

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 7 月 18 日 (18.07.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/149259 A1

(51) 国际专利分类号:

C25D 11/38 (2006.01) **C25D 7/00** (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01) **C25D 7/06** (2006.01)

C25D 3/30 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/071411

(22) 国际申请日: 2024 年 1 月 9 日 (09.01.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310033319.3 2023年1月10日 (10.01.2023) CN

(71) 申请人: 宝山钢铁股份有限公司(**BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。

(72) 发明人: 李鹏(**LI, Peng**); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。魏军胜(**WEI, Junsheng**); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。陈红星(**CHEN, Hongxing**); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。李秀军(**LI, Xiujun**); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。徐清亮(**XU, Qingliang**); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。

(74) 代理人: 上海华诚知识产权代理有限公司(**WATSON & BAND INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.**); 中国上海市徐汇区长乐路989号世纪商贸广场27楼, Shanghai 200031 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** PASSIVATION TREATMENT LIQUID FOR TINPLATE, AND TINPLATE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种用于镀锡钢板的钝化处理液、镀锡钢板及其制造方法

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is a passivation treatment liquid for a tinplate, which passivation treatment liquid comprises: chromic anhydride, which has a content of 15-30 g/L; metaphosphoric acid and/or a metaphosphate, which has a content of 5-15 g/L; ammonium bromide, which has a content of 1-5 g/L; and a nitrogen-containing organic compound, which has a content of 0.2-2 g/L. Further disclosed in the present invention are a tinplate treated with the passivation treatment liquid and a method for manufacturing the tinplate. The surface of the tinplate has good coating wettability and better paint film adhesion.

(57) 摘要: 本发明公开了一种用于镀锡钢板的钝化处理液, 包含: 铬酐, 其含量为 15-30g/L; 偏磷酸和/或偏磷酸盐, 其含量为 5-15g/L; 溴化铵, 其含量为 1-5g/L; 含氮有机物, 其含量为 0.2-2g/L。本发明还公开了采用该钝化处理液处理的镀锡钢板以及该镀锡钢板的制造方法。该镀锡钢板表面具有优异的涂料润湿性和更好的漆膜附着力。



WO 2024/149259 A1

一种用于镀锡钢板的钝化处理液、镀锡钢板及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种表面处理液及工艺，尤其涉及一种用于镀锡钢板的表面处理液及工艺。

背景技术

为了赋予金属罐精美的外观和良好的耐蚀性能，镀锡钢板在制成金属罐之前一般都需要进行表面涂饰，即在镀锡钢板表面涂覆一层或数层有机涂料并固化成膜，以便赋予金属罐精美的外观和良好的耐蚀性。因此，涂饰性能是镀锡钢板的一个非常重要的使用性能指标。

为了赋予镀锡钢板良好的涂装性能，需要对镀锡钢板的表面锡层进行钝化处理，以防止锡的快速氧化和提高涂装性能。

传统的镀锡钢板表面处理技术是采用铬酸盐电解钝化的方式，即，将镀锡钢板置于铬酸盐溶液中，进行阴极电解处理，在镀锡钢板表面形成一层含铬氧化物的钝化膜层。这种工艺使用的铬酸盐通常是重铬酸盐或铬酐，但长期的使用情况表明，这种单纯的铬氧化物钝化膜并不能赋予镀锡钢板完全令人满意的涂饰性能，经常会发生涂漆缩孔或是漆膜附着力不良等缺陷，影响镀锡钢板的正常使用。

此外，公开号为 US3925171A 的美国专利文献提到了一种在镀锡钢板表面沉积金属铬和铬氧化物的方法，其可以提高镀锡钢板的漆膜附着力。

基于此，本发明旨在提供一种用于镀锡钢板的钝化处理液，采用该钝化处理液对镀锡钢板进行钝化处理，可以提高镀锡钢板的涂饰性能。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种用于镀锡钢板的钝化处理液，其能够赋予镀锡钢板表面更好的涂料润湿性和更好的漆膜附着力，以改善和解决传统镀锡板遇到的涂饰性问题。

为了实现上述目的，本发明提出了一种用于镀锡钢板的钝化处理液，其包含如下有效成分：

铬酐，其含量为 15-30g/L；

偏磷酸和/或偏磷酸盐，其含量为 5-15g/L；

溴化铵，其含量为 1-5g/L；

含氮有机物，其含量为 0.2-2g/L。

在本发明的钝化处理液中，铬酐是镀锡钢板表面钝化膜中铬的来源，偏磷酸及其盐是钝化膜中磷的来源，溴化铵和含氮有机物则增加了钝化液的分散能力和电流效率。其中磷的添加可以增加镀锡钢板与漆膜的结合力。

优选地，铬酐的含量还可以为 18-28g/L，或 20-25g/L，例如 22g/L；偏磷酸和/或偏磷酸盐的含量还可以为 6-13g/L，或 8-11g/L 例如 9 g/L、10g/L；溴化铵的含量还可以为 2-4.5g/L，或 2.5-4g/L，或 3-4g/L 例如 3.5g/L；和/或含氮有机物的含量还可以为 0.5-1.8g/L，或 0.8-1.5g/L，或 1-1.2g/L。

优选地，在本发明所述的钝化处理液中，所述含氮有机物包括硫脲、甘氨酸、烟酸中的至少一种。

优选地，在本发明所述的钝化处理液中，所述偏磷酸盐为偏磷酸的无机盐，例如偏磷酸的钾盐、钠盐等。

优选地，在本发明所述的钝化处理液中，除了铬酐之外，也可使用铬酸及其盐作为铬的来源，例如铬酸、铬酸钾、铬酸钠。

优选地，本发明所述的钝化处理液的 pH 值为 1.2-3.8。该 pH 值范围可以采用磷酸和氢氧化钠调节获得。pH 值还可以为 1.5-3.5，或 2-3.2，或 2.5-3。

本发明的另一目的在于提供一种涂饰性能优良的镀锡钢板，其表面具有优异的涂料润湿性和更好的漆膜附着力，以改善和解决传统镀锡钢板遇到的涂饰性问题。

基于此，本发明还提供了一种涂饰性能优良的镀锡钢板，包括钢基体和钢基体上的金属锡层其中，金属锡层上具有由如上文所述的钝化处理液形成的表面钝化膜。

优选地，本发明所述的镀锡钢板，其表面钝化膜含有金属铬、铬的三价氧化物、锡氧化物和磷，并且不含有六价铬。

优选地，本发明的表面钝化膜中，金属铬的含量为 0.5-2.5mg/m²，还可以

为 0.8-2.2mg/m²，或 1.1-2mg/m²，或 1.2-1.8mg/m²；铬的三价氧化物的含量为 2-7mg/m²，还可以为 2.5-6.3mg/m²，或 3.1-5.6mg/m²，或 3.7-4.8mg/m²，例如 4.5mg/m²；磷的含量为 0.3-5mg/m²，还可以为 0.6-4.1mg/m²，或 1.2-3mg/m²，或 1.7-2.4mg/m²，例如 1.9mg/m²；锡氧化物的含量为 0.5-2mC/cm²，还可以为 0.9-1.9mC/cm²，或 1.1-1.8mC/cm²，或 1.3-1.7mC/cm²，或 1.4-1.5mC/cm²。

需要说明的是，本技术领域内通常采用毫库伦每平方厘米，即“mC/cm²”来表示锡氧化物的含量，具体含义为锡氧化物在低浓度（例如 0.001 mol/L）的溴化氢溶液、再阴极电解以完全去除氧化膜所需的还原电量。

优选地，本发明的镀锡钢板的漆膜附着力等级为 1 级。

优选地，本发明所述的镀锡钢板的表面接触角 $\leq 76^\circ$ 。

本发明的又一目的在于提供一种涂饰性能优良的镀锡钢板的制造方法，采用该方法制得的镀锡钢板，其表面具有优异的涂料润湿性和更好的漆膜附着力。

基于此，本发明还提供了一种制造镀锡钢板的方法，包括如下步骤：a) 对软熔后的镀锡钢基体进行预处理，去除镀锡钢基体表面的锡氧化膜；b) 对预处理后的镀锡钢基体进行钝化，所述钝化步骤包括将预处理后的镀锡钢基体浸入上述钝化处理液中，并将所述镀锡钢基体作为阴极进行阴极电解处理。

优选地，在本发明的方法中，预处理步骤包括将软熔后的镀锡钢基体浸入铬酐溶液中，所述铬酐溶液中的铬酐含量为 10-20g/L。

本发明的镀锡钢基体可采用本领域已知的常用方法制备，优选采用包括依次进行的如下步骤的方法制备：对钢基体进行碱洗（除油）、酸洗（活化表面）、在钢基体上电镀锡，形成钢基体上的金属锡层、对镀锡钢基体进行软熔（合金化）。

优选地，本发明的方法还包括在钝化步骤后用清水清洗镀锡钢板表面至无铬酸盐残留。

由于镀锡钢板的单面镀锡量范围为 0.3-15g/m²，故通常需对镀锡钢基体进行软熔合金化处理，即将镀锡钢基体快速加热到金属锡的熔点之上的特定温度（例如 240-310℃），在钢基体和金属锡层之间形成一层锡铁合金层。由于锡很容易被氧化，此工序会在镀锡钢板表面生成较多的锡氧化物。

本发明通过将镀锡和软熔后的镀锡钢基体浸入铬酐溶液中进行预处理的

步骤，可以在钝化步骤前，先去除表面的锡氧化膜，以控制成品中锡氧化物的含量。

优选地，在本发明所述的方法中，预处理进行 2-10s 的时间。

优选地，在本发明所述的方法中，所述铬酐溶液的温度为 30-50℃。

优选地，在本发明所述的方法中，钝化处理液的温度为 40-65℃。

优选地，在本发明所述的方法中，阴极电解处理的电量密度为 15-60C/dm²。

优选地，本发明的方法还包括将钝化后经清洗的镀锡钢板用挤干辊挤干后，用不低于 80℃ 热风将镀锡钢板表面烘干；烘干后的镀锡钢板进行常规涂 DOS 油（癸二酸二辛酯）后即获得成品。

相较于现有技术，本发明所述的钝化处理液、制得的镀锡钢板及其制造方法具有如下有益效果：

本发明所述的钝化处理液所采用的铬酐浓度较低，且不含氟，降低了对生产设备的腐蚀性，降低了环境负荷和铬酸盐废水的环保处理成本。

采用本发明所述的钝化处理液以及制造方法获得的镀锡钢板具有非常优异的涂饰性能，更有利于涂料在镀锡钢板表面充分铺展与润湿，并在涂料固化后的漆膜与镀锡钢板之间形成很强的结合力，可明显降低发生涂料反润湿和漆膜附着力不良的质量隐患，更有利于控制镀锡钢板表面的锡氧化物量在较低水平，延长保持良好涂饰性能的耐时效能力，即使经过较长时间储存，不会引起涂饰性能的降低。

具体实施方式

下面将结合具体的实施例对本发明所述的钝化处理液、镀锡钢板及其制造方法做进一步的解释和说明，然而该解释和说明并不对本发明的技术方案构成不当限定。

实施例 1-9 以及对比例 1-3

按照下述步骤制造本发明实施例 1-9 的镀锡钢板：

- (1) 对钢基体进行碱洗；
- (2) 酸洗；
- (3) 在钢基体上电镀锡，形成金属锡层，其中镀锡量为 2.8g/m²；
- (4) 对镀锡钢基体进行软熔；

(5) 预处理：将软熔后的镀锡钢基体浸入铬酐溶液中，铬酐溶液中的铬酐含量为 10-20g/L，铬酐溶液的温度为 30-50℃，预处理时间为 2-10s；

(6) 钝化：将经过预处理的镀锡钢基体浸入表 2 列出的钝化处理液中，用磷酸和氢氧化钠调节钝化处理液的 pH 值范围为 1.2-3.8，钝化处理液温度为 40-65℃，将镀锡钢板作为阴极进行阴极电解处理，阴极电解电量密度范围为 15-60C/dm²；钝化处理后，用清水清洗镀锡钢板表面至无铬酸盐残留；将钝化后经清洗的镀锡钢板用挤干辊挤干后，用不低于 80℃热风将镀锡钢板表面烘干；

(7) 涂 DOS 油。

需要说明的是，为了显示本发明的实施效果，对比例 1-3 不进行预处理步骤，并且其钝化处理步骤也是采用传统工艺，所用钝化液为 25g/L 重铬酸钠溶液，并不采用本发明的钝化处理液。

表 1 列出了实施例 1-9 的预处理工艺的具体工艺参数。

表 1.

	铬酐溶液中的铬酐含量 (g/L)	铬酐溶液温度 (℃)	预处理时间 (s)
实施例 1	12	30	4
实施例 2	10	35	8
实施例 3	18	45	2
实施例 4	15	45	3
实施例 5	15	40	9
实施例 6	12	50	5
实施例 7	20	40	2
实施例 8	10	45	10
实施例 9	16	35	7

表 2 列出了本发明的实施例 1-9 以及对比例 1-3 的钝化处理液成分含量。

表 2.

	重铬酸钠含量 (g/L)	铬酐含量 (g/L)	偏磷酸和/或偏磷酸盐含量 (g/L)	偏磷酸和偏磷酸盐种类	溴化铵 (g/L)	含氮有机物种类	含氮有机物含量 (g/L)
实施例 1	-	20	10	偏磷酸+六偏磷酸钠	4.5	硫脲+甘氨酸+烟酸	1
实施例 2	-	30	5	偏磷酸	1	硫脲	2
实施例 3	-	15	15	偏磷酸+六偏磷	2	烟酸+甘	1.2

				酸钠		氨酸	
实施例 4	-	25	8	偏磷酸	3	烟酸	1.8
实施例 5	-	22	11	偏磷酸+偏磷酸钾	5	硫脲+烟酸	0.2
实施例 6	-	28	10	偏磷酸+偏磷酸钾	4	烟酸+甘氨酸	1
实施例 7	-	18	9	偏磷酸+六偏磷酸钠	3	甘氨酸	0.5
实施例 8	-	15	13	偏磷酸+聚偏磷酸钾	2.5	硫脲+甘氨酸	1.5
实施例 9	-	20	6	聚偏磷酸钾	3.5	烟酸	0.8
对比例 1	25	-	-	-	-	-	-
对比例 2	25	-	-	-	-	-	-
对比例 3	25	-	-	-	-	-	-

表 3 列出了本发明的实施例 1-9 以及对比例 1-3 的钝化步骤工艺参数。

表 3.

	钝化处理液 pH 值	钝化处理液温度 (℃)	阴极电量 密度 (C/dm ²)
实施例 1	3.2	65	40
实施例 2	1.2	45	55
实施例 3	3.8	55	25
实施例 4	1.5	40	60
实施例 5	2	50	45
实施例 6	3	65	15
实施例 7	2	55	35
实施例 8	3.5	60	30
实施例 9	2.5	40	50
对比例 1	<u>4.5</u>	45	20
对比例 2	<u>4.5</u>	45	40
对比例 3	<u>4.5</u>	45	60

为了验证本发明的实施效果，发明人检测了实施例 1-9 和对比例 1-3 中的表面钝化膜中的成分，将其列于表 4 中。

此外，还对实施例 1-9 和对比例 1-3 进行了涂饰性能评价试验，其包括：

(1) 表面润湿性能试验

使用接触角测试仪测量实施例和对比例镀锡钢板表面的润湿性能，测试介质为水。各实施例和对比例的表面润湿性能列于表 4 中。

(2) 漆膜附着力性能

漆膜附着力性能评价方法参照 QB/T 2763-2006《涂覆镀锡（或铬）薄钢板》所采用的漆膜附着力评价方法。涂料采用市售的某型环氧酚醛涂料，涂覆在实施例和对比例涉及的镀锡钢板表面，漆膜干膜重量为 10g/m²。按漆膜脱落面积比评价涂膜附着力性能，将各实施例和对比例的镀锡钢板漆膜附着力性能列于表 4 中。

表 4.

	表面钝化膜成分				涂饰性能评价	
	SnOx(mC/cm ²)	Cr(mg/m ²)	Cr ₂ O ₃ (mg/m ²)	P(mg/m ²)	接触角(°)	漆膜附着力(级)
实施例 1	1.9	1.2	2	0.3	75.4	1
实施例 2	1.8	2.5	4.8	2.4	74.6	1
实施例 3	1.3	0.8	7	1.7	68.3	1
实施例 4	0.9	2.2	3.1	3	71	1
实施例 5	1.7	1.8	4.5	4.1	72.3	1
实施例 6	1.4	0.5	2.5	0.6	69.9	1
实施例 7	1.1	1.1	3.7	1.2	67.3	1
实施例 8	1.5	1.2	6.3	5	70.7	1
实施例 9	0.5	2	5.6	1.9	66.5	1
对比例 1	<u>2.5</u>	<u>0</u>	3.5	<u>0</u>	<u>84</u>	2
对比例 2	<u>2.2</u>	<u>0</u>	4.2	<u>0</u>	<u>81.2</u>	2
对比例 3	<u>2.1</u>	<u>0</u>	5.6	<u>0</u>	<u>79.5</u>	2

通过表 4 可以看出，由于未采用本发明的预处理步骤，对比例 1-3 的镀锡钢板的钝化膜中的锡氧化物全部高于本发明的上限 2 mC/cm²，而本发明各实施例的镀锡钢板的钝化膜中的锡氧化物含量均较低。

此外，由于采用了本发明所述的钝化处理液，本发明的镀锡钢板的钝化膜中含有金属铬和磷，而对比例 1-3 均不含有，并且本发明实施例 1-9 的接触角显然明显小于对比例 1-3，且漆膜附着力等级均为 1 级。由此说明本发明具有更优的表面润湿性能和漆膜附着力性能。

需要说明的是，本发明的保护范围中现有技术部分并不局限于本申请文件所给出的实施例，所有不与本发明的方案相矛盾的现有技术，包括但不限于在先专利文献、在先公开出版物，在先公开使用等等，都可纳入本发明的保护范围。

此外，本案中各技术特征的组合方式并不限本案权利要求中所记载的组合方式或是具体实施例所记载的组合方式，本案记载的所有技术特征可以以任何方式进行自由组合或结合，除非相互之间产生矛盾。

还需要注意的是，以上所列举的实施例仅为本发明的具体实施例。显然本发明不局限于以上实施例，随之做出的类似变化或变形是本领域技术人员能从本发明公开的内容直接得出或者很容易便联想到的，均应属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种用于镀锡钢板的钝化处理液，其特征在于，所述钝化处理液包含如下有效成分：
 - 铬酐，其含量为 15-30g/L；
 - 偏磷酸和/或偏磷酸盐，其含量为 5-15g/L；
 - 溴化铵，其含量为 1-5g/L；
 - 含氮有机物，其含量为 0.2-2g/L。
2. 如权利要求 1 所述的钝化处理液，其特征在于，所述含氮有机物包括硫脲、甘氨酸、烟酸中的至少一种。
3. 如权利要求 1 所述的钝化处理液，其特征在于，所述钝化处理液的 pH 值为 1.2-3.8。
4. 一种镀锡钢板，包括钢基体和钢基体上的金属锡层，其特征在于，所述金属锡层上具有表面钝化膜，所述表面钝化膜由权利要求 1-3 中任一项所述的钝化处理液形成。
5. 如权利要求 4 所述的镀锡钢板，其特征在于，所述表面钝化膜含有金属铬、铬的三价氧化物、锡氧化物和磷，并且不含有六价铬。
6. 如权利要求 5 所述的镀锡钢板，其特征在于，所述表面钝化膜中金属铬的含量为 0.5-2.5mg/m²，铬的三价氧化物的含量为 2-7mg/m²，磷的含量为 0.3-5mg/m²，锡氧化物含量为 0.5-2mC/cm²。
7. 如权利要求 4 所述的镀锡钢板，其特征在于，所述镀锡钢板的漆膜附着力等级为 1 级。
8. 如权利要求 4 所述的镀锡钢板，其特征在于，其所述镀锡钢板的表面接触角 $\leq 76^{\circ}$ 。
9. 一种制造镀锡钢板的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：
 - a) 对软熔后的镀锡钢基体进行预处理，去除镀锡钢基体表面的锡氧化膜；
 - b) 对预处理后的镀锡钢基体进行钝化，所述钝化步骤包括将预处理后的镀锡钢基体浸入如权利要求 1-3 中任一项所述的钝化处理液中，并将所述镀锡钢基体作为阴极进行阴极电解处理。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述预处理包括将软熔后的镀锡钢基体浸入铬酐溶液中, 所述铬酐溶液中的铬酐含量为 10-20g/L。
11. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述预处理进行 2-10s 的时间。
12. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 所述铬酐溶液的温度为 30-50℃。
13. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 b) 中, 钝化处理液的温度为 40-65℃。
14. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 b) 中, 阴极电解处理的阴极电量密度为 15-60C/dm²。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/071411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/38(2006.01)i; C25D5/48(2006.01)i; C25D3/30(2006.01)i; C25D7/00(2006.01)i; C25D7/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX, ENTXTX, VEN, ENTXT, CJFD, CNKI, web of science, 万方数据库, WANFANG DATABASE, 读秀知识频道, DUXIU: 磷, 铬, 铬酐, 铬酸, 三氧化铬, CrO₃, +CrO₄, 重铬酸, +Cr₂O₇, 六价铬, 偏磷酸钠, NaPO₃, 偏磷酸+, HPO₃, +PO₃, KPO₃, 偏磷酸钾, 磷酸, 硫脲, 甘氨酸, 烟酸, 氨基酸, 含氮有机物, 氧化锡, 锡氧化膜, 锡氧化物, 溴化铵, NH₄Br, 电镀, 电沉积, 镀, 沉积, 锡, 电化学, 电解, 阴极, 转化, 钝化, 软熔, phosph+, chromic, chromium, chromiumtrioxide, chromium 2D (+oxide OR hexavalent), metaphosph+, polyphosph+, cr-p, cr/p, chromium-phosph+, chromium/phosph+, p-cr, p/cr, phosph+chromium, thiourea, glycine, nicotinic, sno, sno₂, electroplat+, electrodeposit+, sn, tin, stann+, electrochemical, electroly+, cathode, passivat+, inactivat+, deactivat+, conver+.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2020695 A (NIPPON KOKAN K. K.) 21 November 1979 (1979-11-21) embodiment 6, table 3, and description, page 3, lines 21-35, page 9, and page 15, lines 1-6	1-14
Y	US 4113580 A (TOYO KOHAN CO., LTD.) 12 September 1978 (1978-09-12) column 3, lines 41-50, and column 5, lines 40-50	1-14
Y	US 4145263 A (TOYO KOHAN CO., LTD.) 20 March 1979 (1979-03-20) column 3, lines 20-27, and column 4, lines 27-36	1-14
Y	US 4406756 A (CANADIAN CORPORATE MANAGEMENT) 27 September 1983 (1983-09-27) claims 1-2	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2024

Date of mailing of the international search report

30 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112538591 A (SHANGHAI MEISHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 23 March 2021 (2021-03-23) description, paragraph 27	10, 12
A	CN 101545107 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 30 September 2009 (2009-09-30) entire document	1-14
A	CN 114381780 A (SHOUGANG Jingtang United Iron & Steel Co., Ltd.) 22 April 2022 (2022-04-22) entire document	1-14
A	李志明 (LI, Zhiming). "极低锡量镀锡板磷铬转化膜处理工艺及成膜过程研究 (Non-official translation: Research on the Treatment Technology and Film-Forming Process of Phosphorus-Chromium Conversion Coating for Tin-Plated Sheets with Extremely Low Tin Content)" 万方数据库 (WANFANG DATA), 14 November 2022 (2022-11-14), pages 17-18 and 31-33	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/071411

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
GB	2020695	A	21 November 1979	JPS	54142135	A	06 November 1979
				JPS	5732720	B2	13 July 1982
				DE	2916411	A1	31 October 1979
				AU	4588479	A	01 November 1979
				AU	519734	B2	17 December 1981
				CA	1138373	A	28 December 1982
				FR	2424336	A1	23 November 1979
US	4113580	A	12 September 1978	GB	1529167	A	18 October 1978
				CA	1102272	A	02 June 1981
				JPS	5323833	A	04 March 1978
				JPS	5654070	B2	23 December 1981
				DE	2737296	A1	23 February 1978
				IT	1082847	B	21 May 1985
				FR	2362056	A1	17 March 1978
US	4145263	A	20 March 1979	GB	1529146	A	18 October 1978
				CA	1094010	A	20 January 1981
				IT	1116784	B	10 February 1986
				DE	2738151	A1	02 March 1978
				DE	2738151	C2	18 November 1982
				JPS	5326236	A	10 March 1978
				FR	2362943	A1	24 March 1978
US	4406756	A	27 September 1983	None			
CN	112538591	A	23 March 2021	CN	112538591	B	15 April 2022
CN	101545107	A	30 September 2009	CN	101545107	B	04 July 2012
CN	114381780	A	22 April 2022	None			

A. 主题的分类

C25D11/38(2006.01)i; C25D5/48(2006.01)i; C25D3/30(2006.01)i; C25D7/00(2006.01)i; C25D7/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C25D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

数据库: CNTXT, ENTXTC, VEN, ENTXT, CJFD, CNKI, web of science, 万方数据库, 读秀知识频道; 关键词: 磷, 铬, 铬酐, 铬酸, 三氧化铬, CrO3, +CrO4, 重铬酸, +Cr2O7, 六价铬, 偏磷酸钠, NaPO3, 偏磷酸+, HPO3, +PO3, KPO3, 偏磷酸钾, 磷酸, 硫脲, 甘氨酸, 烟酸, 氨基酸, 含氮有机物, 氧化锡, 锡氧化膜, 锡氧化物, 溴化铵, NH4Br, 电镀, 电沉积, 镀, 沉积, 锡, 电化学, 电解, 阴极, 转化, 钝化, 软熔, phosph+, chromic, chromium, chromiumtrioxide, chromium 2D (+oxide OR hexavalent), metaphosph+, polyphosph+, cr-p, cr/p, chromium-phosph+, chromium/phosph+, p-cr, p/cr, phosph+chromium, thiourea, glycine, nicotinic, sno, sno2, electroplat+, electrodeposit+, sn, tin, stann+, electrochemical, electroly+, cathode, passivat+, inactivat+, deactivat+, conver+.

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	GB 2020695 A (NIPPON KOKAN KK) 1979年11月21日 (1979 - 11 - 21) 实施例6、表3、说明书第3页第21-35行、第9页和第15页第1-6行	1-14
Y	US 4113580 A (TOYO KOHAN CO LTD) 1978年9月12日 (1978 - 09 - 12) 第3栏第41-50行、第5栏第40-50行	1-14
Y	US 4145263 A (TOYO KOHAN CO LTD) 1979年3月20日 (1979 - 03 - 20) 第3栏第20-27行和4栏第27-36行	1-14
Y	US 4406756 A (CANADIAN CORPORATE MANAGEMENT) 1983年9月27日 (1983 - 09 - 27) 权利要求1-2	1-14

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

★ 引用文件的具体类型:
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
“D” 申请人在国际申请中引证的文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
“p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年3月29日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月30日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

危灿

电话号码 (+86) 020-28950770

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 112538591 A (上海梅山钢铁股份有限公司) 2021年3月23日 (2021 - 03 - 23) 说明书第27段	10、12
A	CN 101545107 A (宝山钢铁股份有限公司) 2009年9月30日 (2009 - 09 - 30) 全文	1-14
A	CN 114381780 A (首钢京唐钢铁联合有限责任公司) 2022年4月22日 (2022 - 04 - 22) 全文	1-14
A	李志明. "极低锡量镀锡板磷铬转化膜处理工艺及成膜过程研究" 万方数据库, 2022年11月14日 (2022 - 11 - 14), 第17-18、31-33页	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/071411

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
GB	2020695	A	1979年11月21日	JPS	54142135	A	1979年11月6日
				JPS	5732720	B2	1982年7月13日
				DE	2916411	A1	1979年10月31日
				AU	4588479	A	1979年11月1日
				AU	519734	B2	1981年12月17日
				CA	1138373	A	1982年12月28日
				FR	2424336	A1	1979年11月23日
US	4113580	A	1978年9月12日	GB	1529167	A	1978年10月18日
				CA	1102272	A	1981年6月2日
				JPS	5323833	A	1978年3月4日
				JPS	5654070	B2	1981年12月23日
				DE	2737296	A1	1978年2月23日
				IT	1082847	B	1985年5月21日
				FR	2362056	A1	1978年3月17日
US	4145263	A	1979年3月20日	GB	1529146	A	1978年10月18日
				CA	1094010	A	1981年1月20日
				IT	1116784	B	1986年2月10日
				DE	2738151	A1	1978年3月2日
				DE	2738151	C2	1982年11月18日
				JPS	5326236	A	1978年3月10日
				FR	2362943	A1	1978年3月24日
US	4406756	A	1983年9月27日	无			
CN	112538591	A	2021年3月23日	CN	112538591	B	2022年4月15日
CN	101545107	A	2009年9月30日	CN	101545107	B	2012年7月4日
CN	114381780	A	2022年4月22日	无			