma quantidade utilizável para atingir e manter uma concentração funcional de íons de zinco e íons de níquel (isto é, uma concentração suficiente para deposição de uma camada de liga de zinco-níquel sobre um substrato durante a galvanização). De preferência, a composição de eletrólito inclui íons de zinco em uma quantidade de cerca de 15 g/L a cerca de 120 g/L, com base no volume global da composição de galvaniza-

ção da invenção. Em modalidades adicionais, os íons de zinco estão presentes em uma quantidade de cerca de 25 g/L a cerca de 100 g/L, de cerca de 30 g/L a cerca de 80 g/L, ou de cerca de 40 g/L a cerca de 60 g/L.

5 Para atingir e manter uma concentração funcional de íons de níquel na composição de eletrólito, é preferível que os íons de níquel estejam presentes em uma quantidade de cerca de 10 g/L a cerca de 100 g/L, com base no volume global da composição de galvanização. Em modalidades adicionais, os íons de níquel estão presentes em uma quantidade de cerca de 15 g/L a cerca de 80 g/L, de cerca de 20 g/L a cerca de 60 g/L, ou  
10 de cerca de 30 g/L a cerca de 40 g/L.

A composição de eletrólito de acordo com a invenção também compreende um agente de tamponamento de pH. Qualquer agente de tamponamento de pH comumente reconhecido como utilizável em composições de galvanização, particularmente composições de galvanização com zinco e  
15 níquel, pode ser usado de acordo com a invenção. Por exemplo, ácidos carboxílicos e boratos são particularmente úteis. O agente de tamponamento de pH usado na invenção está limitado apenas pelo fato de que não deve ser capaz de agir também como um agente de formação de complexo (isto é, um quelante), e de que não deve ser capaz de fornecer íons de amônio livres em solução aquosa. Em uma modalidade preferida, o agente de tamponamento de pH inclui ácido bórico. Em outra modalidade preferida, o agente de tamponamento de pH inclui acetato de sódio. Além disso, exemplos não limitativos de tampões não formadores de complexo utilizáveis de acordo  
20 com a presente invenção incluem ácido fosfórico, diidrogênio fosfato de sódio ou potássio, benzoatos e hidroxibenzoatos.  
25

Em uma modalidade da invenção, apresentam-se múltiplos agentes de tampão. A inclusão de múltiplos agentes de tampão pode ser particularmente útil, particularmente em um sistema complexo, para a manutenção de um pH específico. De preferência, a composição de eletrólito da invenção tem um pH que indica uma composição que seja pelo menos levemente ácida. A composição de eletrólito tem, de preferência, um pH que seja  
30 menor que cerca de 7. Em certas modalidades, a composição de eletrólito

tem um pH de cerca de 2 a cerca de 7, de cerca de 4 a cerca de 6,5 ou de cerca de 5 a cerca de 6.

Para manter um pH desejado, é preferível que o agente de tamponamento usado na composição de eletrólito seja particularmente adequado para resistir a deslocamento no pH fora das faixas preferidas acima descritas. Portanto, é preferível que o agente de tamponamento usado na composição de eletrólito tenha um valor de pKa de cerca de 4 a cerca de 6,5. Em modalidades adicionais, o agente de tamponamento tem um pKa de cerca de 4,5 a cerca de 6 ou um pKa de cerca de 5 a cerca de 6.

A quantidade de agente de tamponamento incluída na composição de eletrólito pode variar dependendo do pH desejado da composição, do valor de pKa conhecido do agente de tamponamento e de outros parâmetros do processo de galvanização, conforme seria reconhecido por aqueles versados na técnica. Em uma modalidade particular da invenção, ácido bórico e acetato de sódio são incluídos na composição de eletrólito como agentes de tamponamento de pH. De acordo com uma modalidade, o ácido bórico é fornecido em uma concentração de cerca de 20 g/L a cerca de 50 g/L, de cerca de 25 g/L a cerca de 45 g/L, ou de cerca de 30 g/L a cerca de 40 g/L, com base no volume global da composição de galvanização. Ainda de acordo com uma modalidade, o acetato de sódio é fornecido em uma concentração de cerca de 20 g/L a cerca de 60 g/L, de cerca de 25 g/L a cerca de 55 g/L, ou de cerca de 30 g/L a cerca de 50 g/L.

De acordo com outra modalidade particular da invenção, a composição de eletrólito também compreende pelo menos um sal inorgânico adicional. Conforme acima indicado, a fonte de íons de zinco e a fonte de íons de níquel podem incluir sais inorgânicos. De preferência, pelo menos um sal inorgânico adicional é incluído além de quaisquer sais inorgânicos incluídos como fonte de íons de zinco ou fonte de íons de níquel. Essa linguagem referente a pelo menos um sal inorgânico adicional pretende apenas distinguir o sal inorgânico adicional do sal de zinco ou sal de níquel possivelmente usado como fonte de íons de zinco ou níquel e não pretende limitar as fontes de íons de zinco e níquel a sais inorgânicos.

Os sais inorgânicos adicionais são particularmente incluídos na composição de eletrólito com a função de aumentar a condutividade da composição de galvanização global. Qualquer sal inorgânico comumente reconhecido como utilizável para aumentar a condutividade em uma solução de galvanização pode ser usado de acordo com a invenção. De preferência, os sais inorgânicos adicionais são compatíveis com outros componentes de sal da composição de eletrólito. Por exemplo, em uma modalidade da invenção, a fonte de íons de zinco é cloreto de zinco, e a fonte de íons de níquel é cloreto de níquel hexaidratado. Nessa modalidade da invenção, é útil que o sal inorgânico adicional fornecido para aumentar a condutividade da composição inclua um sal de cloreto, como cloreto de sódio ou cloreto de potássio. Sais inorgânicos adicionais particularmente úteis incluem sulfato de sódio, sulfato de potássio, acetato de sódio, ácido metanossulfônico e ácido sulfâmico.

A quantidade de sais inorgânicos adicionais adicionada à composição de eletrólito para aumentar a condutividade da composição pode variar dependendo da fonte de íons de zinco e da fonte de íons de níquel usadas na composição e também pode ser afetada por parâmetros adicionais do processo de galvanização. Em uma modalidade, o sal inorgânico adicional é fornecido a uma concentração de cerca de 50 g/L a cerca de 500 g/L, com base no volume global da composição de galvanização. Em modalidades adicionais, o sal inorgânico adicional é fornecido a uma concentração de cerca de 75 g/L a cerca de 450 g/L, de cerca de 100 g/L a cerca de 400 g/L, de cerca de 125 g/L a cerca de 375 g/L, ou de cerca de 150 g/L a cerca de 350 g/L.

A composição de galvanização da invenção também compreende uma composição orgânica. A composição da invenção é particularmente útil pelo fato de que pode variar amplamente para conferir propriedades benéficas específicas ao revestimento depositado sobre o substrato usando-se a composição. Particularmente, pode-se preparar uma única composição de eletrólito, por exemplo, como uma solução de estoque, e a composição orgânica adicionada à composição de eletrólito pode ter uma composição vari-

ável.

Múltiplos tipos diferentes de compostos orgânicos podem ser usados na composição orgânica. Por exemplo, a composição orgânica pode incluir compostos comumente usados em sistemas de galvanização com zinco, como ácidos carboxílicos aromáticos, tensoativos aniônicos, tensoativos não-iônicos, hidrótropos e compostos de carbonila, como cetonas e aldeídos. A composição orgânica também pode incluir compostos comumente usados em sistemas de galvanização com níquel, particularmente compostos conhecidos geralmente como abrillantadores.

10 Geralmente, a composição orgânica da invenção pode incluir compostos comumente classificados no campo de galvanização de acordo com uma função específica apresentada pelos compostos. Por exemplo, a composição orgânica pode incluir compostos classificados como abrillantadores de níquel da Classe I, abrillantadores de níquel da Classe II, abrillantadores de topo, abrillantadores auxiliares, veículos, agentes de utilidade, 15 agentes de nivelamento, refinadores de grão, anticorrosivos, endurecedores e outras classes de aditivos reconhecíveis como utilizáveis por aqueles versados na técnica. Esses aditivos são descritos e exemplificados em vários textos. Veja, por exemplo, F. A. Lowenheim, *Modern Electroplating* (1974), 20 3ª ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons, Inc., e J. K. Dennis e T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating* (1972), Londres, Butterworths & Co., ambos aqui incorporados por referência.

De acordo com uma modalidade particular da invenção, a composição orgânica compreende um abrillantador de níquel da Classe I, um 25 abrillantador de níquel da Classe II, um ácido carboxílico aromático, um composto de aldeído ou cetona e um tensoativo selecionado de tensoativos não-iônicos e aniônicos.

Os abrillantadores de níquel da classe I são tipicamente entendidos como compostos orgânicos aromáticos ou insaturados que incluem enxofre, como ácidos sulfúricos, ácidos sulfônicos, sulfonamidas, sulfimidas 30 e seus sais. Quaisquer compostos geralmente entendidos como sendo abrillantadores de níquel da Classe I podem ser usados na composição orgâni-

ca da invenção. Em particular, esses brilhantadores podem incluir alquil naftalenos, ácidos benzeno sulfônicos, ácidos benzeno dissulfônicos, ácidos benzeno trissulfônicos, ácidos naftaleno dissulfônicos, ácidos naftaleno trissulfônicos, benzeno sulfonamidas, naftaleno sulfonamidas, benzeno sulfonimidias, naftaleno sulfonimidias, vinil sulfonamidas, alil sulfonamidas, seus sais e suas combinações.

Abrilhantadores de níquel da Classe I, conforme usados de acordo com a invenção, podem ser incorporados na composição orgânica isoladamente ou em combinações adequadas. Geralmente, compostos identificados como brilhantadores de níquel da Classe I são utilizáveis para proporcionar as seguintes funções:

- fornecer depósitos semilustrosos ou produzir refino de grão;
- agir como agentes de ductilidade, particularmente quando usados em combinação com outros tipos de compostos orgânicos, como brilhantadores da Classe II;
- controlar a tensão interna de depósitos, em geral tornando a tensão desejavelmente compressiva;
- introduzir um teor de enxofre controlado na camada galvanizada para afetar de maneira desejável a reatividade química, conferindo, dessa forma, uma ação anticorrosiva aumentada; e
- minimizar a formação de furos.

Exemplos específicos, não limitativos, de brilhantadores de níquel da Classe I utilizáveis na composição orgânica da invenção incluem: sacarina (e seus sais, como sacarina sódica); bis-benzenossulfonilimida; carboxietil isotiurônio betaína; 2-tioidantoína; ácido 1,3,6-naftaleno trissulfônico de trissódio; ácido 1,3,7-naftaleno trissulfônico de trissódio; ácido benzeno sulfínico; estireno sulfonato de sódio; ácido p-tolueno sulfínico; ácido p-tolueno sulfônico; ditolilsulfimida; sal sódico de di-o-tolil dissulfimida; sal sódico de dibenzeno dissulfimida; ácido piridina-3-sulfônico; ácido p-vinilbenzeno sulfônico; alil sulfonato de sódio; vinil sulfonato de sódio; propargil sulfonato de sódio; benzeno monossulfonato de sódio; dibenzeno sulfonimida; benzeno monossulfinato de sódio; 3-cloro-2-buteno-1-sulfonato de

sódio;  $\beta$ -estireno sulfonato de sódio; monoalil sulfamida; dialil sulfamida; propina sulfonato de sódio; alil sulfonato de sódio e alil sulfonamida;

A concentração do abrillantador de níquel da Classe I incluído na composição de galvanização pode variar dependendo do composto particular usado, assim como das propriedades desejadas específicas a serem conferidas pela liga de zinco-níquel para deposição. De acordo com uma modalidade da invenção, o abrillantador de níquel da Classe I está presente em uma concentração de cerca de 0,1 g/L a cerca de 5 g/L. Em modalidades adicionais, o abrillantador de níquel da Classe I está presente em uma concentração de cerca de 0,2 g/L a cerca de 4 g/L, de cerca de 0,3 g/L a cerca de 3,5 g/L, ou de cerca de 0,4 g/L a cerca de 3 g/L.

Abrillantadores de níquel da Classe II são geralmente entendidos como materiais orgânicos insaturados que produzem nivelamento e aumento o brilho de um depósito galvanizado, quando usado juntamente com um abrillantador de níquel da Classe I. Tipicamente, os abrillantadores de níquel da Classe II podem ser usados isoladamente ou em combinação e incluem derivados de álcoois ou aminas acetilênicas ou etilênicas (e seus produtos de reação com epóxidos), N-heterocíclicos (como compostos à base de piridina), álcoois acetilênicos etoxilados e propoxilados, cumarinas e compostos contendo um grupo carbonitrila ( $C\equiv N$ ).

Exemplos específicos, não limitativos, de abrillantadores de níquel da Classe II utilizáveis na composição orgânica da invenção incluem: 2-butina-1,4-diol dipropoxilado; 1,4-di( $\beta$ -hidroxietóxi)-2-butina; 1,4-di-( $\beta$ -hidróxi- $\gamma$ -cloropropóxi)-2-butina; 1,4-di-( $\beta$ - $\gamma$ -epoxipropóxi)-2-butina; 1,4-di-(2'-hidróxi-4'-oxa-6'-heptenóxi)-2-butina; cloreto de N-1,2-dicloropropenila; brometo de 2,4,6-trimetil N-proparil piridínio; brometo de N-alil quinaldínio; brometo de N-alil quinolínio; 2-butina-1,4-diol; álcool propargílico; N-N-dietil-2-propina-amina; cloreto de dimetildialilamônio; pridínio-propil-sulfobetaína; 2-metil-3-butin-2-ol; tiodipropionitrila; éter hidroxietil propinílico; éter  $\beta$ -hidroxipropil propinílico; bis-(éter  $\beta$ -hidroxipropílico)-2-butin-1-,4-diol; ácido  $\gamma$ -propinóxi propil sulfônico; ácido  $\gamma$ -propinóxi- $\beta$ -hidroxipropil sulfônico; 1-( $\gamma$ -sulfopropóxi)-2-butin-4-ol; e 1,4-di-( $\beta$ -hidróxi- $\gamma$ -sulfônico)-2-butina. Abrilhan-

tadores de níquel da Classe II particularmente úteis na composição orgânica da invenção incluem álcool propargílico, 2-butina-1,4-diol, N,N-dietil-2-propina-amina, cloreto de dimetildialilamônio, piridínio-propil-sulfobetaína e seus derivados.

5                   A concentração do abrillantador de níquel da Classe II incluído na composição de galvanização pode variar dependendo do composto particular usado, assim como das propriedades desejadas específicas a serem conferidas pela liga de zinco-níquel para deposição. De acordo com uma modalidade da invenção, o abrillantador de níquel da Classe II está presente em uma concentração de cerca de 0,05 g/L a cerca de 3 g/L. Em modalidades adicionais, o abrillantador de níquel da Classe II está presente em uma concentração de cerca de 0,1 g/L a cerca de 2,5 g/L, de cerca de 0,15 g/L a cerca de 2 g/L, ou de cerca de 0,2 g/L a cerca de 1,8 g/L, com base no volume global da composição de galvanização.

15                   Ácidos carboxílicos aromáticos são comumente usados em banhos de galvanização com zinco como abrillantadores básicos. Portanto, qualquer ácido carboxílico aromático (ou combinação deles) geralmente reconhecido por aqueles versados na técnica como utilizável em um banho de galvanização com zinco pode ser usado na composição aromática da presente invenção. Conforme aqui usado, o termo ácido carboxílico aromático também pretende se referir a sais e derivados de ácidos carboxílicos aromáticos. Exemplos não limitativos de ácidos carboxílicos aromáticos utilizáveis na composição orgânica da invenção incluem ácido benzóico, benzoato de sódio, ácido salicílico, salicilato de sódio, niacina, niacinamida, ácido cinâmico, ácido fenil propiólico, ácido benzoil acético, ácido o-cumárico e éster etílico de ácido benzoil acético. Ácidos carboxílicos orgânicos particularmente preferidos para uso na composição orgânica da invenção incluem benzoato de sódio, ácido salicílico, niacina e niacinamida.

30                   A concentração do ácido carboxílico aromático incluído na composição de galvanização pode variar dependendo do composto particular usado, assim como das propriedades desejadas específicas a serem conferidas pela liga de zinco-níquel para deposição. De acordo com uma modali-

dade da invenção, o ácido carboxílico aromático está presente em uma concentração de cerca de 0,01 g/L a cerca de 3 g/L. De acordo com modalidades adicionais, o ácido carboxílico aromático está presente em uma concentração de cerca de 0,02 g/L a cerca de 2,5 g/L, de cerca de 0,05 g/L a cerca de 2 g/L, ou de cerca de 0,1 g/L a cerca de 1,5 g/L, com base no volume global da composição de galvanização.

A composição orgânica da invenção também inclui um composto de carbonila. Conforme aqui usado, um composto de carbonila pretende se referir a compostos em que o grupo funcional primário seja um grupo carbonila. Em particular, os compostos de carbonila da invenção são aldeídos e cetonas, com referência particular sendo dada a compostos de aldeído aromáticos e compostos de cetona aromáticos. Esses compostos de aldeído e compostos de cetona são tipicamente usados como abrillantadores de topo em sistemas de galvanização com zinco para melhorar o brilho especular da camada de zinco depositada sobre um substrato.

O composto de aldeído ou cetona da composição orgânica pode compreender um composto de aldeído único ou um composto de cetona único, ou dois ou mais desses compostos. Portanto, a composição orgânica pode incluir um composto de aldeído e um ou mais compostos de cetona, ou a composição pode incluir um composto de cetona e um ou mais compostos de aldeído. De preferência, a composição orgânica da invenção inclui pelo menos dois compostos selecionados do grupo de compostos de aldeído e compostos de cetona.

A composição orgânica da invenção pode incluir qualquer aldeído ou cetona aromática tipicamente reconhecida como utilizável como um abrillantador de zinco, como aril aldeídos, aril cetonas, aril aldeídos e cetonas de anel halogenado, aldeídos e cetonas heterocíclicas, aldeídos e cetonas aril olefínicos, lactona aril olefínica e aldeídos e cetonas carbocíclicas olefínicas. Exemplos não limitativos de compostos de aldeído e compostos de cetona utilizáveis na composição orgânica da invenção incluem: aldeído o-anísico; aldeído p-anísico; o-clorobenzaldeído; p-clorobenzaldeído; cianaldeído; piperonal; benzilideno acetona; 2,4-diclorobenzaldeído; 2,6-

diclorobenzaldeído; 2-hidróxi-1-naftaldeído; furfuril acetona; tiofeno aldeído; benzal acetona; e  $\beta$ -ionona. Em particular, os compostos de aldeído e cetona utilizáveis na composição orgânica incluem benzilideno acetona, aldeído p-anísico, o-clorobenzaldeído, diclorobenzaldeído, cinaldeído e piperonal.

5                   A concentração do composto de aldeído ou composto de cetona incluído na composição de galvanização pode variar dependendo do composto particular usado, assim como das propriedades desejadas específicas a serem conferidas à liga de zinco-níquel para deposição. De acordo com uma modalidade da invenção, a concentração total de compostos de aldeído, composto de cetona ou suas combinações, presentes na composição é  
10 de cerca de 1 mg/L a cerca de 100 mg/L. Em modalidades adicionais, a concentração total é de cerca de 2 mg/L a cerca de 75 mg/L, de cerca de 2,5 mg/L a cerca de 50 mg/L, ou de cerca de 3 mg/L a cerca de 40 mg/L, com base no volume global da composição de galvanização.

15                   A composição orgânica da invenção também compreende um ou mais tensoativos selecionados do grupo de tensoativos não-iônicos e tensoativos aniônicos. Esses tensoativos são geralmente utilizáveis como abrihantadores ou agentes de refino de grão em sistemas de galvanização com zinco. O tensoativo não-iônico ou aniônico usado na composição orgânica  
20 pode estar presente isoladamente ou como uma combinação de tensoativos. Por exemplo, a composição pode incluir múltiplos tensoativos não-iônicos, múltiplos tensoativos aniônicos ou um ou mais tensoativos não-iônicos em combinação com um ou mais tensoativos aniônicos. Em uma modalidade preferida da invenção, a composição orgânica inclui pelo menos um tensoativo não-iônico e pelo menos um tensoativo aniônico. Exemplos de tensoati-  
25 vos não-iônicos e aniônicos utilizáveis de acordo com várias modalidades da invenção são descritos em Lange, Robert K., *Surfactants: A Practical Handbook*, Hanser Gardner Publications (1999), que é aqui incorporado por referência em sua inteireza.

30                   Tipos de tensoativos não-iônicos utilizáveis na composição orgânica da invenção incluem os seguintes: homopolímeros de óxido de etileno (como polietileno glicóis); homopolímeros de óxido de propileno (como

polipropileno glicóis). copolímeros de blocos de óxido de propileno-óxido de etileno (como copolímeros de blocos de etileno glicol-propileno glicol); produtos de condensação de óxido de etileno com naftol e álcoois graxos de cadeia longa, aminas graxas de cadeia longa, ácidos graxos de cadeia longa e 5 alquil fenol de cadeia longa (em que o grupo graxo de cadeia longa tem 6 – 30 átomos de carbono); alquil fenóis alcoxilados; alquil naftóis; álcoois monodíricos alifáticos; e álcoois poliídricos alifáticos; etoxilatos de oxo álcool; etoxilatos de alquilfenol; etoxilatos de álcool graxo; e etoxilatos de  $\beta$ -naftol.

Exemplos específicos, não limitativos, de tensoativos não-iônicos utilizáveis na composição orgânica da invenção incluem os seguintes: nonilfenol (como o nonilfenol etoxilato IGEPAL CO-730®, disponível na Stepan Company, e o nonilfenol etoxilato sulfato de sódio WITCOLATE® D51-53, disponível na Akzo Nobel) e vários tensoativos de polietileno glicol (PEG), como Carbowax 3350, que é um polímero PEG com um peso molecular médio de cerca de 3.350. Exemplos não limitativos adicionais de tensoativos não-iônicos utilizáveis na invenção incluem copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno com pesos moleculares entre cerca de 2.000 e 15 cerca de 8.000, como GENAPOL® PF20 e GENAPOL® PF40 (disponíveis na Clariant Corporation).

Vários tipos de tensoativos aniônicos utilizáveis na composição orgânica da invenção incluem os seguintes: di-alkilsulfossuccinatos de sódio, alquilalcoxilatos sulfonatados ou sulfatados, alquilfenol sulfonatos ou sulfatos e ácidos naftalenossulfônicos ou produtos de condensação. Exemplos específicos não limitativos de tensoativos aniônicos utilizáveis na 20 composição orgânica da invenção incluem diisobutil sulfossuccinato de sódio e diexil sulfossuccinato de sódio (como GEMTEX® 445 e GEMTEX® 680, disponíveis na Finetex, Inc.) e o sal de éter polialcóxi naftílico sulfatado Nape 25 14-90, que é disponível na Raschig Corporation.

A concentração dos tensoativos incluídos na composição de galvanização pode variar dependendo do composto particular usado, assim 30 como das propriedades desejadas específicas a serem conferidas à liga de zinco-níquel para deposição. De acordo com uma modalidade da invenção,

os tensoativos selecionados do grupo de tensoativos não-iônicos e aniônicos estão presentes em uma concentração total de cerca de 0,05 g/L a cerca de 10 g/L. Em modalidades adicionais, os tensoativos estão presentes em uma concentração total de cerca de 0,1 g/L a cerca de 8 g/L, de cerca de 0,15 g/L a cerca de 6 g/L, ou de cerca de 0,2 g/L a cerca de 5 g/L, com base no volume global da composição de galvanização.

Em certas modalidades, a composição orgânica da invenção também pode compreender um ou mais compostos reconhecidos como hidrótropos. Um hidrótrópo é geralmente entendido como sendo uma substância química capaz de aumentar a solubilidade aquosa de várias substâncias químicas orgânicas levemente solúveis. Hidrótropos são particularmente úteis para aumentar a solubilidade de tensoativos, particularmente tensoativos não-iônicos. Hidrótropos podem ser classificados como moléculas não tensoativas, como cumeno sulfonatos, xileno sulfonatos, glicol éter sulfatos e uréias, ou como moléculas tensoativas, como C<sub>8</sub> – C<sub>10</sub> álcool graxo sulfatos, 2-etilexilsulfato e 2-etilexil-iminodipropionato. Embora hidrótropos convencionais ajam principalmente como solubilizadores, hidrótropos do tipo surfactante são capazes de formar micelas e ter bom poder de umectação. Tanto hidrótropos do tipo não tensoativo, quanto do tipo tensoativo podem ser usados de acordo com a invenção. Em uma modalidade específica, a composição orgânica inclui cumeno sulfato de sódio. Sais adicionais de compostos hidrótropos também podem ser usados na invenção.

A concentração dos compostos hidrótropos incluídos na composição de galvanização pode variar dependendo do composto particular usado, assim como das propriedades desejadas específicas a serem conferidas à liga de zinco-níquel para deposição. De acordo com uma modalidade da invenção, um ou mais compostos hidrótropos estão presentes em uma concentração total de cerca de 0,1 g/L a cerca de 1 g/L. Em modalidades adicionais, os tensoativos estão presentes em uma concentração total de cerca de 0,1 g/L a cerca de 0,8 g/L, de cerca de 0,2 g/L a cerca de 0,7 g/L, ou de cerca de 0,3 g/L a cerca de 0,5 g/L, com base no volume global da composição de galvanização.

Conforme anteriormente indicado, a composição de galvanização da invenção é particularmente benéfica pelo fato de ser facilmente modificável para usos particulares. A composição de eletrólito e a composição orgânica, particularmente a composição orgânica, podem ser especificamente modificadas para se adaptarem a necessidades e parâmetros de galvanização particulares para uso em um método de galvanização.

A composição de galvanização pode ser preparada por bateladas, em que todos os componentes da composição de eletrólito e todos os componentes da composição orgânica são adicionados de uma vez, formando, dessa maneira, a composição de galvanização. Alternativamente, a composição de eletrólito e a composição orgânica podem ser preparadas separadamente, e volumes apropriados das duas composições combinados para formar a composição de galvanização. Em uma modalidade particular, a composição de eletrólito é preparada separadamente como uma solução de estoque ou solução padrão. Quando se deseja formar uma composição de galvanização, um volume apropriado da composição de eletrólito de estoque pode ser tirado para uso na preparação da composição de galvanização. Essa preparação pode englobar a adição de um volume apropriado de uma composição orgânica preparada pronta ou a adição separada dos componentes desejados da composição orgânica ao volume separado da composição de eletrólito.

Em uma modalidade, a composição de eletrólito compreende cloreto de níquel, cloreto de zinco, cloreto de potássio, ácido bórico e acetato de sódio. Essa modalidade é particularmente útil como composição de estoque, conforme aqui descrita, em que quantidades definidas da composição de estoque podem ser combinadas com uma composição orgânica pre-determinada para preparar a composição de galvanização da invenção. Evidentemente, deve-se entender que outras composições de eletrólito poderiam ser preparadas e combinadas de maneira similar com componentes da composição orgânica para preparar uma composição de galvanização de acordo com a invenção.

Várias composições orgânicas diferentes poderiam ser prepara-

das de acordo com a invenção. Em uma modalidade, uma composição orgânica compreende sacarina sódica, bis-benzenossulfonilimida, benzoato de sódio, Nape 14-90, Carbowax 3350, cloreto de dimetildialil-amônio e benzilideno acetona. Essa composição poderia particularmente ser combinada com  
5 uma quantidade predeterminada de uma composição de eletrólito de acordo com a invenção.

Em outra modalidade, uma composição orgânica de acordo com a invenção compreende sacarina sódica, bis-benzenossulfonilimida, benzoato de sódio, Nape 14-90, Carbowax 3350, cloreto de dimetildialil-amônio e  
10 benzilideno acetona. Essa composição também poderia ser combinada com uma quantidade predeterminada de uma composição de eletrólito de acordo com a invenção.

Em ainda outra modalidade, uma composição orgânica de acordo com a invenção compreende sacarina sódica, bis-benzneossulfonilimida,  
15 benzoato de sódio, Nape 14-90, Carbowax 3350, cloreto de dimetildialil-amônio, benzilideno acetona, clorobenzaldeído e cumeno sulfonato de sódio. Essa composição também poderia ser combinada com uma quantidade predeterminada de uma composição de eletrólito de acordo com a invenção.

Em ainda outra modalidade, uma composição orgânica de acordo com a invenção compreende sacarina sódica, bis-benzenossulfonilimida,  
20 benzoato de sódio, Nape 14-90, Carbowax 3350, cloreto de dimetildialil-amônio, 2-tioidantoína, benzilideno acetona, o-clorobenzaldeído e cumeno sulfonato de sódio. Mais uma vez, essa composição poderia ser combinada com uma quantidade predeterminada de uma composição de eletrólito de  
25 acordo com a invenção.

Além do mais, em outra modalidade, uma composição orgânica de acordo com a invenção compreende sacarina sódica, bis-benzneossulfonilimida, benzoato de sódio, Nape 14-90, Carbowax 3350, cloreto de dimetildialil-amônio, carboxietil isotiurônio betaína, benzilideno acetona, o-clorobenzaldeído e cumeno sulfonato de sódio. Como antes, essa  
30 composição poderia ser combinada com uma quantidade predeterminada de uma composição de eletrólito de acordo com a invenção.

A presente invenção também engloba um método para a deposição de uma liga de zinco-níquel sobre um substrato por incorporação da composição de galvanização conforme aqui descrita em um processo de galvanização. Em uma modalidade, o método compreende a imersão do substrato em uma composição de galvanização de acordo com a descrição acima e aplicação de uma corrente elétrica ao substrato mergulhado durante um tempo suficiente para depositar uma camada de liga de zinco-níquel sobre o substrato.

O método da invenção é particularmente útil pelo fato de proporcionar uma deposição de camada de liga de zinco-níquel com uma concentração de níquel desejada, assim como um desempenho estético agradável, em uma ampla faixa de densidades de corrente. Uma composição de liga uniforme independente da densidade de corrente é altamente desejável no campo da galvanização com liga de zinco-níquel. Em métodos de deposição de zinco-níquel anteriormente conhecidos, o teor de níquel na liga depositada aumentava significativamente quando a densidade de corrente aplicada ao substrato diminuía. Isso é problemático em múltiplos aspectos. Uma camada de liga de zinco-níquel depositada sobre um substrato pode exibir múltiplas características desfavoráveis quando a porcentagem em peso de níquel presente na camada de liga de zinco-níquel, com base no peso global da camada de liga de zinco-níquel, é maior que cerca de 16%. Em particular, camadas de liga de zinco-níquel depositadas com uma concentração de níquel média maior que cerca de 16% podem exibir propriedades desfavoráveis, como fragilidade e dificuldade em aceitar revestimentos subseqüentes, como revestimentos de conversão de cromo. Além disso, quando a concentração de níquel média na liga de zinco-níquel depositada global excede cerca de 10%, a liga depositada se torna de aparência preta, o que é em geral indesejável (particularmente quando se requer um acabamento claro e brilhante).

De preferência, a liga de zinco-níquel depositada sobre o substrato de acordo com o método da presente invenção tem uma porcentagem em peso de níquel que está na faixa de cerca de 5% a cerca de 15%, com

base no peso global da liga de zinco-níquel depositada. De acordo com modalidades adicionais, o teor de níquel da liga de zinco-níquel depositada é de cerca de 6% a cerca de 14%, de cerca de 7% a cerca de 13%, ou de cerca de 8% a cerca de 12%. Em geral, pode-se esperar que uma camada de liga de zinco-níquel depositada aplicada de acordo com certas modalidades da invenção, com um teor de níquel dentro dessas faixas, seja clara, brilhante e dúctil, que são propriedades altamente desejáveis em substratos galvanizados com liga de zinco-níquel.

O método de galvanização da invenção é particularmente útil pelo fato de o método poder empregar densidades em uma ampla faixa, sem afetar de maneira adversa as propriedades físicas ou estéticas da camada de liga de zinco-níquel depositada sobre o substrato. Conseqüentemente, é possível depositar uma camada de liga de zinco-níquel sobre um substrato de modo que a concentração de níquel média da camada global esteja dentro de uma faixa desejada, mesmo quando a camada de liga é depositada usando-se várias densidades de corrente. Em modalidades particulares, a concentração de níquel média desejada pode ser conseguida em uma faixa de densidades de corrente de cerca de (0,5 ASF) a cerca de (120 ASF), de cerca de (2 ASF) a cerca de (50 ASF), ou de cerca de (5 ASF) a cerca de (40 ASF).

Deve-se entender que uma camada de liga de zinco-níquel depositada sobre uma superfície de substrato em geral terá uma concentração de níquel específica (em termos do peso de níquel com base no peso global da camada de liga depositada), assim como uma concentração de zinco específico, que variam ligeiramente de um ponto distinto a outro ponto distinto pela camada de deposição total. A concentração de níquel média poderia ser experimentalmente determinada tomando-se medições específicas da concentração de níquel em inúmeros pontos (de preferência, um número de pontos estatisticamente significativo) pela camada de deposição total, e calculando-se a média das concentrações de níquel específicas medidas. Geralmente, espera-se que a concentração de níquel média para a camada de liga de zinco-níquel total depositada sobre o substrato não difira significati-

vamente da concentração de níquel específica em qualquer ponto distinto pela camada de deposição. Portanto, conforme aqui usado, "concentração de níquel média" refere-se à concentração de níquel média pela camada de deposição de zinco-níquel total.

5                   A concentração de níquel pode ser medida usando-se vários métodos conhecidos. Por exemplo, a composição da liga pode ser avaliada usando-se um espectrofotômetro de fluorescência de raios X, como o espectrofotômetro Fischerscope XDAL, disponível na Fischer Scientific. Espectrofotômetros de fluorescência de raios X usam uma técnica espectroscópica  
10 que é comumente usada com sólidos, em que se usam raios X para excitar uma amostra e gerar raios X secundários como fluorescência, que são dependentes da amostra e específicos para o elemento. Portanto, componentes específicos de um revestimento, como níquel em uma camada de revestimento de zinco-níquel, podem ser facilmente quantificados e analisados por  
15 calibração com amostras padronizadas e uso de software de computador aplicável. A fluorescência de raios X é comumente usada em muitos tipos diferentes de laboratórios analíticos e alguns sistemas de inspeção industrial, e os espectrômetros de fluorescência de raios X proporcionam inúmeras vantagens distintas, incluindo fácil penetração da amostra e análise de múltiplos elementos rápida e não destrutiva.  
20

                  Conforme acima indicado, os métodos de deposição de liga de zinco-níquel atualmente conhecidos permitem indesejavelmente alterações na porcentagem do níquel na camada de deposição global em função da densidade de corrente. Por exemplo, a uma densidade de corrente, um método de deposição conhecido pode formar uma camada de liga de zinco-níquel com uma concentração de níquel média específica, mas, a uma densidade de corrente menor, o mesmo método de deposição pode formar uma  
25 camada de liga de zinco-níquel com uma concentração de níquel média muito maior. Modalidades preferidas da presente invenção não sofrem essa limitação. Portanto, a concentração de níquel consistente conseguida de acordo com a presente invenção pode ser caracterizada em termos de um desvio  
30 máximo entre a concentração de níquel média mais alta conseguida a uma

dada densidade de corrente dentro de uma faixa de densidades e a concentração de níquel média mais baixa conseguida a uma dada densidade de corrente dentro da mesma faixa de densidades.

5 A presente invenção é particularmente útil pelo fato de que, de acordo com certas modalidades, uma camada de zinco-níquel pode ser depositada com uma concentração de níquel média que é substancialmente inalterada por diferenças na densidade de corrente. Em outras palavras, se todas as outras condições de deposição permanecerem inalteradas, a concentração de níquel média de uma camada de zinco-níquel aplicada a uma  
10 densidade de corrente específica não seria substancialmente alterada se a camada de zinco-níquel fosse aplicada a uma densidade de corrente mais alta ou mais baixa. Conseqüentemente, de acordo com a presente invenção, é possível aplicar uma camada de zinco-níquel a uma superfície de substrato de modo que a concentração de níquel média da camada aplicada seja  
15 substancialmente inalterada, mesmo quando a densidade de corrente é variada em uma faixa de densidades.

O efeito da densidade de corrente sobre a concentração de níquel média de uma camada de zinco-níquel depositada pode ser facilmente testado. Em um método de teste, um número definido de substratos idênticos (por exemplo, uma placa de aço de dimensões definidas) podem ter sucessivamente uma camada de deposição de zinco-níquel aplicada a eles, em que todas as condições de deposição sejam mantidas constantes, e apenas a densidade de corrente seja alterada para cada substrato sucessivo. O efeito da densidade de corrente pode ser determinado medindo-se a concentração de níquel média na camada de deposição para cada substrato e calculando-se a diferença entre a concentração de níquel média mais alta e a concentração de níquel média mais baixa para os vários substratos. O efeito da densidade de corrente sobre a concentração de níquel média em uma camada de deposição de zinco-níquel é adicionalmente ilustrada nos  
25 Exemplos apresentados abaixo.  
30

Conforme usado com relação à presente invenção, a concentração de níquel média em uma camada de zinco-níquel depositada é "subs-

tancialmente inalterada" quando a diferença entre a concentração de níquel média mais alta e a concentração de níquel média mais baixa, conforme determinada de acordo com o método acima, é menor que cerca de 3 pontos percentuais. Em outras palavras, a concentração de níquel média é "substancialmente inalterada" quando a concentração de níquel média mais alta conseguida a uma densidade de corrente dentro de uma faixa definida de densidades e a concentração de níquel média mais baixa conseguida a uma densidade de corrente diferente dentro da mesma faixa de densidades (todas as outras condições de deposição permanecendo constantes) difere em menos de cerca de 3 pontos percentuais. Em modalidades adicionais, "substancialmente inalterada" pode se referir a diferenças entre uma concentração de níquel média mais alta e uma concentração de níquel média mais baixa que sejam ainda menores. Por exemplo, a concentração de níquel média pode ser "substancialmente inalterada" quando a diferença é menor que cerca de 2,5 pontos percentuais, menor que cerca de 2 pontos percentuais, ou menor que cerca de 1,5 ponto percentual.

À luz do que foi dito acima, é possível caracterizar a presente invenção em termos de uma faixa de concentrações de níquel médias em uma faixa de densidades de corrente. Essa caracterização fornece uma variação máxima na concentração de níquel média de uma camada de deposição de zinco-níquel, se a camada foi depositada usando-se duas ou mais densidades de corrente diferentes, mantendo, ao mesmo tempo, todas as outras condições de deposição constantes.

Em uma modalidade, a invenção apresenta um método para a deposição de uma camada de zinco-níquel sobre um substrato, de modo que a concentração de níquel média na camada depositada varie menos de cerca de 3 pontos percentuais, quando a densidade de corrente durante a deposição está na faixa de cerca de (2 ASF) a cerca de (50 ASF). De acordo com modalidades adicionais, a concentração de níquel média na camada depositada varia menos de cerca de 1,5 ponto percentual, menos de cerca de 2 pontos percentuais, ou menos de cerca de 1,5 ponto percentual. De acordo com outra modalidade, a invenção apresenta um método para a de-

posição de uma camada de zinco-níquel, de modo que a concentração de níquel média na camada depositada varie menos de cerca de 2,5 pontos percentuais, de preferência menos de cerca de 2 ponto percentuais e, mais preferivelmente, menos de cerca de 1,5 ponto percentual, quando a densidade de corrente durante a deposição está na faixa de cerca de (5 ASF) a cerca de (40 ASF).

Em ainda outras modalidades, a invenção apresenta métodos de deposição em que a concentração de níquel média permanece substancialmente inalterada em uma faixa de densidades de corrente mais ampla. Por exemplo, em uma modalidade, a invenção apresenta um método para a deposição de uma camada de zinco-níquel sobre um substrato, de modo que a concentração de níquel média na camada depositada varie menos de cerca de 3 pontos percentuais, de preferência menos de cerca de 2,5 pontos percentuais e, mais preferivelmente, menos de cerca de 2 pontos percentuais, quando a densidade de corrente durante a deposição está na faixa de cerca de (0,5 ASF) a cerca de (120 ASF).

O método da invenção também é benéfico pelo fato de que a concentração de íons de zinco e íons de níquel na composição de galvanização durante o método de galvanização pode ser mantida usando-se anodos metálicos de zinco e níquel (ou anodos de liga de zinco-níquel) que oxidam durante o método de galvanização. Os anodos metálicos oxidam e dissolvem parcialmente durante o processo de galvanização, suprimindo, dessa forma, íons de zinco e íons de níquel adicionais à composição de galvanização. Além disso, caso necessário, a concentração de íons de zinco e íons de níquel na composição de galvanização pode ser ajustada durante o método de galvanização por adição de quantidades adicionais da fonte de íons de zinco e da fonte de íons de níquel, conforme acima descrito.

O pH da composição de galvanização, conforme anteriormente indicado, é controlado mediante incorporação de agentes de tamponamento de pH apropriados na composição de eletrólito. Esses agentes de tamponamento são, de preferência, adequados para manter o pH preferido durante todo o método de galvanização. A temperatura da composição de galvaniza-

ção é, de preferência, controlada durante todo o método de galvanização dentro de uma faixa de cerca de 29,4°C (85°F) a cerca de 48,9°C (120°F), mais preferivelmente na faixa de cerca de 32,2°C (90°F) a cerca de 49,3°C (110°F), o mais preferivelmente de cerca de 35°C (95°F) a cerca de 40,6°C (105°F).

### EXEMPLOS

Várias composições de galvanização com liga de zinco-níquel foram avaliadas para determinar o efeito de várias composições orgânicas em combinação com uma composição de eletrólito padrão de acordo com a invenção, para depositar uma camada de liga de zinco-níquel sobre um substrato. As várias composições foram avaliadas em termos da aparência física da camada de liga de zinco-níquel depositada sobre o substrato e da concentração média de níquel na camada depositada, quando a deposição é efetuada a várias densidades de corrente específicas.

A galvanização foi conduzida em uma célula padrão Hull de 267 mL controlada por termostato com anodos de zinco e níquel. Os anodos de zinco foram pré-tratados em uma solução durante 24 horas antes do uso, a solução contendo 55 g/L de cloreto de níquel e 255 g/L de cloreto de amônio. A etapa de pré-tratamento é útil pelo fato de que os anodos de zinco formam espontaneamente um revestimento de níquel no banho de galvanização. A pré-formação do revestimento antes do uso do anodo no banho de galvanização é benéfica pelo fato de que proporciona uma aparência melhor da camada de deposição aplicada ao substrato. Painéis de aço são usados como catodos para a célula. Os painéis de aço foram tratados em ácido clorídrico a 50% antes das avaliações de galvanização.

Durante a galvanização, a corrente da célula foi aplicada em uma faixa de 1 – 2 Amperes durante um tempo de 5 minutos, e a temperatura da célula era de 37,8°C ± 2,8°C (100°F ± 5°F). O pH da célula foi ajustado em uma faixa de 5,5 a 5,7 usando-se um ácido ou base, como ácido clorídrico ou hidróxido de sódio ou potássio.

As várias composições de galvanização usadas na avaliação são apresentadas na Tabela 2 abaixo. Para cada composição de galvaniza-

ção, a camada de liga de zinco-níquel aplicada ao substrato foi avaliada quanto à aparência e também foi avaliada quanto à composição da liga usando um espectrofotômetro de fluorescência de raios X Fischerscope XDAL a (5, 10, 20 e 40 ASF).

- 5 A composição de eletrólito usada em cada composição de galvanização avaliada era constante é apresentada abaixo na Tabela 1. A concentração é apresentada com relação ao volume total da composição global.

Tabela 1

Componente de eletrólito	Concentração (g/L)
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	140
ZnCl <sub>2</sub>	115
KCl	245
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na	40

- 10 Apenas a composição de eletrólito estava presente na composição de galvanização avaliada no Exemplo 1. Nos Exemplos 2 – 18, entretanto, composições orgânicas variáveis também foram incluídas na composição de galvanização para avaliação. As avaliações dos revestimentos aplicados usando-se as várias composições de galvanização são apresentadas abaixo.

Tabela 2

Ex. nº	Composição de galvanização	Aparência				Composição da Liga, % de Ni			
		(40 ASF)	(20 ASF)	(10 ASF)	(5 ASF)	(40 ASF)	(20 ASF)	(10 ASF)	(5 ASF)
1	250 mL de composição de eletrólito	Cinza turva	Cinza turva	Preta	Preta	9,8	10,8	13,5	17,6
2	250 mL de composição de eletrólito 2,0 g/L de sacarina sódica 20 mg/L de benzilideno acetona 0,5 mL de New Era Wetter*	Cinza turva	Cinza turva	Cinza turva	Prata escura	8,36	8,9	10,3	13,8
3	250 mL de composição de eletrólito 2,0 g/L de sacarina sódica 0,2 g/L de IGEPAL CO-730 20 mg/L de benzilideno acetona 0,5 mL de New Era Wetter*	Cinza opaca	Cinza opaca	Cinza opaca	Preta	10,6	13,0	13,8	15,4
4	250 mL de composição de eletrólito 2,0 g/L de sacarina sódica 0,2 g/L de benzoato de sódio 40 mg/L de benzil niacina 50 mg/L de benzilideno acetona	Levemente turva	Levemente turva	Levemente turva	Brilhante	9,7	12,6	14,7	16,7
5	250 mL de composição de eletrólito 2,0 g/L de sacarina sódica 1 g/L de niacina 1 g/L de ácido salicílico	Branca turva	Branca turva	Branca turva	Brilhante	10,3	11,8	13,6	16,0

## Continuação

Ex. nº	Composição de galvanização	Aparência				Composição da Liga, % de Ni			
		Branca turva	Levemente opaca	Levemente opaca	Brilhante	5,7	8,2	11,6	15,0
6	250 mL de composição de eletrólito 1,6 g/L de sacarina sódica 0,2 g/L de benzoato de sódio 50 mg/L de benzilideno acetona	Branca turva	Levemente opaca	Levemente opaca	Brilhante	5,7	8,2	11,6	15,0
7	250 mL de composição de eletrólito 1,6 g/L de sacarina sódica 0,2 g/L de salicilato de sódio 0,1 g/L de benzoato de sódio 4 mg/L de benzilideno acetona	Branca turva	Brilhante	Levemente opaca	Brilhante	10,1	11,5	14,0	13,8
8	250 mL de composição de eletrólito 2,0 g/L de sacarina sódica 1 g/L de niacina 1 g/L de ácido salicílico 0,2 g/L de Witcolate D51-53	Branca turva	Branca turva	Branca turva	Branca turva	5,7	8,2	10,0	13,6
9	250 mL de composição de eletrólito 0,2 g/L de benzoato de sódio 0,62 g/L de Nape 14-90 4 mg/L de benzilideno acetona	Levemente opaca	Brilhante	Brilhante	Brilhante	11,3	11,9	12,3	14,0
10	250 mL de composição de eletrólito 0,13 g/L de cloreto de dimetilalil-amônio	Cinza turva	Cinza turva	Levemente opaca	Preta	13,3	15,5	17,4	23,9

## Continuação

Ex. nº	Composição de galvanização	Aparência				Composição da Liga, % de Ni			
		Branca turva	Branca turva	Brilhante	Preta	11,1	12,6	14,1	14,9
11	250 mL de composição de eletrólito 0,2 g/L de bis-benzenossulfonilimida 0,13 g/L de cloreto de dimetilalil-amônio	Branca turva	Branca turva	Brilhante	Preta	11,1	12,6	14,1	14,9
12	250 mL de composição de eletrólito 0,1 g/L de ácido salicílico 0,2 g/L de bis-benzenossulfonilimida 0,13 g/L de cloreto de dimetilalil-amônio	Branca turva	Branca turva	Levemente opaca	Levemente preta	10,5	12,1	13,2	17,1
13	250 mL de composição de eletrólito 0,62 g/L de Nape 14-90 0,2 g/L de Carbowax 3350 0,26 g/L de cloreto de dimetilalil-amônio 4 mg/L de benzilideno acetona	Levemente opaca	Levemente opaca	Brilhante	Brilhante	10,4	11,1	12,9	12,1
14	250 mL de composição de eletrólito 1,6 g/L de sacarina sódica 0,1 g/L de benzoato de sódio 0,4 g/L de Carbowax 3350 8 mg/L de benzilideno acetona 0,5 mL de New Era Wetter*	Branca turva	Branca turva	Branca turva	Branca turva	3,6	4,8	5,7	8,6

## Continuação

Ex. nº	Composição de galvanização	Aparência				Composição da Liga, % de Ni			
		Brilhante	Brilhante	Brilhante	Opaca	5,9	6,4	7,1	8,7
15	250 mL de composição de eletrólito 2,0 g/L de sacarina sódica 1,3 g/L de cloreto de dimetilalil-amônio 0,2 g/L de Witcolate D51-53 20 mg/L de benzilideno acetona 0,5 mL de New Era Wetter*	Brilhante	Brilhante	Brilhante	Opaca	5,9	6,4	7,1	8,7
16	250 mL de composição de eletrólito 1,6 g/L de sacarina sódica 0,6 g/L de bis-benzenossulfonilimida 0,2 g/L de benzoato de sódio 0,3 g/L de Nape 14-90 0,2 g/L de Carbowax 3350 0,26 g/L de cloreto de dimetilalil-amônio 4 mg/L de benzilideno acetona	Branca turva	Branca turva	Levemente fosca	Brilhante	10,3	10,0	9,4	11,1
17	250 mL de composição de eletrólito 1,6 g/L de sacarina sódica 0,6 g/L de bis-benzenossulfonilimida 0,2 g/L de benzoato de sódio 0,62 g/L de Nape 14-90 0,2 g/L de Carbowax 3350 0,26 g/L de cloreto de dimetilalil-amônio 2 mg/L de benzilideno acetona	Levemente fosca	Levemente fosca	Levemente fosca	Levemente fosca	11,1	10,5	10,1	9,8





Conforme se pode observar na Tabela 2 acima, modalidades preferidas de acordo com a invenção são particularmente úteis para a deposição de uma liga de zinco-níquel com uma porcentagem consistente de níquel em uma faixa preferida, mesmo em uma faixa ampla de densidades de corrente. Modalidades preferidas são mostradas nos Exemplos 16 – 20. Conforme se pode observar nesses exemplos, a concentração de níquel na liga de zinco-níquel depositada varia nas quatro densidades de corrente testadas menos de 2 pontos percentuais (por exemplo, no Exemplo 17, a concentração de níquel mais alta era de 11,1%, ao passo que a porcentagem de níquel mais baixa era de 9,8% - uma diferença de apenas 1,3 ponto percentual). Uma composição particularmente preferida de acordo com a invenção é apresentada no Exemplo 18. Os Exemplos 1 – 15 são apresentados como formulações comparativas, que são menos eficazes para fornecer revestimentos de deposição de alta qualidade, conforme se observa com as composições de acordo com a invenção. O Exemplo 1 é particularmente apresentado como uma linha basal comparativa dos resultados conseguidos usando-se apenas uma composição de eletrólito.

Muitas modificações e outras modalidades da invenção aqui apresentada serão lembradas por aqueles versados na técnica a que estas invenções se referem, com o benefício dos ensinamentos apresentados nas descrições precedentes. Conseqüentemente, deve-se entender que as invenções não se limitam às modalidades específicas apresentadas, e que modificações e outras modalidades devem ser incluídas dentro do âmbito das reivindicações anexas. Embora termos específicos sejam aqui empregados, são usados apenas em sentido genérico e descritivo e não para fins de limitação.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa de galvanização com liga de zinco-níquel compreendendo uma composição de eletrólito e uma composição orgânica, em que a composição de eletrólito compreende:

- 5
- a) uma fonte de íons de zinco;
  - b) uma fonte de íons de níquel;
  - c) um agente de tamponamento de pH; e
  - d) pelo menos um sal inorgânico adicional;

a composição orgânica compreende:

- 10
- a) um abrillantador de níquel da Classe I;
  - b) um abrillantador de níquel da Classe II;
  - c) um ácido carboxílico aromático;
  - d) um composto de aldeído ou cetona; e
  - e) um tensoativo não-iônico ou aniônico;

15 e em que a composição de galvanização é ácida, substancialmente livre de agentes quelantes e substancialmente livre de agentes produtores de íons de amônio livres em solução.

2. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende uma fonte de íons de zinco selecionada do grupo que consiste em cloreto de zinco, sulfato de zinco, acetato de zinco, carbonato de zinco, sulfamato de zinco e suas combinações.

20

3. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição de eletrólito compreende íons de zinco em uma quantidade de cerca de 15/L a cerca de 120 g/L.

25 4. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende uma fonte de íons de níquel selecionada do grupo que consiste em cloreto de níquel, sulfato de níquel, acetato de níquel, carbonato de níquel, sulfamato de níquel e suas combinações.

5. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição de eletrólito compreende íons de níquel em uma quantidade de cerca de 10 g/L a cerca de 100 g/L.

30

6. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação

1, em que a composição compreende um agente de tamponamento de pH selecionado do grupo que consiste em ácidos carboxílicos, sais de ácidos carboxílicos, boratos, ácido fosfórico, sais de ácido fosfórico e suas combinações.

5                   7. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 6, em que a composição compreende um agente de tamponamento de pH selecionado do grupo que consiste em ácido bórico, acetato de sódio, ácido fosfórico, diidrogênio fosfato de sódio, diidrogênio fosfato de potássio e suas combinações.

10                   8. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de tamponamento de pH proporciona um tamponamento em uma faixa de pH de cerca de 2 a cerca de 7.

15                   9. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de tamponamento de pH está presente em uma concentração de cerca de 20 g/L a cerca de 60 g/L.

10. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um sal inorgânico adicional é selecionado do grupo que consiste em sais de cloreto, sais de sulfato e suas combinações.

20                   11. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um sal inorgânico adicional é selecionado do grupo que consiste em cloreto de sódio, cloreto de potássio, sulfato de sódio, sulfato de potássio, acetato de sódio, ácido metanossulfônico, ácido sulfâmico e suas combinações.

25                   12. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um sal inorgânico adicional está presente em uma concentração de cerca de 50 g/L a cerca de 500 g/L.

13. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o componente de eletrólito compreende cloreto de zinco, cloreto de níquel hexaidratado, ácido bórico, acetato de sódio e cloreto de potássio.

30                   14. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais abrillantadores de níquel da Classe I, selecionados do grupo que consiste em alquil naftalenos, ácidos

benzeno sulfônicos, ácidos benzeno dissulfônicos, ácidos benzeno trissulfônicos, ácidos naftaleno dissulfônicos, ácidos naftaleno trissulfônicos, benzeno sulfonamidas, naftaleno sulfonamidas, benzeno sulfonamidas, naftaleno sulfonimidias, vinil sulfonamidas, alil sulfonamidas, seus sais e suas combinações.

5  
15  
10  
15  
20  
25  
30

15. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais abrilhantadores de níquel da Classe I, selecionados do grupo que consiste em sacarina, sais de sacarina, bis-benzenossulfonilimida, carboxietil isotiurônio betaína, 2-tioidantoína, ácido 1,3,6-naftaleno trissulfônico de trissódio, ácido 1,3,7-naftaleno trissulfônico de trissódio, ácido benzeno sulfínico, estireno sulfonato de sódio, ácido p-tolueno sulfínico, ácido p-tolueno sulfônico, ditolilsulfimida, sal sódico de di-o-tolil dissulfimida, sal sódico de dibenzeno dissulfimida, ácido piridina-3-sulfônico, ácido p-vinilbenzeno sulfônico, alil sulfonato de sódio, vinil sulfonato de sódio, propargil sulfonato de sódio, benzeno monossulfonato de sódio, dibenzeno sulfonamida, benzeno monossulfinato de sódio, 3-cloro-2-buteno-1-sulfonato de sódio,  $\beta$ -estireno sulfonato de sódio, monoalil sulfamida, dialil sulfamida, propina sulfonato de sódio, alil sulfonato de sódio, alil sulfonamida e suas combinações.

20  
25  
30

16. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o abrilhantador de níquel da Classe I está presente em uma concentração de cerca de 0,1 g/L a cerca de 5 g/L.

25  
30

17. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais abrilhantadores de níquel da Classe II, selecionados do grupo que consiste em derivados de álcoois acetilênicos, derivados de aminas acetilênicas, derivados de álcoois etilênicos, derivados de aminas etilênicas, produtos de reação de epóxidos com álcoois ou aminas acetilênicas ou etilênicas, N-heterocíclicos, álcoois acetilênicos etoxilados, álcoois acetilênicos propoxilados, cumarinas, compostos contendo um grupo  $C\equiv N$  e suas combinações.

18. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais abrilhantadores de níquel

da Classe II, selecionados do grupo que consiste em 2-butina-1,4-diol dipropoxilado, 1,4-di-( $\beta$ -hidroxietóxi)-2-butina, 1,4-di-( $\beta$ -hidróxi- $\gamma$ -cloropropóxi)-2-butina, 1,4-di-( $\beta$ - $\gamma$ -epoxipropóxi)-2-butina, 1,4-di-(2'-hidróxi-4'-oxa-6'-heptenóxi)-2-butina, cloreto de N-1,2-dicloropropenil piridínio, brometo de 2,4,6-trimetil N-propargil piridínio, brometo de N-alil quinaldínio, brometo de N-alil quinolínio, 2-butina-1,4-diol, álcool propargílico, N,N-dietil-2-propinamina, cloreto de dimetildialilamônio, piridínio-propil-sulfobetaína, 2-metil-3-butin-2-ol, tiodipropionitrila, éter hidroxietil propinílico, éter  $\beta$ -hidroxipropil propinílico, bis-(éter  $\beta$ -hidroxipropílico)-2-butin-1,4-diol, ácido  $\gamma$ -propinóxi propil sulfônico, ácido  $\gamma$ -propinóxi- $\beta$ -hidroxipropil sulfônico, 1-( $\gamma$ -sulfopropóxi)-2-butin-4-ol, 1,4-di-( $\beta$ -hidróxi- $\gamma$ -sulfônico propóxi)-2-butina, seus derivados e suas combinações.

19. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o abrillantador de níquel da Classe II está presente em uma concentração de cerca de 0,05 g/L a cerca de 3 g/L.

20. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais ácidos carboxílicos aromáticos selecionados do grupo que consiste em ácido benzóico, benzoato de sódio, ácido salicílico, salicilato de sódio, niacina, niacinamida, ácido cinâmico, ácido fenil propiólico, ácido benzoil acético, ácido o-cumárico, éster etílico de ácido benzoil acético e suas combinações.

21. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o ácido carboxílico aromático está presente em uma concentração de cerca de 0,01 g/L a cerca de 3 g/L.

22. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais compostos de aldeído ou cetona utilizáveis como um abrillantador superior em um sistema de galvanização de zinco.

23. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais compostos de aldeído ou cetona selecionados do grupo que consiste em aril aldeídos, aril cetonas, aril aldeídos de anel halogenado, aril cetonas de anel halogenado, aldeídos he-

terocíclicos, cetonas heterocíclicas, aldeídos aril olefínicos, cetonas aril olefínicas, lactona aril olefínica, aldeídos carbocíclicos olefínicos, cetonas carbocíclicas olefínicas e suas combinações.

24. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um composto de aldeído ou cetona selecionado do grupo que consiste em aldeído o-anísico, aldeído p-anísico, o-clorobenzaldeído, p-clorobenzaldeído, cinaldeído, piperonal, benzilideno acetona, 2,4-diclorobenzaldeído, 2,6-diclorobenzaldeído, 2-hidróxi-1-naftaldeído, furfúril acetona, tiofeno aldeído, benzal acetona,  $\beta$ -ionona e suas combinações.

25. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o composto de aldeído ou cetona está presente em uma concentração de cerca de 1 mg/L a cerca de 100 mg/L.

26. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende dois ou mais compostos de aldeído ou cetona.

27. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais tensoativos não-iônicos, selecionados do grupo que consiste em homopolímeros de óxido de etileno, homopolímeros de óxido de propileno, copolímeros de blocos de óxido de propileno-óxido de etileno, produtos de condensação com óxido de etileno de naftol e álcoois graxos de cadeia longa, produtos de condensação com óxido de etileno de naftol e aminas graxas de cadeia longa, produtos de condensação com óxido de etileno de naftol e ácidos graxos de cadeia longa, produtos de condensação com óxido de etileno de naftol e alquil fenol de cadeia longa, alquil fenóis alcoxilados, alquil naftóis, álcoois alifáticos monodríricos, álcoois alifáticos poliídricos, oxo álcool etoxilatos, alquilfenol etoxilatos, álcool graxo etoxilatos,  $\beta$ -naftol etoxilatos e suas combinações.

28. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um ou mais tensoativos aniônicos, selecionados do grupo que consiste em dialquilsulfossuccinatos de sódio, alquilalcoxilatos sulfonados ou sulfatados, sulfonatos alquilfenol ou sulfatos,

ácidos naftalenossulfônicos e suas combinações.

29. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o tensoativo não-iônico ou aniônico está presente em uma concentração de cerca de 0,05 g/L a cerca de 10 g/L.

5                   30. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição compreende um tensoativo não-iônico e um tensoativo aniônico.

31. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, compreendendo adicionalmente um ou mais compostos hidrotrópicos.

10                   32. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que o um ou mais compostos hidrotrópicos compreendem cumeno sulfato de sódio.

33. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição é preparada por bateladas, combinando-se os  
15 componentes da composição de eletrólito e os componentes da composição orgânica no momento de uso.

34. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição de eletrólito e a composição orgânica são preparadas como composições separadas, e volumes predeterminados da composição de eletrólito e da composição orgânica são combinados no momento do  
20 uso para formar a composição de galvanização.

35. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição de eletrólito é preparada antes do momento de uso, e os componentes da composição orgânica são adicionados à composição de eletrólito no momento de uso para preparar a dita composição de galva-  
25 nização.

36. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição de galvanização é completamente livre de agentes quelantes.

30                   37. Composição de galvanização, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição de galvanização é completamente livre de agentes produtores de íons de amônio livres em solução.

38. Método para a deposição de uma liga de zinco-níquel sobre um substrato, o método compreendendo a imersão do substrato em uma composição aquosa de galvanização compreendendo uma composição de eletrólito e uma composição orgânica, em que a composição de eletrólito

5 compreende:

- a) uma fonte de íons de zinco;
- b) uma fonte de íons de níquel;
- c) um agente de tamponamento de pH; e
- d) pelo menos um sal inorgânico adicional;

10 a composição orgânica compreende:

- a) um brilhantador de níquel da Classe I;
- b) um brilhantador de níquel da Classe II;
- c) um ácido carboxílico aromático;
- d) um composto de aldeído ou cetona; e
- 15 e) um tensoativo não-iônico ou aniônico;

e em que a composição de galvanização é ácida, substancialmente livre de agentes quelantes e substancialmente livre de agentes produtores de íons de amônio livres em solução; e

a aplicação de uma corrente elétrica ao substrato mergulhado

20 durante um tempo suficiente para depositar uma camada de uma liga de zinco-níquel sobre o substrato.

39. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a camada de liga de zinco-níquel depositada sobre o substrato compreende uma concentração média de níquel de cerca de 5% a cerca de 15%, com base no

25 peso global da camada de deposição, quando a camada de liga de zinco-níquel é depositada a uma densidade de corrente de cerca de  $21,5 \text{ A/m}^2$  (2 ASF) a cerca de  $538 \text{ A/m}^2$  (50 ASF).

40. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a camada de liga de zinco-níquel depositada sobre o substrato compreende uma

30 concentração de níquel média na faixa de cerca de 5% a cerca de 15%, com base no peso global da camada de deposição, quando a camada de liga de zinco-níquel é depositada a uma densidade de corrente de cerca de 5,4

A/m<sup>2</sup> (0,5 ASF) a cerca de 1.292 A/m<sup>2</sup> (120 ASF).

41. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a camada de liga de zinco-níquel é depositada de modo que a concentração de níquel média varie de uma concentração mais elevada a uma concentração mais baixa menos de cerca de 3 pontos percentuais, quando a camada de  
5 liga de zinco-níquel é depositada a uma densidade de corrente de cerca de 21,5 A/m<sup>2</sup> (2 ASF) a cerca de 538 A/m<sup>2</sup> (50 ASF).

42. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a dita composição de galvanização durante o dito método está em uma faixa de  
10 temperatura de cerca de 29,4°C (85°F) a cerca de 48,8°C (120°F).

43. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a composição de eletrólito compreende íons de zinco em uma quantidade de cerca de 15 g/L a cerca de 120 g/L.

44. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a composição de eletrólito compreende íons de níquel em uma quantidade de cerca de 10 g/L a cerca de 100 g/L.  
15

45. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o agente de tamponamento de pH proporciona um tamponamento em uma faixa de pH de cerca de 2 a cerca de 7.  
20

46. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o agente de tamponamento de pH está presente em uma concentração de cerca de 20 g/L a cerca de 60 g/L.

47. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o pelo menos um sal inorgânico adicional está presente em uma concentração de cerca de 50 g/L a cerca de 500 g/L.  
25

48. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o abrihantador de níquel da Classe I está presente em uma concentração de cerca de 0,1 g/L a cerca de 5 g/L.

49. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o abrihantador de níquel da Classe II está presente em uma concentração de cerca de 0,05 g/L a cerca de 3 g/L.  
30

50. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o ácido

carboxílico aromático está presente em uma concentração de cerca de 0,01 g/L a cerca de 3 g/L.

51. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o composto de aldeído ou cetona está presente em uma concentração de cerca de 1 g/L a cerca de 100 g/L.

52. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a composição orgânica inclui dois ou mais compostos de aldeído ou cetona.

53. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o tensoativo não-iônico ou aniônico está presente em uma concentração de cerca de 0,05 g/L a cerca de 10 g/L.

54. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a composição orgânica inclui um tensoativo não-iônico e um tensoativo aniônico.

55. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a composição orgânica também compreende um ou mais compostos hidrotrópicos.

56. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a composição de galvanização é preparada por bateladas combinando-se os componentes da composição de eletrólito e os componentes da composição orgânica no momento de realização do dito método.

57. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a dita composição de eletrólito e a dita composição orgânica são preparadas como composições separadas, e volumes especificados da composição de eletrólito e da composição orgânica são combinados para formar a dita composição de galvanização no momento de realização do dito método.

58. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a dita composição de eletrólito é preparada antes de realizar o dito método, e os componentes da composição orgânica são adicionados à dita composição de eletrólito no momento de realização do dito método para preparar a dita composição de galvanização.

**RESUMO**

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO AQUOSA DE GALVANIZAÇÃO COM LIGA DE ZINCO-NÍQUEL E MÉTODO PARA A DEPOSIÇÃO DE UMA LIGA DE ZINCO-NÍQUEL SOBRE UM SUBSTRATO"**.

5 A invenção apresenta uma composição aquosa de galvanização com liga de zinco-níquel particularmente útil em um método de galvanização para a deposição de uma camada de liga de zinco-níquel sobre um substrato, em que a camada depositada exibe uma concentração de níquel uniforme e boa estética em uma ampla gama de densidades de corrente. A composição de galvanização compreende uma composição de eletrólito e uma  
10 composição orgânica. Em uma modalidade, a composição de eletrólito compreende uma fonte de íons de zinco, uma fonte de íons níquel, um agente de tamponamento de pH e pelo menos um sal adicional, e a composição orgânica compreende um um abrillantador de níquel da Classe I, um abrillantador de níquel da Classe II, um ácido carboxílico aromático, um composto de aldeído ou cetona, e um tensoativo não-iônico ou aniônico. A composição de  
15 galvanização é particularmente livre de quelantes e agentes produtos de amônio livre.