

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2015.04.21</b>	(73) Titular(es): <b>KIESOW DR. BRINKMANN GMBH &amp; CO. KG</b> <b>WITTEKINDSTRAË 27 - 35 32758 DETMOLD</b> <b>DE</b>
(30) Prioridade(s): <b>2014.04.25 DE</b> <b>102014207778</b>	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2015.10.28</b>	(72) Inventor(es): <b>JÖRG CORDES</b> <b>DE</b> <b>GERD SCHÖNGEN</b> <b>DE</b> <b>REINER DICKBREDER</b> <b>DE</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2017.04.05</b> <b>126/2017</b>	(74) Mandatário: <b>ANTÓNIO INFANTE DA CÂMARA TRIGUEIROS DE ARAGÃO</b> <b>RUA DO PATROCÍNIO, Nº 94 1399-019 LISBOA</b> <b>PT</b>

(54) Epígrafe: **BANHO GALVÂNICO OU MISTURA PARA UTILIZAR NUM BANHO GALVÂNICO PARA DEPOSITAR UMA CAMADA DE NÍQUEL BRILHANTE, BEM COMO UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM ARTIGO COM UMA CAMADA DE NÍQUEL BRILHANTE**

(57) Resumo:

DESCREVEM-SE UM BANHO GALVÂNICO PARA PREPARAR UMA CAMADA DE NÍQUEL BRILHANTE SOBRE UM ELEMENTO DE UMA TORNEIRA PARA UMA TUBAGEM PARA A CONDUÇÃO DE ÁGUA OU UMA MISTURA PARA UTILIZAR NUM BANHO GALVÂNICO, EM QUE A MISTURA EM SOLUÇÃO AQUOSA COMPREENDE OU O BANHO GALVÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA COMPREENDE: (C) SULFIMIDA DE ÁCIDO BENZÓICO E/OU ANIÕES DE SULFIMIDA DE ÁCIDO BENZOICO, (H) UM, DOIS, MAIS DE DOIS OU TODOS OS COMPOSTOS SELECIONADOS DO GRUPO CONSTITUÍDO POR: HIDRATO DE CLORAL, HIDRATO DE BROMAL, ÁCIDO FÓRMICO, FORMIATO, ÁCIDO ACÉTICO, ACETATO, ALDEÍDOS ALIFÁTICOS SUBSTITUÍDOS OU NÃO SUBSTITUÍDOS (A) IÕES DE NÍQUEL, (B) UM OU VÁRIOS ÁCIDOS (E) UM OU VÁRIOS COMPOSTOS ACETILÉNICOS INSATURADOS DA FÓRMULA (I), EM QUE R1 É UM ALQUILO(C1-C4) SUBSTITUÍDO COM, HIDROXILO, AMINO, ALQUILAMINO(C1-C4) OU DI(ALQUILO(C1-C4)) OU HIDROGÉNIO OU UM ALQUILO(C1-C4) E R2 É UM ALQUILO(C1-C4) SUBSTITUÍDO COM, HIDROXILO, AMINO, ALQUILAMINO(C1-C4) OU DI(ALQUIL(C1-C4)), (F) UMA OU VÁRIAS BETAÍNAS DA FÓRMULA (II),

## RESUMO

### **"BANHO GALVÂNICO OU MISTURA PARA UTILIZAR NUM BANHO GALVÂNICO PARA DEPOSITAR UMA CAMADA DE NÍQUEL BRILHANTE, BEM COMO UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM ARTIGO COM UMA CAMADA DE NÍQUEL BRILHANTE"**

Descrevem-se um banho galvânico para preparar uma camada de níquel brilhante sobre um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água ou uma mistura para utilizar num banho galvânico, em que a mistura em solução aquosa compreende ou o banho galvânico em solução aquosa compreende:

(c) sulfimida de ácido benzóico e/ou aniões de sulfimida de ácido benzoico,

(h) um, dois, mais de dois ou todos os compostos selecionados do grupo constituído por:

hidrato de cloral, hidrato de bromal, ácido fórmico, formiato, ácido acético, acetato, aldeídos alifáticos substituídos ou não substituídos

(a) iões de níquel,

(b) um ou vários ácidos

(e) um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I),



(I),

em que

$R^1$  é um alquilo ( $C_1-C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1-C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1-C_4$ )) ou hidrogénio ou um alquilo ( $C_1-C_4$ )

e

$R^2$  é um alquilo ( $C_1-C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1-C_4$ ) ou di(alquil ( $C_1-C_4$ )),

(f) uma ou várias betaínas da fórmula (II),

## **DESCRIÇÃO**

**"BANHO GALVÂNICO OU MISTURA PARA UTILIZAR NUM BANHO GALVÂNICO  
PARA DEPOSITAR UMA CAMADA DE NÍQUEL BRILHANTE, BEM COMO UM  
PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM ARTIGO COM UMA CAMADA DE NÍQUEL  
BRILHANTE"**

A presente invenção refere-se a um banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante, uma mistura correspondente para utilizar num banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante, um processo correspondente para preparar um artigo com uma camada de níquel brilhante por deposição de níquel sobre uma peça correspondente, à utilização de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção para a deposição ou produção de uma camada de níquel brilhante, bem como a um artigo compreendendo uma camada de níquel brilhante de acordo com a invenção.

Banhos galvânicos e processos para a deposição galvânica de uma camada de níquel brilhante são conhecidos do estado da técnica.

Assim sendo, o pedido de patente internacional com o número de publicação WO 93/15241 A1 refere-se, por exemplo, a um processo para preparar peças moldadas niqueladas por deposição galvânica de níquel a partir de banhos aquosos ácidos, que contêm um ou vários sais de níquel, um ou vários ácidos inorgânicos e, pelo menos, dois agentes abrilhantadores como constituintes essenciais. A publicação refere-se adicionalmente a uma mistura de agentes abrilhantadores utilizável para o

processo. Como classes de substâncias criadores de brilho mencionam-se:

- Sulfonimidas, p. ex. sulfimida de ácido benzóico
- Sulfonamidas
- Ácidos benzenossulfônicos, p. ex. ácido mono-, di- e tribenzenossulfônico
- Ácidos naftalenossulfônicos, p. ex. ácido mono-, di- e trinaftalenossulfônico
- Ácidos alquilsulfônicos
- Ácido sulfínico
- Sulfonatos arilsulfônicos
- Compostos alifáticos com compostos etileno e/ou acetileno, p. ex., butinodiol
- Heterociclos azotados mono e polinucleares, que podem conter ainda heteroátomos adicionais, tais como enxofre ou selênio
- Cumarina
- Aminas e compostos quaternários de amônio como agentes de nivelamento
- Sacarina.

O pedido de patente internacional com o número de publicação WO 91/16474 A1 revela um banho de níquel brilhante ácido que contém, como constituintes essenciais, sulfato de níquel, cloreto de níquel, ácido bórico, 2-etil-hexilsulfato-sal de sódio como reticulante, sacarina, formaldeído e uma betaína.

O pedido de patente alemão com o número de publicação DE 19610361 A1 divulga um banho, bem como um processo para a deposição galvânica de níquel semibrilhante. Para a deposição galvânica de uma camada de níquel semibrilhante sobre um suporte emprega-se como agente abrilhantador um ou vários compostos

N-alil- ou N-vinilamónio cíclicos, em particular compostos de piridínio. A patente remete ela própria, por sua vez, para uma série de publicações do estado da técnica, que se referem à deposição galvânica de níquel semibrilhante. Mencionam-se, além disso, diversos compostos químicos que podem ser empregues no banho galvânico. Desta forma, nos banhos estão sempre contidos, pelo menos, um a dois, eventualmente também mais sais de níquel, tal como, por exemplo, sulfato de níquel, cloreto de níquel, fluoreto de níquel e outros e, pelo menos, um ácido inorgânico, tal como, por exemplo, ácido sulfúrico ou ácido bórico.

A patente alemã com o número de publicação DE 102008056470 B3 descreve adicionalmente um processo para analisar uma camada metálica, que se encontra isoladamente sobre uma base ou que é constituinte de um sistema de camadas metálicas multiestratificado, bem como um processo para o controlo analítico de um electrólito de deposição que serve para a deposição de uma camada metálica desse género. Numa forma de realização preferida da invenção, a camada metálica é uma camada de níquel depositada por via eletrolítica. Tal como exposto na introdução da descrição da patente alemã com o número de publicação DE 102008056470 B3, as camadas de níquel depositadas por via eletrolítica são aplicadas como revestimentos protetores contra a corrosão sobre componentes de diferentes materiais, por exemplo de cobre, latão ou aço ou também de plástico, em que as camadas de níquel são depositadas com diferentes qualidades e numa determinada sequência, nomeadamente, por exemplo, como camada de níquel semibrilhante, camada de níquel brilhante, eventualmente com uma camada intermédia particularmente rica em enxofre, e por sua vez como camada de níquel semibrilhante, que é depositada eventualmente em conjunto com partículas.

A composição base de um electrólito de deposição de níquel segundo a publicação DE 102008056470 B3 é tipicamente um assim denominado banho de níquel de Watts, que contém iões de níquel, cloreto, sulfato e ácido bórico, por exemplo, com a seguinte composição: 60 g/L de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 270 g/L de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 45 g/L de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . O valor de pH do electrólito de deposição perfaz de um modo geral 2,5-6,0, de um modo preferido, 3-4,5 e em particular aproximadamente 4,0. A deposição é conduzida a uma temperatura de 40-70 °C, de um modo preferido, 50-60 °C e, em particular, aproximadamente 55 °C. As respetivas camadas são depositadas por via eletrolítica a partir de electrólitos de deposição com diferentes composições, em particular relativamente aos aditivos. A camada base semibrilhante sobre o material de substrato contém tipicamente ácido salicílico, derivados de acetileno, tais como hexinodiol ou butinodiol, derivados de álcool propargílico, formaldeído e/ou hidrato de cloral ou também misturas destes compostos como aditivos. A camada intermédia brilhante ou mate rica em enxofre eventualmente depositada contém tipicamente sacarina, ácidos sulfónicos e/ou derivados de acetileno como aditivos. A camada de níquel brilhante contém tipicamente compostos sulfurados como aditivos, por exemplo ácido toluenossulfónico ou sulfonatos de propargilo e adicionalmente sacarina no lugar do ácido salicílico ou misturas destes compostos. A camada de níquel semibrilhante superior contém tipicamente sacarina ou um sal de sacarina, hidrato de cloral e/ou formaldeído ou também misturas destes compostos como aditivos e, eventualmente, adicionalmente partículas de, por exemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para além disso, os eletrólitos de deposição podem conter aditivos adicionais, por exemplo, agentes abrillantadores e reticulantes.

O documento CH 514683 refere-se a um "Processo e banho para a niquelagem por via eletrolítica" (título).

As publicações mencionadas anteriormente e o estado da técnica exposto nestas descrevem as respectivas vantagens dos compostos individuais e sua combinação relativamente à proteção contra a corrosão, ao nivelamento, à ductilidade, ao grau de brilho e de cobertura da camada de níquel ou de níquel semibrilhante depositada por via galvânica. Um objeto central no estado da técnica assenta, em particular, sobre a melhoria da proteção contra a corrosão das respectivas camadas de níquel, que se pretende solucionar na maioria dos casos através do emprego de sistemas de níquel em dúplex e triplex com propriedades de proteção contra a corrosão. Tais sistemas são formados, na maioria dos casos, a partir de uma camada de níquel semibrilhante, de níquel brilhante e de uma camada de cromo, que aproveitam a diferença de potencial entre a camada de níquel semibrilhante e a camada de níquel brilhante. Neste caso, assim que a camada de cromo superior é danificada, os agentes corrosivos atacam, em primeiro lugar, a camada menos nobre de níquel brilhante (o denominada ânodo vítima) que a atingem através da camada de cromo danificada, antes de a camada mais nobre de níquel semibrilhante e finalmente o próprio material base serem atacados. Neste caso, as camadas de níquel brilhante são menos nobres que a camada de níquel semibrilhante subjacente em virtude da incorporação química de componentes orgânicos sulfurados. Como componentes orgânicos sulfurados neste contexto emprega-se na maioria dos casos sacarina como constituinte da camada de níquel brilhante.

Se bem que os banhos galvânicos para a deposição das respectivas camadas de níquel ou os processos para preparar peças



moldadas niqueladas, divulgados até à data no estado técnica, tinham como objetivo primário uma redução da corrosão relativamente à proteção do material base revestido por via galvânica, ultimamente aumentaram também as exigências quanto às camadas aplicadas por via galvânica sobre o material base relativamente à resistência à migração dos seus constituintes químicos, em particular com a adoção de novos regulamentos relativos à água potável. A par da redução ou prevenção da corrosão como objetivo geral, acresce assim a prevenção ou redução da migração de constituintes das camadas metálicas de proteção aplicadas por via galvânica sobre o material base como novo objetivo ou exigência adicional. É sobretudo a migração de níquel, na qualidade de metal frequentemente empregue na técnica galvânica, a partir do revestimento protetor do material base que representa um perigo para a saúde do consumidor, tendo em conta o facto de o níquel ser considerado um dos agentes desencadeadores mais frequentes de alergias de contacto (dermatite devida ao níquel). Este conhecimento é tido em conta, na Alemanha, entre outros, pelo segundo regulamento para a alteração do regulamento relativo à água potável (TrinkwV 2001), que entrou em vigor a 14 de dezembro de 2012. Desta forma, as denominadas amostras estagnadas só podem fornecer, no máximo, 10 µg de níquel por litro de água potável proveniente da liga ou revestimento analisados. Na maioria dos casos, os revestimentos utilizados, até à data, indiferentemente se revestimentos dúplex ou triplex, não preenchem as exigências do novo regulamento relativo à água potável.

É um objetivo primário da presente invenção disponibilizar um banho galvânico para a deposição de uma camada de níquel brilhante, bem como uma correspondente mistura para utilizar num banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante, a

qual contribui para impedir ou, pelo menos, reduzir nitidamente a migração de níquel, em particular na água potável.

De um modo preferido, o banho galvânico ou a correspondente mistura a indicar deverá possibilitar a deposição de uma camada de níquel brilhante que possua também determinadas propriedades típicas de uma camada semibrilhante de níquel. Estas propriedades incluem, em particular, uma estrutura de camadas colunar, que só era conhecida, até à data, em camadas de níquel semibrilhanes e que é determinável pela medição de uma nítida diferença de potencial entre a camada de níquel semibrilhante e a de níquel brilhante. Uma proteção contra a corrosão efetiva será assim garantida desde logo por um sistema de camadas composto por uma tal camada de níquel brilhante e uma camada de cromo finalizadora.

De acordo com a invenção, o objetivo primário colocado é solucionado por um banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante, bem como uma correspondente mistura para utilizar num banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante de acordo com a reivindicação 1 anexa. A mistura em solução aquosa de acordo com a invenção ou o banho galvânico em solução aquosa de acordo com a invenção compreende

(c) sulfimida de ácido benzóico e/ou aniões de sulfimida de ácido benzóico

e

(h) hidrato de cloral.

O banho galvânico ou a mistura de acordo com a invenção de acordo com a invenção compreende, desta forma, sulfimida de ácido benzóico (sacarina, E954, 1,1-dióxido de 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona, número CAS: 81-07-2) e/ou aniões de sulfimida de ácido benzóico como fonte de enxofre, que conduz a que a camada de níquel brilhante preparada empregando-se um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção seja menos nobre em termos eletroquímicos que uma camada de níquel semibrilhante divulgada no estado da técnica.

Além disso, o banho galvânico de acordo com a invenção ou a mistura de acordo com a invenção compreende um, dois, mais de dois ou todos os compostos selecionados do grupo constituído por hidrato de cloral, hidrato de bromal, ácido fórmico, formiato, ácido acético, acetato, aldeídos alifáticos substituídos ou não substituídos, de um modo particularmente preferido, hidrato de cloral (desidrato de tricloral, desidrato de 2,2,2-tricloroacetal, 2,2,2-tricloro-1,1-etandiol, número CAS: 302-17-0).

A presente invenção assenta sobre a constatação surpreendente que as camadas de níquel brilhante, que são produzidas por meio de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção, cedem nitidamente menos níquel para a água potável do que camadas protetoras de níquel habituais.

Um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura em solução aquosa de acordo com a invenção compreende adicionalmente os seguintes constituintes:

(a) iões de níquel,

(b) um ou vários ácidos, tal como definido como na reivindicação 1,

(e) um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I),



(I),

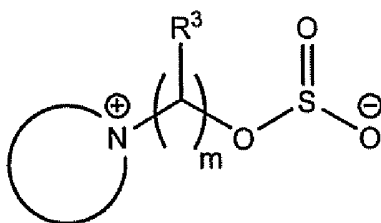
em que

$R^1$  é um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )) ou hidrogénio ou um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )

e

$R^2$  é um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )),

(f) uma ou várias betaínas da fórmula (II),



(II),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

o átomo de azoto é constituinte de um sistema cíclico aromático selecionado do grupo constituído por piridina, quinolina e isoquinolina,

e

m é um número inteiro na gama 1 a 24

e

qualquer  $R^3$  é independentemente um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono ou hidrogénio ou hidroxilo,

(g) um ou vários reticulantes, tal como definido como na reivindicação 1.

Um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura em solução aquosa de acordo com a invenção (de um modo preferido um banho de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção, tal como esta está designada em seguida como "preferida") compreende de um modo preferido adicionalmente

(d) ácido aliilsulfónico e/ou sulfonato de alilo.

O anel representado na fórmula (II), o qual contém um átomo de azoto carregado positivamente como característica identificadora de todas as betaínas da fórmula (II), designa neste caso o sistema cíclico aromático, que é selecionado do grupo constituído por piridina, quinolina e isoquinolina.

Os iões de níquel (componentes (a)) provêm neste caso de um, dois ou mais de dois sais de níquel, tal como, por exemplo, sulfato de níquel, cloreto de níquel, fluoreto de níquel, que estão previstos na forma anidra ou em diferentes formas de hidratação com constituintes do banho galvânico de acordo com a invenção ou da mistura de acordo com a invenção. Para além disso, um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção compreende um ou vários ácidos (componentes (b)), em que o termo "ácido" compreende tanto o composto na forma dissociada como também indissociada no respetivo valor de pH. O ácido ou os ácidos servem em particular para tamponar o valor de pH durante o processo de eletrólise.

Os constituintes de acordo com a invenção sulfinimida de ácido benzóico e/ou aniões de sulfinimida de ácido benzóico (componentes (c)) bem como o ácido alilsulfónico e/ou alilsulfonato opcionalmente presentes (componentes (d)) são agentes de abrilhantamento base (também agentes de abrilhantamento primários). Por abrilhantamento entende-se, em particular, a compensação ou o nivelamento de desnivelamentos no material base, habitualmente à base do emprego de compostos orgânicos tensioativos de baixo peso molecular, numa camada depositada por via galvânica. O termo "nivelamento" designa o nivelamento de desnivelamentos sobre uma (camada de)superfície(s), tal como estas remanescem p. ex. após um polimento precedente sobre a (camada de) superfície(s) (traços de polimento). O polimento de uma camada de superfície(s) é um passo de processamento habitual, que é realizado, em particular, em torneiras, de um modo particularmente preferido no caso de torneiras de latão, zinco ou zinco vazado por pressão, antes da galvanização.

Os agentes abrillantadores servem assim para uma distribuição uniforme de uma camada de níquel aplicada por meio de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção na totalidade da região da densidade de corrente, bem como para a deposição de uma camada de níquel dúctil isenta de tensão. Como componente(s) (c) ou no componente (c) empregam-se neste caso, de um modo particularmente preferido, sulfimida de ácido benzóico-sal de sódio (número CAS: 128-44-9) e/ou, como componentes (d) ou no componente (d), ácido alilsulfónico-sal de sódio (prop-2-en-1-sulfonato de sódio, alilsulfonato de sódio, ácido prop-2-en-1-sulfónico-sal de sódio, número CAS: 2495-39-8).

Os constituintes de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção expostos em seguida, tais como um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I) (componentes (e)), uma ou várias betaínas da fórmula (II) (componentes (f)), bem como um ou vários reticulantes (componentes (g)) fomentam, entre outros, o abrillantamento de uma camada de níquel brilhante aplicada por meio de banho galvânico de acordo com a invenção ou por meio da mistura de acordo com a invenção sobre um material base.

As betaínas da fórmula (II) (componentes (f)) bem como os compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I) (componentes (e)) são igualmente designados de agentes abrillantadores (também agentes abrillantadores secundários). Os reticulantes contidos num banho galvânico de acordo com a invenção ou numa mistura de acordo com a invenção provocam uma diminuição da tensão superficial, fomentando uma rápida remoção de hidrogénio originado no cátodo durante a galvanização.

Os compostos da fórmula (I) (componentes (e)) empregues de um modo particularmente preferido são, neste caso, álcool propargílico (2-propin-1-ol, número CAS: 107-19-7), 2-butin-1,4-diol (but-2-in-1,4-diol, 1,4-butinodiol, bis(hidroximetano)acetileno, butinodiol, número CAS: 110-65-6), hex-3-in-2,5-diol (3-hexino-2,5-diol, di(1-hidroxietil)acetileno, bis(1-hidroxietil)acetileno, número CAS: 3031-66-1) e 1-dietilamino-prop-2-ina (N,N-dietil-prop-2-in-1-amina). Estes compostos podem ser empregues individualmente ou em combinação.

Os compostos da fórmula (II) (componentes (f)) empregues de um modo particularmente preferido são piridíniopropilsulfobetaina (PPS, 1-(3-sulfopropil)piridíniobetaina, NDSB 201, 3-(1-piridínio)-1-propanossulfonato, número CAS: 15471-17-7) e 1-(2-hidroxi-3-sulfopropil)piridíniobetaina (PPS-OH, número CAS: 3918-73-8). Estes compostos podem ser empregues individualmente ou em combinação entre si. Os compostos da fórmula (II) preferidos são empregues, de um modo preferido, com componentes adicionais, que são designados anterior e posteriormente como preferidos.

Um banho galvânico de acordo com a invenção compreende ou uma mistura de acordo com a invenção compreende em solução aquosa

(b) um ou vários ácidos inorgânicos seleccionados do grupo constituído por:

ácido sulfúrico, ácido bórico e ácido clorídrico



e/ou

um ou vários ácidos orgânicos selecionados do grupo constituído por:

ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico e ácido amidossulfónico,

e

(g) um ou vários reticulantes, em que o reticulante é selecionado ou um ou vários ou todos os vários reticulantes são selecionados do grupo constituído por

(i) sulfatos de éteres de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(ii) sulfatos de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(iii) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- sulfatos de álcoois gordos,

- (iv) misturas compreendendo ou constituídas por
  - ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos
  - e
  - ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,
- (v) misturas compreendendo ou constituídas por
  - sulfatos de éteres de álcoois gordos
  - e
  - ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,
  - e
- (vi) misturas compreendendo ou constituídas por
  - ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos
  - e
  - sulfatos de álcoois gordos,

em que o reticulante selecionado comporta um grupo alquilo ramificado ou linear como cadeia carbonada ou os reticulantes selecionados comportam, respetiva e independentemente uns dos outros, um grupo alquilo ramificado ou não ramificado como cadeias carbonadas.

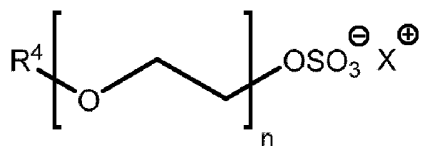
Alternativa ou complementarmente é preferido, em certos casos, o emprego de sais do ácido sulfossuccínico (de um modo preferido sais de sódios) como reticulante num banho galvânico de acordo com a invenção ou numa mistura de acordo com a invenção.

O ácido empregue ou os ácidos empregues são selecionados, neste caso, de um modo particularmente preferido, do grupo constituído por ácido sulfúrico, ácido bórico e ácido clorídrico. Como reticulante particularmente preferido emprega-se um sulfato de éter de oxoálcool ( $C_{13}-C_{15}$ ) (número CAS: 78330-30-0). O laurilsulfato de sódio (dodecilsulfato de sódio, dodecilsulfato-sal de sódio, éster dodecílico do ácido sulfúrico-sal de sódio, SLS, SDS, NLS, número CAS: 151-21-3) é igualmente empregue, de um modo preferido, como reticulante. Estes compostos podem ser empregues individualmente ou em combinação e são empregues, de um modo preferido, em conjunto, com componentes adicionais, que são designados anterior e posteriormente como preferidos.

Um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção compreende, de um modo preferido, tal como descrito anteriormente, sulfatos de éteres de álcoois gordos e/ou sulfatos de álcoois gordos e/ou ácidos dos sulfatos de álcoois gordos e/ou ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

em que os sulfatos de éteres de álcoois gordos são selecionados do grupo constituído por

sulfatos de éteres de álcoois gordos da fórmula (III),



(III),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

R<sup>4</sup> é um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono,

e

X é selecionado do grupo constituído por

Li, Na, K, Rb, Cs e NH<sub>4</sub>,

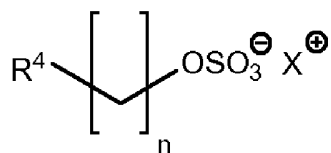
e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

e/ou

em que os sulfatos de álcoois gordos são selecionados do grupo constituído por

sulfatos de álcoois gordos da fórmula (IV),



(IV),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

R<sup>4</sup> é um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono,

e

X é selecionado do grupo constituído por

Li, Na, K, Rb, Cs e NH<sub>4</sub>,

e/ou

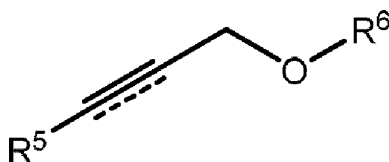
ácidos originados a partir destes por protonação dos sulfatos de álcoois gordos.

Os compostos da fórmula (IV) particularmente preferidos são, neste caso, 2-etil-hexilsulfato-sal de sódio (CAS: 126-92-1) e laurilsulfato de sódio (ver acima). Estes compostos podem ser empregues individualmente ou em combinação e são empregues,

de um modo preferido, em conjunto com componentes adicionais, que são designados anterior e posteriormente como preferidos.


Um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção (de um modo preferido, um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção designados anteriormente como "preferidos") compreende também, de um modo preferido, a par dos constituintes mencionados acima

(i) um ou vários compostos da fórmula (V),



(V),

em que

 é uma ligação dupla com configuração *cis* ou *trans* ou uma ligação tripla e

R<sup>5</sup> é um alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>

e

R<sup>6</sup> é um alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou um resíduo de ácido sufónico ou seu sal,

em que  $R^5$  e  $R^6$  não significam simultaneamente hidrogénio,

e

em que a linha tracejada é uma ligação.

São particularmente preferidos compostos da fórmula (V), que são selecionados do grupo constituído por 2-butin-1,4-dioltóxilato (2,2'-(but-2-in-1,4-diilbis(oxi))bis(etan-1-ol)), 2-butin-1,4-dioltpropoxilato (4-(3-hidroxipropoxi)but-2-in-1-ol), etoxilato de álcool propargílico (2-(prop-2-in-1-iloxi)etan-1-ol), sulfonato de sódio de propargilo (prop-2-in-1-ilsulfito-sal de sódio, número CAS: 55947-46-1) e vinilsulfonato de sódio (SVS, etilenossulfonato de sódio, ácido vinilsulfónico-sal de sódio, ácido etilenossulfónico-sal de sódio, número CAS: 3039-83-6). Estes compostos podem ser empregues individualmente ou em combinação e são empregues, de um modo preferido, em conjunto com componentes adicionais, que são designados anterior e posteriormente como preferidos.

Um banho galvânico particularmente preferido na prática compreende os seguintes constituintes ou uma mistura particularmente preferida na prática em solução aquosa compreende um, vários ou todos os seguintes constituintes (nas concentrações indicadas):

(a) iões de níquel numa quantidade total de 1,12 a 1,67 mole/L, e/ou

(b) um ou vários ácidos inorgânicos selecionados do grupo constituído por:

ácido sulfúrico, ácido bórico e ácido clorídrico

e/ou

um ou vários ácidos orgânicos selecionados do grupo constituído por:

ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico e ácido amidossulfónico,

numa quantidade total de 0,485 a 0,97 mole/L, e/ou

(c) sulfimida de ácido benzóico e aniões de sulfimida de ácido benzóico numa quantidade total de 0,0055 a 0,0274 mole/L, e/ou

(d) ácido alilsulfónico e alilsulfonato numa quantidade total de 0,006 a 0,025 mole/L, e/ou

(e) um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I),



(I),

em que

R<sup>1</sup> é um alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou di(alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)) ou hidrogénio ou um alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

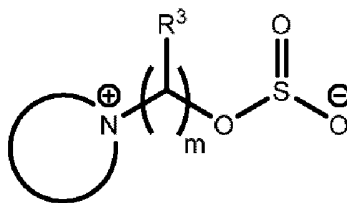
e



$R^2$  é um alquilo ( $C_1-C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1-C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1-C_4$ )),

numa quantidade total de 0,00036 a 0,1438 mole/L, e/ou

(f) uma ou várias betainas da fórmula (II)



(II),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

o átomo de azoto é constituinte de um sistema cíclico aromático selecionado do grupo constituído por piridina, quinolina e isoquinolina,

e

m é um número inteiro na gama 1 a 24

e

qualquer  $R^3$  é independentemente um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono ou hidrogénio ou hidroxilo,

numa quantidade total de 0,00025 a 0,0025 mole/L, e/ou

(g) um ou vários reticulantes, em que o reticulante é selecionado ou um ou vários ou todos os vários reticulantes são selecionados do grupo constituído por

(i) sulfatos de éteres de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(ii) sulfatos de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(iii) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- sulfatos de álcoois gordos,

(iv) misturas compreendendo ou constituídas por

- ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

(v) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

e

(vi) misturas compreendendo ou constituídas por

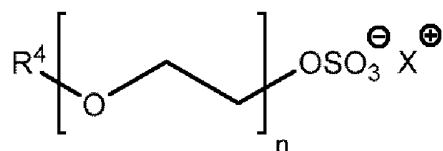
- ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- sulfatos de álcoois gordos,

em que os sulfatos de éteres de álcoois gordos são seleccionados do grupo constituído por

sulfatos de éteres de álcoois gordos da fórmula (III),



(III),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

R<sup>4</sup> é um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono,

e

X é selecionado do grupo constituído por

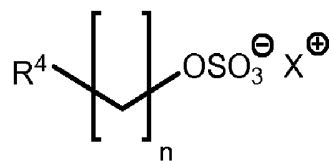
Li, Na, K, Rb, Cs e NH<sub>4</sub>,

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

e/ou

em que os sulfatos de álcoois gordos são selecionados do grupo constituído por sulfatos de álcoois gordos da fórmula (IV),



(IV),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

$R^4$  é um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono,

e

X é selecionado do grupo constituído por

Li, Na, K, Rb, Cs e  $NH_4$ ,

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

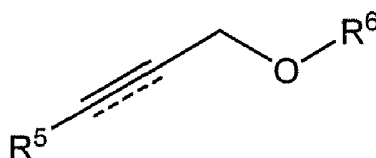
numa quantidade total de 0,0006 a 0,025 mole/L, e/ou

(h) hidrato de cloral

numa quantidade total de 0,003 a 0,018 mole/L, e/ou

(i) um ou vários compostos da fórmula (V),

(ii)



(V),

em que

 é uma ligação dupla com configuração *cis* ou *trans* ou uma ligação tripla

e

R<sup>5</sup> é um alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>

e

R<sup>6</sup> é um alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou um resíduo de ácido sufónico ou seu sal,

em que R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> não significam simultaneamente hidrogénio,

e

em que a linha tracejada é uma ligação

numa quantidade total a 0,0025 mole/L.

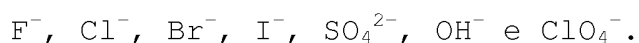
É muito particularmente preferido um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção que contenha ou contenha todos os constituintes (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) designados anteriormente nas concentrações indicadas anteriormente.

Os constituintes individuais, anteriormente expostos, de um banho galvânico particularmente preferido, na prática, de acordo com a invenção, ou de uma mistura particularmente preferida de

acordo com a invenção são adicionados ao banho galvânico de acordo com a invenção ou à mistura de acordo com a invenção após análise de controlo (por exemplo por meio de análise de HPLC) em função da necessidade, consoante o decurso do processo galvânico e em função do respetivo consumo dos constituintes expostos anteriormente.

Na presença de catiões, um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção compreende naturalmente a quantidade necessária de contraniões para a compensação de carga.

Um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção (de um modo preferido um banho galvânico ou uma mistura de acordo com a invenção designados anteriormente como "preferidos" de acordo com a invenção) compreende, de um modo preferido, a par dos constituintes mencionados mais acima, um, dois, mais de dois ou todos os aniões selecionados do grupo constituído por



Um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção compreende adicionalmente, de um modo preferido, um, dois, mais de dois ou todos os catiões selecionados do grupo constituído por



Um banho galvânico particularmente preferido, na prática, de acordo com a invenção ou uma mistura particularmente preferida, de acordo com a invenção compreende

(h) dois ou todos os compostos selecionados do grupo constituído por:

hidrato de cloral, hidrato de bromal, formaldeído e acetaldeído,

em que um dos compostos é hidrato de cloral.

É muito particularmente preferido, na prática, um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção, que é uma solução monofásica.

É particularmente preferido um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção, que não compreende partículas de óxido de silício nem partículas de óxido de alumínio suspensas.

É muito particularmente preferido um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção, que não compreende partículas de óxido suspensas.

É também preferido um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção, que não compreende partículas suspensas no banho galvânico ou na mistura.

É particularmente preferido um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção com um valor de pH na gama de 2,8 a 5,2, de um modo preferido, de 3,8 a 4,8. Para tais valores de pH e temperaturas adequadas, os constituintes individuais de um banho galvânico preferido de



acordo com a invenção ou de uma mistura preferida de acordo com a invenção são particularmente bem solúveis em água.

É muito particularmente preferido um banho galvânico de acordo com a invenção ou uma mistura de acordo com a invenção, preparável por mistura de vários componentes, em que vários componentes são selecionados do grupo constituído por

(a1) sulfato de níquel,

(a2) cloreto de níquel,

(b1) ácido bórico,

(c1) sulfimida de ácido benzóico-sal de sódio,

(d1) ácido alilsulfónico-sal de sódio,

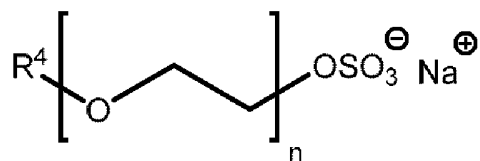
(e1) 2-prop-in-1-ol,

(e2) 1-dietilamino-prop-2-in,

(e3) hex-3-in-2,5-diol,

(f1) piridíniopropilsulfobetaina,

(g-VI) sal de sódio de um sulfato de éter de álcool gordo da fórmula (VI),



(VI),

em que

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

R<sup>4</sup> é um grupo alquilo saturado, ramificado ou saturado, não ramificado com 1 a 20 átomos de carbono,

(h1) hidrato de cloral,

(i1) prop-2-in-1-ol-etoxilato.

É adicionalmente muito particularmente preferido um banho galvânico de acordo com a invenção (de um modo preferido um banho galvânico designado anteriormente como "preferido" de acordo com a invenção), preparável por mistura de vários componentes, em que vários dos componentes são selecionados do grupo constituído por

(a) iões de níquel numa quantidade total de 1,12 a 1,67 mole/L,

(b1) ácido bórico numa quantidade total de 0,485 a 0,97 mole/L,

(c) aniões de sulfimida de ácido benzóico numa quantidade total de 0,0055 a 0,0274 mole/L,

(d) alilsulfonato numa quantidade total de 0,006 a 0,025 mole/L,

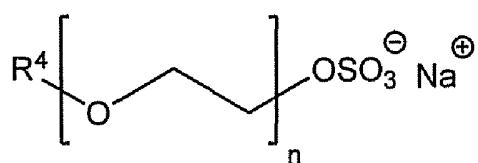
(e1) 2-prop-in-1-ol numa quantidade total de 0,00036 a 0,0089 mole/L,

(e2) 1-dietilamino-prop-2-in numa quantidade total de 0 a 0,0045 mole/L,

(e3) hex-3-in-2,5-diol numa quantidade total de 0 a 0,0088 mole/L,

(f1) piridíniopropilsulfobetaina numa quantidade total de 0,00025 a 0,0025 mole/L,

(g) sal de sódio de um sulfato de éter de álcool gordo da fórmula (VI),



(VI),

em que

n é respetiva e independentemente um número inteiro na gama 1 a 24

e

R<sup>4</sup> é respectiva e independentemente um grupo alquilo saturado, ramificado ou saturado, não ramificado com 1 a 20 átomos de carbono,

numa quantidade total de 0,0006 a 0,025 mole/L,

(h1) hidrato de cloral numa quantidade total de 0,003 a 0,018 mole/L,

e

(i1) prop-2-in-1-ol-etoxilato numa quantidade total de 0 a 0,0025 mole/L.

Neste caso, todas as indicações de concentração são relativas ao banho galvânico.

A presente invenção refere-se também a um processo para preparar um artigo com uma camada de níquel brilhante por deposição de níquel sobre uma peça correspondente, com os seguintes passos:

(a) Disponibilização e/ou preparação de um banho galvânico ou uma mistura de acordo com a invenção

(b) Deposição galvânica de níquel a partir do banho galvânico ou da mistura disponibilizados ou preparados sobre a peça para produzir a camada de níquel brilhante.

Num processo de acordo com a invenção, a temperatura do banho galvânico ou da mistura no passo (b) situa-se, de um modo preferido, na gama de 40 a 70 °C, de um modo preferido, na gama de 50-60 °C. Para tais temperaturas, os constituintes individuais de um banho galvânico preferido de acordo com a invenção ou de uma mistura preferida de acordo com a invenção são particularmente bem solúveis em água.

De um modo preferido, num processo de acordo com a invenção, no passo (b), a camada de níquel brilhante é depositada sobre uma superfície de cobre, latão ou zinco da peça.

É muito particularmente preferido um processo de acordo com a invenção no qual o artigo é um elemento de uma tubagem ou um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água.

É adicionalmente particularmente preferido um processo de acordo com a invenção, em que a deposição acima explicada se dá sobre uma superfície da peça, em que esta superfície é parte de uma camada de níquel brilhante da peça.

É muito particularmente preferido um processo de acordo com a invenção com o seguinte passo adicional:

(c) Deposição, de um modo preferido deposição galvânica, de uma camada metálica adicional sobre a camada de níquel brilhante, de um modo preferido deposição galvânica de uma camada de cromo sobre a camada de níquel brilhante.

É preferido, num processo de acordo com a invenção, soprar ar no banho galvânico de acordo com a invenção e/ou agitar a peça sobre a qual se pretende depositar níquel por via galvânica, no banho galvânico ou na mistura. Tanto o sopro de ar como também a movimentação da peça no banho galvânico de acordo com a invenção ou na mistura de acordo com a invenção serve neste caso para melhorar a troca de eletrólitos na superfície da peça sobre a qual se pretende depositar níquel por via galvânica.

É adicionalmente preferido um processo de acordo com a invenção, no qual a deposição eletrolítica de níquel se dá num recipiente de aço com um forro resistente a ácido suficiente para as finalidades destinadas (p. ex. PVC) ou num recipiente de plástico.

Os constituintes definidos (preferidos) anteriormente de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção são dissolvidos habitualmente em água completamente dessalinizada a uma temperatura de 50 °C sob agitação. Como material dos ânodos utiliza-se níquel metálico na forma de placas, quadrados ou coroas ou numa outra forma adequada. A peça que se pretende niquelar é conectada como cátodo, e alimenta-se os elétrodos habitualmente por via de um retificador com corrente contínua. A quantidade de corrente necessária perfaz tipicamente 2 - 8 amperes por cada  $\text{dm}^2$  ( $\text{A}/\text{dm}^2$ ) de área catódica. A velocidade de deposição de níquel sobre a peça conectada como cátodo perfaz em regra aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de níquel/minuto para uma quantidade de corrente de 5  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Um movimento catódico (movimento relativo face ao eletrólito) é frequentemente necessário de modo a garantir uma troca ótima de eletrólitos na superfície catódica. Alternativa ou

adicionalmente pode circular-se o banho galvânico de acordo com a invenção ou a mistura de acordo com a invenção por sopro de ar comprimido (movimentação de ar). Durante o decurso do processo é em regra necessário uma filtração do banho galvânico de acordo com a invenção ou da mistura de acordo com a invenção.

O controlo analítico da composição de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção descrita anteriormente como parte do processo igualmente de acordo com a invenção é realizado, de um modo preferido, por titulação no caso da concentração de ácidos e de cloretos, por meio de análise de HPLC no caso da concentração de agentes abrillantadores, por meio de medição da tensão superficial no caso dos reticulantes e no caso da concentração de (iões)níquel por meio de análise química ou AAS (espectroscopia de absorção atómica). A AAS permite determinar adicionalmente a concentração de metais estranhos eventualmente presentes no banho galvânico ou na mistura.

A presente invenção refere-se além disso à utilização de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção tal como precedentemente descrito para a deposição ou produção de uma camada de níquel brilhante. As exposições acima relativas a configurações preferidas de banhos ou misturas de acordo com a invenção são correspondentemente válidas.

A presente invenção refere-se também à utilização de um banho galvânico ou de uma mistura tal como descrito precedentemente para a deposição ou produção de uma camada de níquel brilhante sobre um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água. As exposições acima relativas a

configurações preferidas de banhos ou misturas de acordo com a invenção são correspondentemente válidas.

Revela-se além disso um artigo, de um modo particularmente preferido, um elemento de uma tubagem ou um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água, compreendendo uma camada de níquel brilhante, em que a camada de níquel brilhante é preparável

- por deposição de níquel sobre a correspondente peça utilizando-se um banho galvânico ou uma mistura tal como descrito precedentemente

ou

- por meio de um processo tal como descrito precedentemente.

Explicam-se em seguida, mais detalhadamente, aspetos específicos no contexto da invenção definida nas reivindicações:

1. Banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante ou mistura para utilizar num banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante, em que a mistura em solução aquosa compreende ou o banho galvânico em solução aquosa compreende:

(c) sulfimida de ácido benzóico e/ou aniões de sulfimida de ácido benzóico

e



(h) um, dois, mais de dois ou todos os compostos selecionados do grupo constituído por:

hidrato de cloral, hidrato de bromal, ácido fórmico, formiato, ácido acético, acetato, aldeídos alifáticos substituídos ou não substituídos,

em que o banho galvânico compreende adicionalmente os seguintes constituintes ou a mistura compreende adicionalmente os seguintes constituintes:

(a) iões de níquel,

(b) um ou vários ácidos,

(e) um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I),



(I),

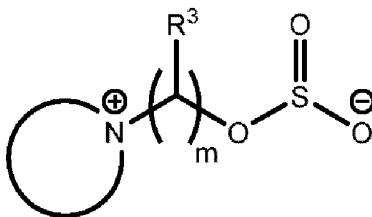
em que

$R^1$  é um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )) ou hidrogénio ou um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )

e

$R^2$  é um alquilo ( $C_1-C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1-C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1-C_4$ )),

(f) uma ou várias betainas da fórmula (II),



(II),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

o átomo de azoto é constituinte de um sistema cíclico aromático selecionado do grupo constituído por piridina, quinolina e isoquinolina,

e

m é um número inteiro na gama 1 a 24

e

qualquer  $R^3$  é independentemente um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono ou hidrogénio ou hidroxilo,

(g) um ou vários reticulantes.

2. Banho galvânico ou mistura de acordo com o aspeto 1, em que o banho galvânico compreende os seguintes constituintes ou a

mistura em solução aquosa compreende um, vários ou todos os seguintes constituintes:

- (b) um ou vários ácidos inorgânicos selecionados do grupo constituído por:

ácido sulfúrico, ácido bórico e ácido clorídrico

e/ou

um ou vários ácidos orgânicos selecionados do grupo constituído por:

ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico e ácido amidossulfónico,

e/ou

- (g) um ou vários reticulantes, em que o reticulante é selecionado ou um ou vários ou todos os vários reticulantes são selecionados do grupo constituído por

(i) sulfatos de éteres de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(ii) sulfatos de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(iii) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- sulfatos de álcoois gordos,

(iv) misturas compreendendo ou constituídas por

- ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

(v) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

e

(vi) misturas compreendendo ou constituídas por

- ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

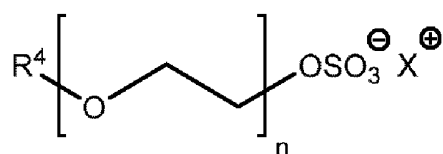
- sulfatos de álcoois gordos,

em que o reticulante selecionado comporta um grupo alquilo ramificado ou linear como cadeia carbonada ou os reticulantes selecionados comportam respetivamente, independentemente uns dos outros, grupos alquilo ramificados ou lineares como cadeias carbonadas

e/ou em que o reticulante é selecionado ou um ou vários ou todos os vários reticulantes são selecionados do grupo constituído por sais do ácido sulfossuccínico.

3. Banho galvânico ou mistura de acordo com o aspeto 2, em que os sulfatos de éteres de álcoois gordos são selecionados do grupo constituído por

sulfatos de éteres de álcoois gordos da fórmula (III),



(III),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

$R^4$  é um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono, e

X é selecionado do grupo constituído por

Li, Na, K, Rb, Cs e  $NH_4$ ,

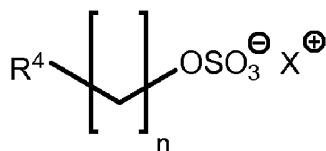
e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

e/ou

em que os sulfatos de álcoois gordos são selecionados do grupo constituído

por sulfatos de álcoois gordos da fórmula (IV),



(IV),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

$R^4$  é um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono,

e

X é seleccionado do grupo constituído por

Li, Na, K, Rb, Cs e NH<sub>4</sub>,

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação.


4. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico compreende adicionalmente os seguintes constituintes ou a mistura em solução aquosa compreende adicionalmente um, vários ou todos os seguintes constituintes:

(i) um ou vários compostos da fórmula (V),



(V),

em que

 é uma ligação dupla com configuração *cis* ou *trans* ou uma ligação tripla

e

$R^5$  é um alquilo ( $C_1-C_4$ ) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou  $CH_2OR^6$

e

$R^6$  é um alquilo ( $C_1-C_4$ ) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou um resíduo de ácido sufónico ou um seu sal,

em que  $R^5$  e  $R^6$  não significam simultaneamente hidrogénio,

e

em que a linha tracejada é uma ligação.

5. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico compreende os seguintes constituintes ou a mistura em solução aquosa compreende um, vários ou todos os seguintes constituintes:

(a) iões de níquel numa quantidade total de 1,12 a 1,67 mole/L, e/ou

(b) um ou vários ácidos inorgânicos selecionados do grupo constituído por:

ácido sulfúrico, ácido bórico e ácido clorídrico

e/ou



um ou vários ácidos orgânicos selecionados do grupo constituído por:

ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico e ácido amidossulfónico,

numa quantidade total de 0,485 a 0,97 mole/L, e/ou

(c) sulfimida de ácido benzóico e aniões de sulfimida de ácido benzóico numa quantidade total de 0,0055 a 0,0274 mole/L, e/ou

(d) ácido alilsulfónico e alilsulfonato numa quantidade total de 0,006 a 0,025 mole/L, e/ou

(e) um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I),



(I),

em que

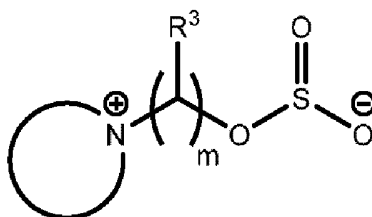
$R^1$  é um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )) ou hidrogénio ou um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )

e

$R^2$  é um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )),

numa quantidade total de 0,00036 a 0,1438 mole/L, e/ou

(f) uma ou várias betainas da fórmula (II)



(II),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

o átomo de azoto é constituinte de um sistema cíclico aromático selecionado do grupo constituído por piridina, quinolina e isoquinolina,

e

*m* é um número inteiro na gama 1 a 24

e

qualquer R<sup>3</sup> é independentemente um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono ou hidrogénio ou hidroxilo,

numa quantidade total de 0,00025 a 0,0025 mole/L, e/ou

(g) um ou vários reticulantes, em que o reticulante é selecionado ou um ou vários ou todos os vários reticulantes são selecionados do grupo constituído por

(i) sulfatos de éteres de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(ii) sulfatos de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(iii) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- sulfatos de álcoois gordos,

(iv) misturas compreendendo ou constituídas por

- ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

(v) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

e

(vi) misturas compreendendo ou constituídas por

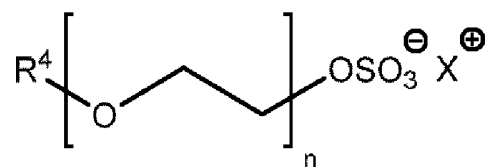
- ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- sulfatos de álcoois gordos,

em que os sulfatos de éteres de álcoois gordos são seleccionados do grupo constituído por

sulfatos de éteres de álcoois gordos da fórmula (III),



(III),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

n é um número inteiro na gama 1 a 24 é

e

R<sup>4</sup> é um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono,

e

X é selecionado do grupo constituído por

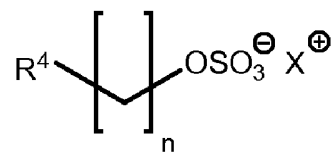
Li, Na, K, Rb, Cs e NH<sub>4</sub>,

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

e/ou

em que os sulfatos de álcoois gordos são selecionados do grupo constituído por sulfatos de álcoois gordos da fórmula (IV),



(IV),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

$R^4$  é um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono, e

X é seleccionado do grupo constituído por

Li, Na, K, Rb, Cs e  $NH_4$ ,

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

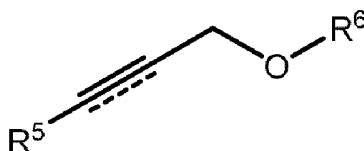
numa quantidade total de 0,0006 a 0,025 mole/L, e/ou

(h) um, dois, mais de dois ou todos os compostos seleccionados do grupo constituído por:

hidrato de cloral, hidrato de bromal, ácido fórmico, formiato, ácido acético, acetato, aldeídos alifáticos substituídos ou não substituídos


numa quantidade total de 0,003 a 0,018 mole/L, e/ou

(i) um ou vários compostos da fórmula (V),



(V),

em que

 é uma ligação dupla com configuração *cis* ou *trans* ou uma ligação tripla

e

R<sup>5</sup> é um alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>

e

R<sup>6</sup> é um alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou um resíduo de ácido sufónico ou é um seu sal, em que R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> não significam simultaneamente hidrogénio,

e

em que a linha tracejada é uma ligação

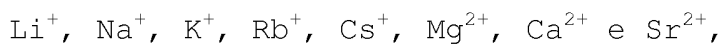
numa quantidade total de 0 a 0,0025 mole/L.

6. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura contém adicionalmente um, dois, mais de dois ou todos os aniões selecionados do grupo constituído por:

F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

7. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura contém

adicionalmente um, dois, mais de dois ou qualquer um dos catiões selecionados do grupo constituído por:



8. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura em solução aquosa compreende:

(h) um, dois ou todos os compostos selecionados do grupo constituído por:

hidrato de cloral, hidrato de bromal, formaldeído e acetaldeído,

em que o composto ou um dos compostos é, de um modo preferido, hidrato de cloral.

9. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura é uma solução monofásica.

10. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura não compreende:

partículas de óxido de silício e partículas de óxido de alumínio suspensas no banho galvânico ou na mistura.

11. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura não compreende:



partículas de óxido suspensas no banho galvânico ou na mistura.

12. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura não compreende:

partículas suspensas no banho galvânico ou na mistura.

13. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, com um valor de pH na gama de 2,8 a 5,2, de um modo preferido, de 3,8 a 4,8.

14. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, preparável por mistura de vários componentes, em que os vários componentes são seleccionados do grupo constituído por:

(a1) sulfato de níquel,

(a2) cloreto de níquel,

(b1) ácido bórico,

(c1) sulfimida de ácido benzóico-sal de sódio,

(d1) ácido alilsulfónico-sal de sódio,

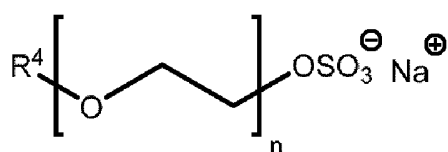
(e1) 2-prop-in-1-ol,

(e2) 1-dietilamino-prop-2-ina,

(e3) hex-3-in-2,5-diol,

(f1) piridíniopropilsulfobetaina,

(g-VI) sal de sódio de um sulfato de éter de álcool gordo da fórmula (VI),



(VI),

em que

n é um número inteiro na gama 1 a 24

e

R<sup>4</sup> é um grupo alquilo saturado, ramificado ou saturado, não ramificado com 1 a 20 átomos de carbono,

(h1) hidrato de cloral,

(i1) prop-2-in-1-ol-etoxilato.

15. Banho galvânico de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores, preparável por mistura de vários componentes, em que os vários componentes são seleccionados do grupo constituído por:

(a) iões de níquel numa quantidade total de 1,12 a 1,67 mole/L,

(b1) ácido bórico numa quantidade total de 0,485 a 0,97 mole/L,

(c) aniões de sulfimida de ácido benzóico numa quantidade total de 0,0055 a 0,0274 mole/L,

(d) alilsulfonato numa quantidade total de 0,006 a 0,025 mole/L,

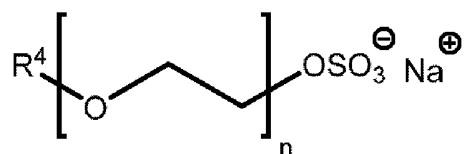
(e1) 2-prop-in-1-ol numa quantidade total de 0,00036 a 0,0089 mole/L,

(e2) 1-dietilamino-prop-2-in numa quantidade total de 0 a 0,0045 mole/L,

(e3) hex-3-in-2,5-diol numa quantidade total de 0 a 0,0088 mole/L,

(f1) piridíniopropilsulfobetaina numa quantidade total de 0,00025 a 0,0025 mole/L,

(g) sal de sódio de um sulfato de éter de álcool gordo da fórmula (VI),



(VI),

em que

n é respetiva e independentemente um número inteiro na gama 1 a 24

e

R<sup>4</sup> é respetiva e independentemente um grupo alquilo saturado, ramificado ou saturado, não ramificado com 1 a 20 átomos de carbono,

numa quantidade total de 0,0006 a 0,025 mole/L,

(h1) hidrato de cloral numa quantidade total de 0,003 a 0,018 mole/L,

e

(i1) prop-2-in-1-ol-etoxilato numa quantidade total de 0 a 0,0025 mole/L.

16. Processo para preparar um artigo com uma camada de níquel brilhante por deposição de níquel sobre a correspondente peça,

com os passos seguintes:

(a) Disponibilização e/ou preparação de um banho galvânico ou de uma mistura de acordo com qualquer um dos aspetos anteriores

(b) Deposição galvânica de níquel a partir do banho galvânico ou da mistura disponibilizados ou preparados sobre a peça para produzir a camada de níquel brilhante.

17. Processo de acordo com o aspeto 16, em que a temperatura do banho galvânico ou da mistura no passo (b) se situa na gama de 40 a 70 °C.

18. Processo de acordo com qualquer um dos aspetos 16 a 17, em que, no passo (b), a camada de níquel brilhante é depositada sobre uma superfície de cobre, latão ou zinco da peça.

19. Processo de acordo com qualquer um dos aspetos 16 a 18, em que o artigo é um elemento de uma tubagem ou um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água.

20. Processo de acordo com qualquer um dos aspetos 16 a 19, em que, no passo (b), a deposição se dá sobre uma superfície da peça, em que esta superfície é parte de uma camada de níquel semibrilhante da peça.

21. Processo de acordo com qualquer um dos aspetos 16 a 20, com o seguinte passo adicional:

(c) Deposição, de um modo preferido, deposição galvânica, de uma camada metálica adicional sobre a camada de níquel brilhante, de um modo preferido, deposição galvânica de uma camada de cromo sobre a camada de níquel brilhante.

22. Utilização de um banho galvânico ou de uma mistura de acordo com qualquer um dos aspetos 1 a 15 para a deposição ou produção de uma camada de níquel brilhante.

23. Utilização de acordo com o aspeto 22, para preparar de uma camada de níquel brilhante sobre um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água,

24. Artigo, de um modo preferido, elemento de uma tubagem ou elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água, compreendendo uma camada de níquel brilhante, em que a camada de níquel brilhante é preparável

- por deposição de níquel sobre a peça correspondente utilizando-se um banho galvânico ou uma mistura de acordo com qualquer um dos aspetos 1 a 15

ou

- por meio de um processo de acordo com qualquer um dos aspetos 16 a 21.

25. Utilização (i) de uma mistura para utilizar num banho galvânico ou (ii) de um banho galvânico para preparar uma camada de níquel brilhante sobre um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água, em que (i) a mistura compreende ou (ii) o banho galvânico em solução aquosa compreende:

(c) sulfimida de ácido benzóico e/ou aniões de sulfimida de ácido benzoico,

e

(h) um, dois, mais de dois ou todos os compostos seleccionados do grupo constituído por:

hidrato de cloral, hidrato de bromal, ácido fórmico, formiato, ácido acético, acetato, aldeídos alifáticos substituídos ou não substituídos,

em que o banho galvânico compreende adicionalmente os seguintes constituintes ou a mistura em solução aquosa compreende adicionalmente todos os seguintes constituintes:

(a) iões de níquel,

(b) um ou vários ácidos,

(d) ácido alilsulfónico e/ou sulfonato de alilo,

(e) um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I),



(I),

em que

$R^1$  é um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )) ou hidrogénio ou um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )

e

$R^2$  é um alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino ( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquilo ( $C_1$ - $C_4$ )),

(f) uma ou várias betainas da fórmula (II),





Medições de potencial: Indicações gerais e exemplos:

A medição dos potenciais de camadas de níquel individuais e combinações de camadas de níquel, que são depositadas por meio de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção sobre uma peça correspondente, dá-se habitualmente por via do denominado teste STEP (STEP: determinação simultânea do potencial eletroquímico e de espessura, do inglês *simultaneous thickness and electrode potential determination*). Relativamente às condições experimentais e à montagem experimental do teste STEP remete-se para a DIN 50022.

O teste STEP, um método para verificação da qualidade de uma camada de níquel depositada ou de um sistema de camadas de níquel depositadas permite medir, num único passo de trabalho, os parâmetros relevantes para o decurso da corrosão, nomeadamente as espessuras das camadas das camadas de níquel individuais, bem como as diferenças de potencial ente si. A aplicação do processo de teste STEP aproveita o facto de o potencial elétrico medido durante a separação, face a um eletrodo de referência, se alterar repentinamente após a separação de uma camada de níquel. Isto acontece após a separação das respetivas camadas de níquel, em que os potenciais de separação medidos dependem, entre outros, do tipo da respetiva camada de níquel. Isto é o caso em camadas de níquel sulfuradas e não sulfuradas. No caso de duas camadas de níquel sulfuradas não é contudo praticamente mensurável qualquer salto de potencial. O teste STEP é um processo de medição destrutivo para a camada de níquel ou para o sistema de camadas de níquel que se pretendem analisar e é realizado com um Couloscope. As

alterações de potencial devidas à separação eletrolítica de camadas de níquel individuais de um sistema de níquel, medidas e representadas graficamente, revelam no caso de uma alteração repentina de potencial um ponto de passagem de uma camada de níquel para a próxima, num sistema de camadas deste género. O ponto final de uma medição com o teste STEP é o alcance do material base, p. ex. a camada de cobre. De um modo geral medem-se potenciais de níquel numa solução de hexa-hidrato de cloreto de níquel, de cloreto de sódio e ácido bórico. Um potencial suficiente entre a camada de níquel semibrilhante e a camada de níquel brilhante, nas medições no eletrólito anteriormente designado, é dado a partir de -120 mV.

Para a medição dos potenciais em descanso de folhas de níquel produzidas por meio de um banho galvânico de acordo com a invenção ou de uma mistura de acordo com a invenção utiliza-se a montagem de ensaio descrita em seguida:

Imerge-se a folha de níquel a testar, cuja composição está determinada pelos constituintes do eletrólito de níquel brilhante, numa solução de Corrodokote, compreendendo cloreto de amónio, nitrato de cobre e cloreto de ferro(III), e mediu-se o seu potencial em repouso em comparação com um elétrodo de referência igualmente imergido na solução designada anteriormente (elétrodo de semicélula). O elétrodo de referência consiste numa cadeia de medição de prata/cloreto de prata. Como aparelho de medição serve um aparelho de medição de alta impedância, p. ex. pH metro ou aparelho multimedidor. A duração média da medição perfaz, neste caso, entre 45 a cerca de 60 minutos. Ao longo deste período ajusta-se na maioria dos casos um potencial estável, cujo valor representa um valor relativo. Um valor relativo medido deste género pode ser igualmente

comparado com os valores relativos determinados do modo descrito anteriormente de folhas de níquel com outras composições. Uma diferença de potencial entre camadas de níquel semibrilhante e brilhante preferida perfaz, p. ex., cerca de -70 mV.

Para a mistura de uma solução Corrodokote utilizam-se 20 g/L de cloreto de amônio, 3,3 g/L de cloreto de ferro(III) e 0,7 g/L de cobre-(II)nitrato-3-hidrato em solução aquosa de acordo com Brugger, Robert (1984), "Die galvanische Vernickelung", 2ª edição. Saulgau (Eugen G. Leutze Verlag vol. 12) pág. 301.

#### Resultados:

Medição dos potenciais em repouso de folhas de níquel produzidas por meio de um banho galvânico em solução de Corrodokote:

	0 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.
Folha de níquel produzida utilizando-se um banho comparativo <u>sem</u> hidrato de cloral	-99 mV	-108 mV	111 mV	112 mV	-114 mV	-114 mV	-115 mV
Folha de níquel produzida utilizando-se um banho de acordo com a invenção <u>com</u> 1 g/L de hidrato de cloral	-23 mV	-27 mV	-29 mV	-30 mV	-30 mV	-30 mV	-29 mV

Nota:

Banho comparativo e banho de acordo com a invenção tinham a mesma composição com exceção da fração em hidrato de cloral.

Medição por teste STEP:

O potencial de uma folha de níquel, que foi produzida utilizando-se um banho comparativo, situou-se em +484 mV; o potencial de uma folha de níquel, que foi produzida utilizando-se um banho de acordo com a invenção com 1 g/L de hidrato de cloral fez +582 mV; a nota acima é correspondentemente válida.

**Exemplos de aplicação 1-7:** Preparação de um banho galvânico por mistura de água com constituintes seleccionados (componentes); concentração em mole/L:

Exemplo Constituinte (componente)	1	2	3	4	5	6	7
NiSO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O (a)	0,95	0,988	1,026	1,064	1,102	1,14	1,178
NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O (a)	0,17	0,187	0,204	0,221	0,238	0,255	0,272
Ácido bórico (b)	0,485	0,5335	0,582	0,6305	0,679	0,7275	0,776
Sulfimida do ácido benzóico-sal de sódio (c)	0,0055	0,00769	0,00988	0,01207	0,01426	0,01645	0,01864
Ácido alquilsulfónico-sal de sódio (d)	0,006	0,0097	0,0114	0,0131	0,0148	0,0165	0,0182
Hex-3-in-2,5-diol (e)	0	0,00088	0,00176	0,00264	0,00352	0,0044	0,00528

1-Dietilamino-prop-2-ina (e)	0	0,00045	0,0009	0,00135	0,0018	0,00225	0,0027
Prop-2-in-ol-etoxilato (i)	0	0,00025	0,0005	0,00075	0,001	0,00125	0,0015
2-Prop-in-ol (e)	0,00036	0,001214	0,002068	0,002922	0,003776	0,00463	0,005484
Piridíniopropilsulfo betaína (f)	0,00025	0,000475	0,0007	0,000925	0,00115	0,001375	0,0016
Sal de sódio de um sulfato de éter de álcool gordo(g)	0,0006	0,00184	0,00308	0,00432	0,00556	0,0068	0,00804
Hidrato de cloral (h)	0,003	0,0045	0,006	0,0075	0,009	0,0105	0,012

O valor de pH do banho galvânico, depois de misturado, situa-se entre 3,8 e 4,8. Os constituintes indicados acima são introduzidos numa solução aquosa, na concentração indicada acima. A sequência da adição dos constituintes individuais na solução aquosa não é decisiva neste caso. Quaisquer indicações de concentração são relativas ao banho galvânico.

**Exemplos de aplicação 8-14:** Preparação de um banho galvânico por mistura de água com constituintes selecionados (componentes); concentração em mole/L:

Exemplo Constituinte (componente)	8	9	10	11	12	13	14
NiSO <sub>4</sub> . 6 H <sub>2</sub> O (a)	1,216	1,254	1,33	1,102	0,988	1,178	0,95
NiCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O (a)	0,289	0,306	0,34	0,238	0,187	0,272	0,17
Ácido bórico (b)	0,8245	0,873	0,97	0,679	0,5335	0,776	0,485
Sulfimida do ácido benzóico-sal de sódio (c)	0,02083	0,02302	0,0274	0,01426	0,00769	0,01864	0,0055
Ácido alquilsulfônico-sal de sódio (d)	0,0199	0,0216	0,025	0,0148	0,0097	0,0182	0,006
Hex-3-in-2,5-diol (e)	0,00616	0,00704	0,0088	0,0088	0	0,00528	0,0088
1-Dietilamino-prop-2-ina (e)	0,00315	0,0036	0,0045	0	0,00045	0,0027	0,0045

Prop-2-in-ol- etoxilato (i)	0,00175	0,002	0,0025	0,001	0,00025	0	0,0025
2-Prop-in-ol (e)	0,006338	0,007192	0,0089	0,003776	0,001214	0,005484	0,0089
Piridiniopropilsulfo betaína (f)	0,001825	0,00205	0,0025	0,00115	0,000475	0,0016	0,0025
Sal de sódio de um sulfato de éter de álcool gordo(g)	0,00928	0,01052	0,025	0,00556	0,00184	0,00804	0,025
Hidrato de cloral (h)	0,0135	0,015	0,018	0,009	0,0045	0,012	0,018

O valor de pH do banho galvânico, depois de misturado, situa-se entre 3,8 e 4,8. Os constituintes indicados acima são introduzidos numa solução aquosa, na concentração indicada acima. A sequência da adição dos constituintes individuais na solução aquosa não é decisiva neste caso. Quaisquer indicações de concentração são relativas ao banho galvânico.

**Exemplo geral H1:** Preparação de um banho galvânico de acordo com a invenção:

Os constituintes selecionados (componentes) de um banho galvânico de acordo com a invenção presentes como sais são dissolvidos em água completamente dessalinizada. A água tem, neste caso, de um modo preferido, uma temperatura na gama de 30 a 70 °C. Junta-se 0,16 a 0,25 mole/L de carvão ativo à solução aquosa resultante. Uma mistura do carvão ativo com a solução aquosa dá-se neste caso por agitação ou por filtração por sedimentação numa bomba circulante. Remove-se subsequentemente o carvão ativo por filtração e ajusta-se o valor de pH da solução purificada remanescente a um valor na gama de 3,5 a 5,0.

Num passo adicional, juntam-se os constituintes selecionados (componentes) que não estão presentes como sais de

um banho galvânico de acordo com a invenção a esta solução purificada.

**Testes em estagnação:** Análise da migração de níquel a partir de uma camada de níquel brilhante de acordo com a invenção em água da rede:

(a) Para fins comparativos, dotaram-se tubagens de cobre com um comprimento de 10 cm e um diâmetro de 2 cm com uma camada de níquel brilhante por meio de um banho galvânico habitual (sem hidrato de cloral). Num segundo passo aplicou-se uma camada de cromo por via galvânica sobre esta camada de níquel brilhante. As camadas tinham uma espessura de cerca de 10  $\mu\text{m}$  de níquel ou cerca de 0,2 a 0,3  $\mu\text{m}$  de cromo, respetivamente.

(b) Paralelamente a isto dotaram-se tubagens de cobre análogas num banho galvânico de acordo com a invenção, o qual continha adicionalmente 500 mg/L de hidrato de cloral face a uma composição de resto igual ao banho comparativo, sob as mesmas condições dos ensaios realizados para fins comparativos, primeiro com uma camada de níquel brilhante e, num segundo passo, por via galvânica com uma camada de cromo.

(c) Adicionalmente em paralelo a isto, dotaram-se do mesmo modo tubagens de cobre análogas num banho galvânico de acordo com a invenção adicional, o qual continha 1000 mg/L de hidrato de cloral, primeiro com uma camada de níquel brilhante e, num segundo passo, por via galvânica com uma camada de cromo finalizadora.

Imergiram-se subsequentemente as tubagens de cobre revestidas por via galvânica tal como as descritas anteriormente em (a), (b) e (c) (1x comparação; 2x de acordo com a invenção) separadamente em água da rede. Mediu-se a concentração de níquel/iões de níquel na água da rede após 72 horas de tempo de repouso, respetivamente. As medições adicionais ocorreram após 48 horas, 120 horas, 72 horas e 144 horas adicionais, respetivamente. Em todos os casos renovou-se a água após a medição; além disso, antes de nova utilização, lavaram-se dez vezes as tubagens de cobre a testar com respetivamente 150 mL de água da rede. Averiguaram-se os resultados das medições com um espectrómetro ICP-OES e indicam-se na seguinte tabela. Os valores numéricos referem-se respetivamente à concentração de iões de níquel medida em µg/L.

Banho galvânico utilizado para revestir	1ª Medição após 72 h	2ª Medição 48 h após 1ª medição	3ª Medição 120 h após 2ª medição	4ª Medição 72 h após 3ª medição	5ª Medição 144 h após 4ª medição
Electrólito de níquel brilhante sem hidrato de cloral	631	579	1487	729	1318
Banho galvânico de acordo com a invenção com 500 mg/L de hidrato de cloral (componente h)	618	350	511	254	551
Banho galvânico de acordo com a invenção com 1000 mg/L de hidrato de cloral (componente h)	742	459	758	263	476



Em cada medição utilizaram-se respetivamente cinco tubos que haviam sido revestidos de acordo com (a), (b) ou (c). Os valores apresentados representam médias aritméticas.

É nitidamente reconhecível que a adição de hidrato de cloral reduz nitidamente a tendência para ceder de níquel/iões de níquel para o meio envolvente (aqui: água da rede), em particular para tempos de contacto longos (2ª a 5ª medição).

**Exemplo de aplicação 15:** Preparação de um banho galvânico específico de acordo com a invenção:

Dissolvem-se os constituintes (componentes) do banho galvânico específico de acordo com a invenção presentes como sais, isto é, os componentes a, c, d e f, na concentração indicada em água completamente dessalinizada. A água tem, neste caso, de um modo preferido, uma temperatura de 55 °C. Juntam-se 0,16 a 0,25 mole/L de carvão ativo à solução aquosa resultante. Uma mistura do carvão ativo com a solução aquosa dá-se, neste caso, por agitação ou por filtração por sedimentação numa bomba circulante. Remove-se o carvão ativo subsequentemente por filtração e ajusta-se o valor de pH da solução purificada remanescente a um valor de 4,2.

Num passo adicional, juntam-se os constituintes selecionados (componentes) de um banho galvânico de acordo com a invenção, que não estão presentes como sais, a esta solução purificada.

Constituintes (componentes) do banho galvânico específico de acordo com a invenção:

Componente:	Composto:	g/L	M [g/mole)	mole/L
a	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	280	262,84	1,0653
a	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	237,68	0,2524
b	$\text{B(OH)}_3$	40	61,83	0,6469
c	Sulfimida do ácido benzóico-sal de sódio	2	205,16	0,0097
d	Ácido alilsulfônico-sal de sódio	1	144,12	0,0069
f	Piridíniopropilsulfobetaina	0,1	201,24	0,00050
e	2-Propin-1-ol	0,02	56,06	0,000357
e	Hex-3-in-2,5-diol	0,01	114,14	0,000088
h	Hidrato de cloral	1	165,39	0,0060
g	Lauril éter sulfato de sódio	1	416,5	0,0024

O tempo de revestimento, isto é o tempo necessário para depositar uma camada de níquel brilhante por meio do banho específico de acordo com a invenção perfaz cerca de 15 minutos a uma densidade de corrente de 4 A/dm<sup>2</sup>.

**Exemplo de aplicação e comparação 16:** Preparação de um artigo específico de acordo com a invenção (uma torneira de casa de banho como exemplo para uma tubagem para a condução de água) com uma camada de níquel brilhante:

Os constituintes (componentes) de um banho galvânico específico de acordo com a invenção para utilizar para produzir o artigo de acordo com a invenção (torneira de casa de banho com camada de níquel brilhante) estão enumerados na seguinte tabela "exemplo de aplicação 16" e foram dissolvidos na concentração indicada em água completamente dessalinizada (temperatura da água preferida 55 °C):

Componente:	Composto:	g/L	M [g/mole]	mole/L
a	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	280	262,84	1,0653
a	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	237,68	0,2524
b	$\text{B(OH)}_3$	40	61,83	0,6469
c	sulfimida do ácido benzóico-sal de sódio	2	205,16	0,0097
f	piridíniopropilsulfobetaina	0,15	201,24	0,00050
e	2-Propin-1-ol	0,02	56,06	0,000357
h	hidrato de cloral	0,5	165,39	0,003
g	lauril éter sulfato de sódio	1	416,5	0,0024

Tabela "Exemplo de aplicação 16"

Os constituintes de um banho galvânico preparado para fins comparativos, não de acordo com a invenção, são idênticos aos da tabela "exemplo de aplicação 16" e foram igualmente dissolvidos na concentração indicada em água completamente dessalinizada (temperatura da água preferida 55 °C), contudo, o banho galvânico preparado para fins comparativos não compreende qualquer hidrato de cloral.

O tempo de revestimento, isto é, o tempo para depositar uma camada de níquel brilhante por meio do banho específico de acordo com a invenção ou por meio do banho galvânico preparado para fins comparativos, não de acordo com a invenção, per fez cerca de 15 minutos a uma densidade de corrente de respetivamente 4 A/dm<sup>2</sup>.

Empregaram-se os mesmos corpos de torneiras.

(a) Produção de um artigo de acordo com a invenção:

Dotou-se um corpo de torneira de casa de banho em latão por meio do banho galvânico de acordo com a invenção com uma camada de níquel brilhante; a espessura desta camada fez cerca de 10  $\mu\text{m}$ . Sobre esta camada de níquel brilhante aplicou-se, num segundo passo, uma camada de cromo por via galvânica (temperatura: 36-44 °C, densidade de corrente 5 - 20 A/dm<sup>2</sup>, tempo: 2-5 minutos); a espessura desta camada fez 0,2 a 0,3  $\mu\text{m}$ .

(b) Produção de um artigo não de acordo com a invenção (comparação):

Dotou-se um corpo de torneira de casa de banho em latão por meio do banho galvânico não de acordo com a invenção com uma camada de níquel brilhante; a espessura desta camada fez cerca de 10  $\mu\text{m}$ . Sobre esta camada de níquel brilhante aplicou-se, num segundo passo, uma camada de cromo por via galvânica (temperatura: 36-44 °C, densidade de corrente 5 - 20 A/dm<sup>2</sup>, tempo: 2-5 minutos); a espessura desta camada fez 0,2 a 0,3  $\mu\text{m}$ .

**Testes de estagnação em torneiras de banheiro:** Análise comparativa relativa à migração de níquel da camada de níquel brilhante de acordo com a invenção e da não de acordo com a invenção em água da rede:

Imergiram-se as torneiras em latão revestidas por via galvânica, tal como descrito anteriormente em (a) e (b), separadamente em água da rede. Mediu-se respetivamente a concentração de níquel/iões de níquel na água da rede após uma semana de tempo de repouso. Efetuaram-se medições adicionais após respetivamente dois, três, quatro e cinco semanas. Em todos os casos, renovou-se a água da rede após a medição; além disso, antes de nova imersão em água da rede, lavaram-se as torneiras de latão a testar dez vezes com respetivamente 150 mL de água da rede. Averiguaram-se os resultados das medições com espectrómetro ICP-OES e indicam-se na tabela seguinte. Os valores numéricos referem-se respetivamente à concentração de iões de níquel medida em µg/L.

Banho galvânico utilizado para revestir	1ª Medição após 1 semana	2ª Medição após 2 semanas	3ª Medição após 3 semanas	4ª Medição após 4 semanas	5ª Medição após 5 semanas
Banho não de acordo com a invenção (a) sem hidrato de cloral	2,5	5,5	4,5	5,5	5,7
Banho de acordo com a invenção (b) com hidrato de cloral	0,8	1,9	2,25	2,8	2,7

Os valores representados representam valores médios aritméticos de quatro medições respetivamente.

É nitidamente reconhecível que o corpo de torneira de casa de banho (como exemplo para um artigo de acordo com a invenção),

revestido de acordo com a invenção libertou menos níquel que o corpo de torneira de casa de banho revestido não de acordo com a invenção. O banho empregue de acordo com a invenção compreendeu hidrato de cloral, o que reduziu nitidamente a tendência para ceder níquel/iões de níquel para o meio envolvente (aqui: água da rede). Os resultados da quarta e quinta semana, em particular, revelam que a cedência de níquel estagnou e era simultaneamente nitidamente mais reduzida do que a cedência de níquel das torneiras de latão revestidas não de acordo com a invenção.

Lisboa, 20 de junho de 2017

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante ou mistura para utilizar num banho galvânico para depositar uma camada de níquel brilhante, em que a mistura em solução aquosa ou o banho galvânico em solução aquosa compreende:

(c) sulfimida de ácido benzóico e/ou aniões de sulfimida de ácido benzoico,

em que o banho galvânico compreende adicionalmente os seguintes constituintes ou a mistura compreende adicionalmente os seguintes constituintes:

(a) iões de níquel,

(b) um ou vários ácidos inorgânicos selecionados do grupo constituído por:

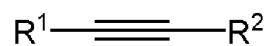
ácido sulfúrico, ácido bórico e ácido clorídrico

e/ou

um ou vários ácidos orgânicos selecionados do grupo constituído por:

ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico e ácido amidossulfónico,

(e) um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I),



(I),

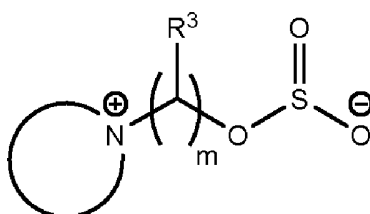
em que

$R^1$  é um alquilo( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquilo( $C_1$ - $C_4$ )) ou hidrogénio ou um alquilo( $C_1$ - $C_4$ )

e

$R^2$  é um alquilo( $C_1$ - $C_4$ ) substituído com, hidroxilo, amino, alquilamino( $C_1$ - $C_4$ ) ou di(alquil( $C_1$ - $C_4$ )),

(f) uma ou várias betainas da fórmula (II),



(II),

em que respetiva e independentemente uns dos outros

o átomo de azoto é constituinte de um sistema cíclico aromático selecionado do grupo constituído por piridina, quinolina e isoquinolina,



e

m é um número inteiro na gama 1 até 24

e

qualquer  $R^3$  é independentemente um grupo alquilo ramificado ou linear com 1 a 20 átomos de carbono ou hidrogénio ou hidroxilo,

(g) um ou vários reticulantes,

em que o reticulante é selecionado ou um ou vários ou todos os vários reticulantes são selecionados do grupo constituído por

(i) sulfatos de éteres de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(ii) sulfatos de álcoois gordos

e/ou

ácidos originados a partir destes por protonação,

(iii) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- sulfatos de álcoois gordos,

(iv) misturas compreendendo ou constituídas por

- ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

(v) misturas compreendendo ou constituídas por

- sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- ácidos dos sulfatos de álcoois gordos,

e

(vi) misturas compreendendo ou constituídas por

- ácidos dos sulfatos de éteres de álcoois gordos

e

- sulfatos de álcoois gordos,

em que o reticulante selecionado comporta um grupo alquilo ramificado ou linear como cadeia carbonada ou os

reticulantes selecionados comportam como cadeias carbonadas, respetiva e independentemente uns dos outros, um grupos alquilo ramificado ou linear,

caracterizado por a mistura em solução aquosa ou o banho galvânico em solução aquosa compreender, além disso

h) hidrato de cloral.

2. Banho galvânico ou mistura de acordo com a reivindicação 1, compreendendo:

(a) iões de níquel numa quantidade total de 1,12 a 1,67 mole/L, e/ou

(b) um ou vários ácidos inorgânicos tal como definido na reivindicação 1 e/ou um ou vários ácidos orgânicos tal como definido na reivindicação 1,

numa quantidade total de 0,485 a 0,97 mole/L, e/ou

(c) sulfimida de ácido benzóico e aniões de sulfimida de ácido benzóico numa quantidade total de 0,0055 a 0,0274 mole/L, e/ou

(d) ácido alilsulfónico e alilsulfonato numa quantidade total de 0,006 a 0,025 mole/L, e/ou

(e) um ou vários compostos acetilénicos insaturados da fórmula (I) tal como definido na reivindicação 1 numa quantidade total de 0,00036 a 0,1438 mole/L, e/ou

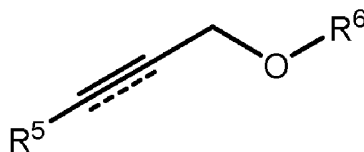
(f) uma ou várias betaínas da fórmula (II) tal como definido na reivindicação 1 numa quantidade total de 0,00025 a 0,0025 mole/L, e/ou

(g) um ou vários reticulantes tal como definido na reivindicação 1 numa quantidade total de 0,0006 a 0,025 mole/L, e/ou

(h) hidrato de cloral

numa quantidade total de 0,003 a 0,018 mole/L, e/ou

(i) um ou vários compostos da fórmula (V),



(V),

(i) em que

 é uma ligação dupla com configuração *cis* ou *trans* ou uma ligação tripla e

R<sup>5</sup> é um alquilo(C1-C4) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>

e

$R^6$  é um alquilo ( $C_1-C_4$ ) substituído com hidroxilo ou hidrogénio ou um resíduo de ácido sufónico ou seu sal, em que  $R^5$  e  $R^6$  não significam simultaneamente hidrogénio,

e

em que a linha tracejada é uma ligação

numa quantidade total até 0,0025 mole/L.

3. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura contém adicionalmente um, dois, mais de dois ou todos os aniões selecionados do grupo constituído por:

$F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$  e  $ClO_4^-$

e/ou

em que o banho galvânico ou a mistura contém adicionalmente um, dois, mais de dois ou todos os catiões selecionados do grupo constituído por:

$Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ .

4. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o banho galvânico ou a mistura é uma solução monofásica.
5. Banho galvânico ou mistura de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, com um valor de pH na gama de 2,8 a 5,2, de um modo preferido de 3,8 a 4,8.

6. Processo para preparar um artigo com de uma camada de níquel brilhante por deposição de níquel sobre a correspondente peça,  
com os passos seguintes:
  - (a) Disponibilização e/ou preparação de um banho galvânico ou de uma mistura de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores
  - (b) Deposição galvânica de níquel a partir do banho galvânico ou da mistura disponibilizados ou preparados sobre a peça para produzir a camada de níquel brilhante .
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, em que a temperatura do banho galvânico ou da mistura no passo (b) se situa na gama de 40 a 70 °C.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 7, em que, no passo (b), a camada de níquel brilhante é depositada sobre uma superfície de cobre, latão ou zinco da peça.
9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, em que o artigo é um elemento de uma tubagem ou um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água.
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, em que, no passo (b), a deposição se dá sobre uma superfície da peça, em que esta superfície é parte de uma camada semibrilhante de níquel da peça.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 10, com o seguinte passo adicional:  
  
(c) Deposição, de um modo preferido deposição galvânica, de uma camada metálica adicional sobre a camada de níquel brilhante, de um modo preferido, deposição galvânica de uma camada de cromo sobre a camada de níquel brilhante.
12. Utilização de um banho galvânico ou de uma mistura de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5 para a deposição ou produção de uma camada de níquel brilhante.
13. Utilização de acordo com a reivindicação 12, para a deposição ou produção de uma camada de níquel brilhante sobre um elemento de uma torneira para uma tubagem para a condução de água.

Lisboa, 20 de junho de 2017