(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 778 433**

(51) Int. Cl.:

C23C 18/18 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)
H05K 3/24 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2016 PCT/US2016/034510**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16191632**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2016 E 16800768 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3297772**

(54) Título: **Método de galvanoplastia anelectrolítica de un metal en cobre o aleación de cobre**

(30) Prioridad:

28.05.2015 US 201514723562

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.08.2020

(73) Titular/es:

MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US

(72) Inventor/es:

JIN, LEI;
LONG, ERNEST;
KONEFAL, ALEXANDER y
YAN, WEI

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 778 433 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de galvanoplastia anelectrolítica de un metal en cobre o aleación de cobre

Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a una solución de pretratamiento para galvanoplastia anelectrolítica y a un método para usar una solución de pretratamiento para preparar una superficie para galvanoplastia anelectrolítica.

Antecedentes de la invención

Los artículos con superficies de cobre y aleación de cobre expuestas se preparan de forma típica para galvanoplastia anelectrolítica mediante limpieza de superficie, mordedura de la superficie, y activación catalítica de la superficie antes de la galvanoplastia anelectrolítica.

Aunque la galvanoplastia anelectrolítica a menudo implica varias etapas de pretratamiento, la etapa de pretratamiento de activación tiene un fuerte efecto sobre el inicio de la galvanoplastia anelectrolítica que sigue. La presente invención se refiere a galvanoplastia anelectrolítica de cobre y aleaciones de cobre expuestas sobre la superficie de un artículo, que no inician de forma típica la galvanoplastia anelectrolítica sin algún tipo de catalizador presente.

Tradicionalmente, se usa un catalizador de paladio para proporcionar sitios de galvanizado activos sobre las superficies de cobre y aleación de cobre expuestas. El método de activación más usado comúnmente emplea una solución de cloruro de paladio en ácido clorhídrico. El cloruro de paladio ataca rápidamente y forma un depósito por inmersión sobre el cobre y aleaciones de cobre. Un problema habitual conocido en la técnica de la galvanoplastia anelectrolítica sobre una superficie de cobre o de aleación de cobre activada por paladio sobre un sustrato se denomina “formación de puentes” o galvanoplastia “extraña”. Esto sucede cuando la galvanoplastia se realiza sobre zonas que no son el cobre o aleación de cobre expuestos y pueden formar una conexión eléctrica accidental entre líneas o trazados que pueden producir un cortocircuito en el producto terminado. En el caso de una printed circuit board (placa de circuito impreso - PCB), el dieléctrico (aislante) a veces experimenta galvanoplastia en la solución anelectrolítica cuando se usa un catalizador de paladio, aunque lo que se quiere es restringir la galvanoplastia al metal conductor (típicamente, cobre). Es cada vez más necesario que las placas de circuitos impresos tengan líneas y espacios muy finos y, por lo tanto, la presencia de sustancias extrañas puede producir puentes entre estas trazas muy poco separadas. La invención descrita en la presente descripción puede ser útil para preparar cobre o aleaciones de cobre expuestas para galvanoplastia anelectrolítica sobre los siguientes, aunque no de forma limitativa: PCB, diodos emisores de luz, conectores eléctricos, dispositivos de interconexión moldeados, y paneles solares.

Se ha intentado resolver el problema de la galvanoplastia extraña y de la formación de puentes como se define en las patentes US-6.156.218, US-5.212.138, y US-5.167.992, para evitar el galvanizado de zonas que no sean el cobre o aleación de cobre que se va a galvanizar. Estas patentes se han incorporado como referencia en la presente memoria en su totalidad.

En la patente US-6.156.218, los inventores han descubierto que una solución de tiosulfato antes de la galvanoplastia anelectrolítica inactivaría el catalizador de Pd atrapado en el espacio entre los circuitos para evitar la “formación de puentes” durante la deposición anelectrolítica de níquel. La solución de tiosulfato comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en tiosulfato de sodio, tiosulfato de potasio y tiosulfato de amonio. Se enseña que el catalizador activa el cobre mientras que la solución de tiosulfato inactiva el catalizador. Las soluciones de tiosulfato se usaron para envenenar el posible catalizador de paladio remanente.

En la patente US-5.212.138, la composición catalizadora utilizada para iniciar un depósito metálico anelectrolítico es una combinación de una sal de haluro de alquilo de paladio y una sal de metal precioso del Grupo VIII. Las enseñanzas muestran que la combinación de catalizadores metálicos de paladio y rutenio funcionará más eficazmente porque su velocidad de ataque sobre el sustrato de cobre se reduce significativamente, pero sigue siendo catalíticamente activo lo suficiente para iniciar la deposición anelectrolítica. Aunque esta combinación de catalizadores metálicos activaba correctamente la superficie para la galvanoplastia anelectrolítica, los inventores creen que el paladio sigue siendo lo suficientemente agresivo para producir galvanoplastia extraña y posiblemente, la formación de puentes. Se desea una activación que no requiera el uso de un catalizador de paladio.

La patente US-5.167.992 utiliza una etapa de desactivación después de una etapa de activación para evitar la galvanoplastia anelectrolítica sobre la superficie dieléctrica sin desactivar el catalizador sobre el conductor de metal. La solución de activación puede ser paladio, oro o platino. La solución de desactivación es una solución ácida capaz de eliminar las sales metálicas del sustrato o se preferirá una solución no acuosa para los conductores de cobre.

La idea de usar solamente un activador de tipo rutenio (sin paladio) no se había considerado anteriormente útil porque se ha descubierto que el rutenio es un catalizador más débil que el paladio con respecto al tiempo que tarda en iniciar la galvanoplastia anelectrolítica en etapas de galvanoplastia posteriores. Los inventores han

descubierto que el uso de una solución de pretratamiento que comprende un compuesto o compuestos de azufre divalente permite un tiempo de iniciación reducido en los baños de galvanoplastia anelectrolítica posteriores en comparación con el uso del activador de rutenio sin el compuesto de azufre divalente o la combinación de compuestos de azufre divalente en la solución de pretratamiento. De forma adicional, el uso de la activación con rutenio elimina la galvanoplastia extraña y las posibilidades de que se produzcan puentes.

Resumen de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método mejorado para preparar un artículo con cobre o aleación de cobre expuesto para galvanoplastia anelectrolítica. Los inventores han descubierto sorprendentemente que utilizando un baño de activación basado en rutenio seguido de una solución de pretratamiento que comprende un compuesto de azufre divalente, antes de un baño de galvanoplastia anelectrolítica, se reduce el tiempo de inicio de la galvanoplastia metálica que se produce en el baño de galvanoplastia anelectrolítica y de forma adicional elimina la galvanoplastia externa, que puede ser el origen de puentes y cortocircuitos. Se cree que el uso de rutenio en el baño de activación es responsable de la eliminación de cualquier galvanoplastia extraña, ya que históricamente da como resultado tiempos de inicio muy lentos durante la galvanoplastia anelectrolítica. Se cree que la solución de pretratamiento que comprende azufre divalente, utilizada después de la etapa de activación con rutenio, hace que el cobre o aleación de cobre activado con rutenio sea más receptivo a la galvanoplastia anelectrolítica, activando adicionalmente el cobre o aleación de cobre. Los resultados de la presente invención son a la vez sorprendentes e inesperados, ya que el uso de rutenio no es habitual debido a los tiempos de inicio prolongados durante la galvanoplastia anelectrolítica posterior y el uso de pretratamientos que contienen azufre antes de la galvanoplastia anelectrolítica es típico para desactivar o detener la galvanoplastia sobre los sitios de inicio para evitar la galvanoplastia extraña. Los tratamientos con azufre se consideran generalmente como venenos catalíticos.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para activar cobre o aleaciones de cobre para galvanoplastia anelectrolítica posterior sin necesitar un catalizador de paladio.

Es otro objeto más de la presente invención proporcionar un método para utilizar el rutenio como catalizador para iniciar la galvanoplastia anelectrolítica.

Es otro objeto más de la presente invención proporcionar un método para utilizar el rutenio como catalizador seguido de una solución de pretratamiento para galvanoplastia anelectrolítica que comprende un compuesto de azufre divalente, que evita la galvanoplastia extraña y aumenta el tiempo de inicio en los baños de galvanoplastia anelectrolítica posteriores.

Para ese fin, en una realización, la presente invención se refiere en general a un método de pretratamiento para producir un artículo con cobre o aleación de cobre expuesto sin galvanoplastia extraña y al mismo tiempo proporcionar un tiempo de inicio aceptable sobre el cobre o aleación de cobre durante la galvanoplastia anelectrolítica posterior, comprendiendo el método, por orden, las etapas:

a) opcionalmente limpiar y/o microdecapar el artículo con el cobre o aleación de cobre expuesto que se va a galvanizar;

b) sumergir el artículo con el cobre o aleación de cobre expuesto en una solución de activación a base de rutenio que no contiene paladio;

c) sumergir el artículo en una solución que comprende un compuesto de azufre divalente;

d) realizar una galvanoplastia anelectrolítica sobre dicho artículo; en donde la galvanoplastia metálica no se produce en zonas diferentes al cobre o aleación de cobre expuesto.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los inventores de la presente invención han descubierto que el uso de compuestos de azufre divalente en una solución a utilizar después de una composición de activación a base de rutenio que no comprende paladio permite que no se produzca galvanización extraña y permite tiempos de inicio aceptables durante la galvanoplastia anelectrolítica posterior. Por lo tanto, las composiciones de pretratamiento descritas en la presente descripción permiten la galvanoplastia anelectrolítica sobre cobre y aleaciones de cobre expuesto en el artículo sin galvanoplastia en otras zonas de la superficie del artículo. Además, el método descrito en la presente descripción se puede usar antes de varios tipos de baños de galvanoplastia anelectrolítica, que incluyen aunque no de forma limitativa, níquel, cobalto, plata y oro.

Para ese fin, en una realización, la presente invención se refiere en general a un método de pretratamiento para producir un artículo con cobre o aleación de cobre expuesto sin galvanoplastia extraña y al mismo tiempo proporcionar un tiempo de inicio aceptable sobre el cobre o aleación de cobre durante la galvanoplastia anelectrolítica posterior, comprendiendo el método, por orden, las etapas:

a) opcionalmente limpiar y/o microdecapar el artículo con el cobre o aleación de cobre expuesto que se va a galvanizar;

b) sumergir el artículo con el cobre o aleación de cobre expuesto en una solución de activación a base de rutenio que no contiene paladio;

c) sumergir el artículo en una solución que comprende un compuesto de azufre divalente;

d) realizar una galvanoplastia anelectrolítica sobre dicho artículo; en donde la galvanoplastia metálica no se produce en zonas diferentes al cobre o aleación de cobre expuesto

Los inventores de la presente invención han descubierto que la inclusión de un compuesto de azufre divalente o combinaciones de los mismos en el pretratamiento para galvanoplastia anelectrolítica, después del uso de un activador de rutenio, permite la eliminación de reacciones extrañas y tiempos de inicio razonables durante la galvanoplastia anelectrolítica. Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores creen que esto es probablemente debido al uso de un catalizador de rutenio que no produce galvanoplastia extraña, la capacidad de los compuestos de azufre divalente para ayudar en el inicio de la galvanoplastia anelectrolítica del cobre y aleaciones de cobre con un revestimiento de catalizador de rutenio, y la capacidad de los compuestos de azufre divalente para evitar el pasivado o la oxidación del rutenio antes de la galvanoplastia anelectrolítica.

Se midió el tiempo de inicio hasta el inicio de la galvanoplastia anelectrolítica sobre el cobre expuesto, comparando la activación de rutenio seguido de una inmersión en ácido sulfúrico al 5 % en la presente invención. La presente invención utiliza una activación de rutenio seguida de una solución de pretratamiento para galvanoplastia anelectrolítica que contiene un compuesto de azufre divalente o una combinación de compuestos de azufre divalente.

La Tabla 1 presenta una serie de ensayos realizados por los inventores en los que una muestra para ensayo de PCB con zonas de cobre expuesto se procesó mediante una solución de activación de rutenio, seguido de una solución de ácido sulfúrico al 5 % y después se sumergió en un baño de niquelado anelectrolítico. Se midió el tiempo hasta comenzar la galvanoplastia (tiempo de inicio) para cinco lotes diferentes. Los tiempos de inicio variaron desde solamente tres minutos hasta más de 10 minutos en un caso. Es deseable que el inicio de la galvanoplastia se produzca en menos de dos minutos, según los tiempos de inicio típicos cuando se usan catalizadores de paladio antes de la galvanoplastia anelectrolítica.

Tabla 1.

Lote de control que utiliza la activación de Ru seguido por una inmersión en H2SO4 al 5 %	Tiempo de inicio para el niquelado anelectrolítico
1	>10 minutos
2	>6 minutos
3	3 minutos 40 segundos
4	3 minutos 53 segundos
5	3 minutos 20 segundos

Para que el ciclo de galvanoplastia sea más eficaz, se necesitan tiempos de inicio reducidos lo que, a su vez, reduce el tiempo total necesario en el baño de galvanoplastia anelectrolítica.

El mismo tipo de muestras para ensayo utilizadas para generar los datos de la Tabla 1 también se utilizaron para comparar el pretratamiento actual de la invención con un ciclo de activación de rutenio convencional antes de la galvanoplastia anelectrolítica como se muestra en la Tabla 2. La tabla 2 muestra, adicionalmente, la cantidad de galvanoplastia extraña sobre el PCB después de usar la presente invención.

Tabla 2.

Ciclo	Tiempo de inicio	Galvanización extraña con azufre divalente en solución de ácido sulfúrico al 5 % después de la activación de Ru	Tiempo de inicio para el control -sin azufre divalente en la solución de ácido sulfúrico al 5 % después de la activación de Ru
1	15 s	Ninguno	3 min 33 s
2	12 s	Ninguno	3 min 34 s
3	9 s	Ninguno	3 min 19 s

Según los resultados de la Tabla 2, se determinó que el uso de una solución que comprende un compuesto de azufre divalente o combinaciones de compuestos de azufre divalente después de una solución de activación basada en rutenio y antes de la galvanoplastia anelectrolítica, el tiempo de inicio podría reducirse a menos de treinta segundos a la vez que se evita la galvanoplastia extraña.

Un ciclo de proceso típico para preparar un artículo con cobre o aleación de cobre expuesto para galvanoplastia anelectrolítica consiste en la limpieza y/o microdecapado opcional del cobre o aleación de cobre expuesto, activación con un catalizador de metal precioso, inmersión del artículo en una solución basada en ácido después de la activación y, finalmente, galvanoplastia anelectrolítica de las zonas de cobre o aleación de cobre expuesto.

Si bien la activación con paladio es la más habitual, el problema de la galvanoplastia extraña durante las etapas de galvanoplastia anelectrolítica posteriores es muy conocido. Los inventores han elegido usar activación con rutenio, lo que ayuda a evitar la presencia de galvanización extraña, pero que frecuentemente produce tiempos de inicio excesivamente lentos en la etapa posterior de galvanoplastia anelectrolítica. En algunas realizaciones, no hay

compuestos de paladio presentes en la solución de activación de la presente invención. Aunque la inmersión en ácido antes de la galvanoplastia anelectrolítica no disminuye los tiempos de inicio después de usar una solución activadora basada en rutenio, la adición de un compuesto de azufre divalente o combinaciones de compuestos de azufre divalente al baño ácido permiten tiempos de inicio de la galvanoplastia anelectrolítica posterior de menos de un minuto. Como se muestra en la Tabla 2, se descubrieron tiempos de inicio inferiores a 30 segundos.

El activador de rutenio comprende una fuente de iones de rutenio y un ácido. En algunas realizaciones, no hay ningún compuesto de paladio ni catalizador de paladio presente en las soluciones de activación o pretratamiento utilizadas en la presente invención. El artículo con cobre o aleación de cobre expuesto que se va a galvanizar se puede sumergir en el activador de rutenio durante solo 10 segundos o incluso 10 minutos, prefiriéndose 1-5 minutos. La etapa de activación de rutenio va seguida por un aclarado con agua y después el artículo se sumerge en la solución de pretratamiento que comprende uno o más compuestos de azufre divalente. Este pretratamiento de la galvanoplastia anelectrolítica se puede usar desde 1 segundo hasta 5 minutos, con máxima preferencia de 30 segundos a 3 minutos. Después de sumergirse en el pretratamiento de azufre divalente, el artículo se aclara con agua y después se sumerge en el baño de galvanoplastia anelectrolítica deseado. El tiempo de inicio hasta que se inicia la galvanoplastia metálica se redujo en comparación con un pretratamiento sin ningún compuesto de azufre divalente. Además, no se observó galvanoplastia extraña ni formación de puentes como resultado del uso de la presente invención.

Los inventores han descubierto que un compuesto de azufre divalente o una combinación de estos compuestos que incluyen, aunque no de forma limitativa, ácidos carboxílicos alifáticos, alcoholes y sus derivados que contienen azufre, ácidos carboxílicos aromáticos/alifáticos que contienen azufre, compuestos de acetileno que contienen azufre, sulfuros aromáticos, tiofenos, tionaftenos, aciltiocetales, tioacetales, tioaroles y tiazoles son útiles en la solución de pretratamiento antes de la galvanoplastia anelectrolítica.

Los ejemplos de compuestos de azufre divalente que se pueden usar solos o en combinación en la presente invención son los siguientes: ácido β-tio-dipropiónico, ácido (metilen-ditio)-diacético, ácido 3-hidroxi-tionaften-2-carboxílico, ácido 2-(α-hidroxi-etil-tio)-4-etilbenzoico, sulfuro de dilaurilo, ditiodipropionato de diestearilo, ácido tiobenzoico, 1-octadecanotiol, ácido S-(2-carboxifenil)-tioglicólico, tiourea, ácido tiodiglicólico, ácido ditiodigliólico, ácido 3-(amidinotio)-l- propanosulfónico, tiofeno, 2,2'-tiodietanol, ácido 4,4'-dinitro-difenil-sulfuro-6,6'-disulfónico, ácido 2-(m-aminofenil)-7-hidroxi-nafto-(2,3-d)tiazol-5-sulfónico, 2-hidroxi tionafteno, ácido 2-tiofenocarboxilico, ácido tiosalicílico, ácido tioláctico, L-cisteína, ciesteamina, ácido tiodiacético, tetrationato potásico, 2,2'-tio-di(ácido 5-amino-bencenosulfónico), ácido 3-carboximetil-tio-2-antraquinona carboxílico, 4-hidroxitiofenol, ácido (2-nitro-4-acetamidofenil-tio)-acético, ácido S(8-cloro-l-naftil)-tioglicólico, ácido (p-clorofenil-tio)-acético, 4-aminotiofenol y 2-aminotiofenol.

El compuesto de azufre divalente o combinación de estos compuestos está presente en la solución de pretratamiento de la presente invención a una concentración de al menos 0,1 mg/l. El compuesto de azufre divalente o la combinación de compuestos de azufre divalente puede estar presentes en total en cualquier punto de 0,1 mg/l a 10 000 mg/l. El compuesto de azufre divalente o la combinación de compuestos se usa preferentemente de 0,5 mg/l a 5000 mg/l, y con la máxima preferencia, de 1 mg/l a 1000 mg/l.

Se ha descubierto que un ácido mineral es útil en la solución de pretratamiento con el uno o más compuestos de azufre divalente. El ácido puede estar presente en cualquier punto de 1 % hasta 20 % en volumen. La concentración del ácido mineral es con máxima preferencia de 2 %-8 % en volumen. Con la máxima preferencia, el ácido mineral es ácido sulfúrico.

Se han considerado otros aditivos como útiles para su incorporación a la solución de pretratamiento para usar antes de la galvanoplastia anelectrolítica tales como tensioactivos, reguladores del pH, y/o agentes formadores de complejos. Estos aditivos son comúnmente conocidos de una persona experta en la técnica y no se consideran limitantes del alcance de la presente invención.

La invención, como se describe en la presente descripción es un método de pretratamiento novedoso e inesperado para evitar la galvanoplastia extraña y que tiene tiempos de inicio rápidos en los baños de galvanoplastia anelectrolítica cuando se usa un activador basado en rutenio. Se considera que la invención descrita en la presente descripción es útil para una amplia variedad de aplicaciones en donde cobre o aleación de cobre se va a someter a galvanoplastia anelectrolítica.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la galvanoplastia anelectrolítica de un metal en cobre o aleación de cobre que comprende las etapas de:

   a) activar el cobre o aleación de cobre en una solución que comprende iones de metal rutenio;
   b) sumergir el cobre o aleación de cobre en una solución de pretratamiento que comprende uno o más compuestos de azufre divalente;
   c) sumergir el cobre o aleación de cobre en un baño de galvanoplastia anelectrolítica.

2. El método según la reivindicación 1, en donde la solución que comprende iones de metal rutenio no comprende ningún compuesto de paladio.

3. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el cobre o aleación de cobre se limpia y/o microdecapa antes de la etapa de activar el cobre o aleación de cobre.

4. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde el compuesto de azufre divalente o la combinación de compuestos de azufre divalente en la solución de pretratamiento se selecciona de ácido β-tio-dipropiónico, ácido (metilen-ditio)-diacético, ácido 3-hidroxi-tionaften-2-carboxílico, ácido 2-(α-hidroxi-etil-tio)-4-etilbenzoico, sulfuro de dilaurilo, ditiodipropionato de diestearilo, ácido tiobenzoico, 1-octadecanotiol, ácido S-(2-carboxifenil)- tioglicólico, tiourea, ácido tiodiglicólico, ácido ditiodigliólico, ácido 3-(amidinotio)-l- propanosulfónico, tiofeno, 2,2'-tiodietanol, ácido 4,4'-dinitro-difenil-sulfuro-6,6'-disulfónico, ácido 2-(m-aminofenil)-7-hidroxi-nafto-(2,3-d)tiazol-5-sulfónico, 2-hidroxi tionafteno, ácido 2-tiofenocarboxilico, ácido tiosalicílico, ácido tioláctico, L-cisteína, ciesteamina, ácido tiodiacético, tetrationato potásico, 2,2'-tio-di(ácido 5-amino-bencenosulfónico), ácido 3-carboximetil-tio-2-antraquinona carboxílico, 4-hidroxitiofenol, ácido (2-nitro-4-acetamidofenil-tio)-acético, ácido S(8-cloro-l-naftil)-tioglicólico, ácido (p-clorofenil-tio)-acético, 4-aminotiofenol, y 2-aminotiofenol.

5. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde la concentración del compuesto de azufre divalente o la combinación de compuestos de azufre divalente es de 0,1 mg/l a 10.000 mg/l.

6. El método según la reivindicación 5, en donde la concentración del compuesto de azufre divalente o la combinación de compuestos de azufre divalente es de 0,5 mg/l a 5000 mg/l.

7. El método según la reivindicación 6, en donde la concentración del compuesto de azufre divalente o la combinación de compuestos de azufre divalente es de 1,0 mg/l a 1000 mg/l.

8. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde la solución de pretratamiento además comprende un ácido mineral.

9. El método según la reivindicación 8, en donde el ácido mineral es ácido sulfúrico.

10. El método según la reivindicación 8, en donde la concentración de ácido mineral es de 1 % a 20 % en volumen.

11. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde el tiempo de inicio en un baño de galvanoplastia anelectrolítica es inferior a dos minutos.

12. El método según la reivindicación 11, en donde el tiempo de inicio en un baño de galvanoplastia anelectrolítica es inferior a un minuto.

13. El método según la reivindicación 12, en donde el tiempo de inicio en un baño de galvanoplastia anelectrolítica es inferior a 30 segundos.

14. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde no hay galvanoplastia extraña o formación de puentes en el artículo.

15. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde la solución de tratamiento además comprende un regulador de pH.

16. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde la solución de pretratamiento además comprende un tensioactivo.

17. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde la solución de pretratamiento además comprende un compuesto formador de complejos.