(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
2016 年 6 月 30 日 (30.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/101694 A1

(51) 国际专利分类号:
B32B 15/08 (2006.01) *B29C 45/14* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) *C25D 11/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/092725

(22) 国际申请日: 2015 年 10 月 23 日 (23.10.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410826354.1 2014 年 12 月 25 日 (25.12.2014) CN

(71) 申请人: **比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。

(72) 发明人: **孙剑 (SUN, Jian)**; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。 **吴彦琴 (WU, Yanqin)**; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。 **宋文广 (SONG, Wenguang)**; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。 **陈梁 (CHEN, Liang)**; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。

(74) 代理人: **北京清亦华知识产权代理事务所（普通合伙） (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC)**; 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼 301 室, Beijing 100084 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

[见续页]

WO 2016/101694 A1

(54) Title: SURFACE-TREATED METAL SUBSTRATE MATERIAL AND METAL-RESIN COMPOSITE AND MANUFACTURING METHOD AND APPLICATION THEREOF, AND ELECTRONIC PRODUCT OUTER SHELL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称 : 经表面处理的金属基材和金属-树脂复合体及制备方法和应用以及电子产品外壳及制备方法

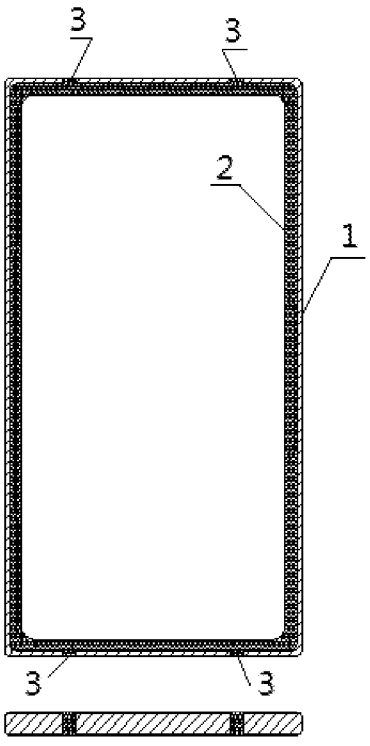


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: A surface-treated metal substrate material and manufacturing method thereof, and a metal-resin composite, the metal being aluminium or aluminium alloy, said metal substrate material comprising a metal substrate and a hard anodised film layer attached to at least part of the surface of the metal substrate, first etched holes being distributed on the surface of the hard anodised film layer.

(57) 摘要: 一种经表面处理的金属基材及其制备方法以及一种金属－树脂复合体，该金属为铝或铝合金，该金属基材包括金属基体以及附着在金属基体的至少部分表面上的硬质阳极氧化膜层，硬质阳极氧化膜层的表面分布有第一腐蚀孔。

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))。

经表面处理的金属基材和金属-树脂复合体及制备方法和应用以及电子产品外壳及制备方法

相关申请的交叉引用

本申请主张在2014年12月25日在中国提交的中国专利申请号No. 201410826354.1的优先权，其全部内容通过引用包含于此。

技术领域

本公开涉及一种经表面处理的金属基材及其制备方法和应用，具体地涉及一种金属-树脂复合体及其制备方法和应用，以及一种电子产品外壳及其制备方法。

背景技术

在汽车、家用电器制品、工业机器等的零件制造领域中，需要铝或铝合金与树脂一体化成型技术。

目前常用的将铝或铝合金和树脂相结合的方法是胶合技术。该方法通过化学胶粘剂将铝或铝合金与已成型树脂结合在一起得到复合体。但是，由该方法得到的复合体中，铝或铝合金与树脂的结合力较差，且胶粘剂结合层不耐酸碱，影响复合体的使用场合。另外，由于胶粘剂结合层具有一定的厚度，因而会影响最终产品的尺寸。

针对胶粘剂法存在的上述不足，研究人员开发了其它用于将铝或铝合金与树脂结合的方法。

一种方法是采用胺类物质，例如：氨基甲酸酯、一水合肼、乙二胺等的水溶液对铝或铝合金进行表面腐蚀，以在铝或铝合金表面形成纳米级的微孔，并把胺类物质保留在形成的微孔中，然后将树脂注塑在经处理的表面，通过胺类物质与树脂之间的反应，将树脂与铝或铝合金结合到一起，从而得到具有一定拉伸剪切强度的铝塑一体化产品。但是，采用上述胺类物质对铝或铝合金进行蚀刻，在铝或铝合金表面形成的孔洞太小，树脂难以直接注塑进入纳米级的微孔中，以致难以明显提高铝合金和树脂的结合强度。

另一种方法是采用含无机卤素化合物的酸性蚀刻液直接对铝合金表面进行腐蚀，然后注塑树脂得到铝塑一体化产品。但是，采用这种方法得到的铝塑一体化产品，铝合金与树脂之间的结合强度仍有待于进一步提高。

此外，还可以在铝合金表面进行阳极氧化从而在铝合金表面形成多孔性氧化铝膜层，然后将树脂注塑在具有氧化铝膜层的表面得到铝塑一体化产品。但是，采用该方法得到的

铝塑一体化产品中，铝合金和树脂的结合强度也不高。

发明内容

本公开的目的在于克服现有的金属-树脂复合体中，金属基材与树脂层之间的结合强度不高的技术问题。

根据本公开的第一方面，本公开提供了一种经表面处理的金属基材，所述金属为铝或铝合金，该金属基材包括金属基体以及形成于所述金属基体的至少部分表面上的硬质阳极氧化膜层，所述硬质阳极氧化膜层的表面分布有第一腐蚀孔。

根据本公开的第二个方面，本公开提供了一种金属基材的表面处理方法，所述金属为铝或铝合金，该方法包括提供金属基材，所述金属基材包括金属基体以及形成于所述金属基体的至少部分表面的硬质阳极氧化膜层；将所述金属基材进行第一蚀刻，以在所述硬质阳极氧化膜层中形成第一腐蚀孔。

根据本公开的第三个方面，本公开提供了一种由根据本公开的第二个方面的方法制备的经表面处理的金属基材。

根据本公开的第四个方面，本公开提供了一种金属-树脂复合体，所述金属为铝或铝合金，该复合体包括金属基材和树脂层，所述金属基材为本公开提供的经表面处理的金属基材，所述树脂层附着在所述金属基材的至少部分表面上，所述树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于金属基材的第一腐蚀孔或者第一腐蚀孔和第二腐蚀孔中。

根据本公开的第五个方面，本公开提供了一种金属-树脂复合体的制备方法，所述金属为铝或铝合金，所述金属-树脂复合体包括金属基材以及附着在所述金属基材的至少部分表面的树脂层，所述金属基材为本公开提供的经表面处理的金属基材，该方法包括向金属基材的至少部分表面注入含有树脂的组合物并使部分组合物填充于金属基材的第一腐蚀孔或者第一腐蚀孔和第二腐蚀孔中，成型后形成树脂层。

根据本公开的第六个方面，本公开提供了一种由根据本公开的第五个方面的方法制备的金属-树脂复合体。

根据本公开的第七个方面，本公开提供了根据本公开的金属-树脂复合体在制备电子产品外壳中的应用。

根据本公开的第八个方面，本公开提供了一种电子产品外壳，该外壳包括金属壳本体以及附着于所述金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面的至少一个树脂件，其中，所述金属壳本体为根据本公开的金属基材。

根据本公开的第九个方面，本公开提供了一种电子产品外壳的制备方法，该方法包括

在金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面形成至少一个树脂件，其中，采用根据本公开的金属-树脂复合体的制备方法来形成所述树脂件。

根据本公开的金属-树脂复合体，树脂与金属基材之间的结合强度高，树脂层不易从金属基材表面脱落，因而本公开提供的金属-树脂复合体具有较高的结构稳定性，能够满足对结构稳定性要求较高的使用场合的要求，例如可以作为各种电子产品的外壳。

附图说明

图 1 为用于示意性地说明根据本公开的手机外壳的剖视图，包括主视图和俯视图；

图 2 为用于示意性地说明根据本公开的智能表外壳的剖视图。

具体实施方式

本文中，金属可以为纯铝，也可以为铝合金。所述铝合金是指以铝作为基础元素加入其它元素形成的合金，可以为常见的各种铝合金。金属基材是用铝或铝合金形成的各种成型体，根据具体使用要求可以具有各种形状。

根据本公开的第一个方面，本公开提供了一种经表面处理的金属基材，所述金属为铝或铝合金，该金属基材包括金属基体以及形成于所述金属基体的至少部分表面上的硬质阳极氧化膜层，所述硬质阳极氧化膜层的表面分布有第一腐蚀孔。

在经表面处理的金属基材用于与树脂结合以制备金属-树脂复合体时，所述第一腐蚀孔可以用于容纳树脂，从而将树脂锚定在金属基材表面。通过选择第一腐蚀孔的尺寸可以提高树脂与金属基材之间的结合强度。

所述第一腐蚀孔的孔径可以在 10-200nm 的范围内。在所述第一腐蚀孔的孔径处于上述范围之内时，一方面不会对硬质阳极氧化膜层本身的强度产生不利影响，另一方面在用于制备金属-树脂复合体时，还能将树脂层稳固地锚定在金属基材中，使树脂层与金属基材之间具有较高的结合强度，从而使得金属-树脂复合体具有较高的结构稳定性。从进一步提高由该经表面处理的金属基材与树脂一体化成型而制备的金属-树脂复合体中，金属基材与树脂层之间的结合强度的角度出发，所述第一腐蚀孔的孔径可以在 50-200nm 的范围内，例如在 80-200nm 的范围内，如在 100-200nm 的范围内。本文中，用于说明数值范围的术语“在……的范围内”均包括两个端值。

所述第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值可以在 0.1-1：1 的范围内，例如在 0.2-1：1 的范围内，如在 0.5-1：1 的范围内。诸如，至少部分第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1，如至少 50%、至少 60%、至少 70%的第

一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。

本文中，腐蚀孔的孔径是指腐蚀孔的上端口（即，位于表面的端口）在径向的最大尺寸，腐蚀孔的深度是指一腐蚀孔的两端之间的垂直距离。腐蚀孔的孔径和深度可以采用电镜法测定。

根据本公开的经表面处理的金属基材，所述金属基体的表面可以不存在腐蚀孔。

在一个具体实施方式中，所述金属基体包括基体层和腐蚀层，所述基体层与所述腐蚀层为一体结构，所述腐蚀层与所述硬质阳极氧化膜层相接并为一体结构，所述腐蚀层的表面分布有第二腐蚀孔，且至少部分第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。在所述金属基体包括所述基体层和所述腐蚀层时，可以明显提高由该金属基材与树脂一体化成型而得到的金属-树脂复合体中，金属基材与树脂层之间的结合强度。

本文中，出于清楚的目的，将分布在硬质阳极氧化膜层表面的腐蚀孔称为“第一腐蚀孔”，将分布在与硬质阳极氧化膜层相接的金属基体表面的腐蚀孔称为“第二腐蚀孔”。

在该具体的实施方式中，所述基体层为致密层。即，所述基体层中没有腐蚀孔。

在该具体的实施方式中，所述第二腐蚀孔的孔径可以在 200-2000nm 的范围内，例如在 400-2000nm 的范围内，诸如在 800-1500nm 的范围内，如在 1000-1500nm 的范围内。所述第二腐蚀孔的深度在 0.1-500μm 的范围内，例如在 10-400μm 的范围内，诸如在 50-200μm 的范围内。

在该具体的实施方式中，至少部分第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1，例如至少 50%、至少 60%、至少 70%的第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。在该具体的实施方式中，所述第一腐蚀孔的孔径如前文所述，此处不再详述。

根据本公开的经表面处理的金属基材，所述硬质阳极氧化膜层具有较高的硬度，其显微硬度一般为 2000-2500HV，在该金属基材用于与树脂结合制备金属-树脂复合体时，与金属基材表面为阳极氧化膜层相比，能够更为牢固地将树脂固定在金属基材中，从而获得更高的结合强度。本公开对于所述硬质阳极氧化膜层的厚度没有特别限定。一般地，所述硬质阳极氧化膜层的厚度可以在 0.1-500μm 的范围内，例如在 1-200μm 的范围内，诸如在 5-100μm 的范围内，如在 10-50μm 的范围内。所述硬质阳极氧化膜层未经封孔处理。

根据本公开的第二个方面，本公开提供了一种金属基材的表面处理方法，所述金属为铝或铝合金，该方法包括提供金属基材，所述金属基材包括金属基体以及形成于所述金属基体的至少部分表面的硬质阳极氧化膜层。本文中，“至少部分”表示部分或全部。

可以采用常用的各种方法对金属基材进行硬质阳极氧化从而得到表面具有硬质氧化

膜层的金属基材。具体地，可以在硬质阳极氧化条件下，将金属基材置于电解液中，以所述金属基材为阳极，以不与电解液反应的导电材料为阴极，使阴极和阳极分别与电源的正极和负极电连接，通电后，进行电解，从而在所述金属基体上形成硬质阳极氧化膜。所述电解液中的电解质可以为选自硫酸、草酸、甲酸和柠檬酸中的一种或两种以上。

所述硬质阳极氧化的条件可以根据预期的硬质阳极氧化膜层的厚度进行选择。可选地，所述硬质阳极氧化使得形成的硬质阳极氧化膜层的厚度为 0.1-500μm，例如为 1-200μm，诸如为 10-100μm，如为 15-50μm。具体地，电压可以为 10-100V，例如为 40-80V；电解液的温度可以为 0-60℃，例如为 0-10℃。电解的时间可以根据具体的电解条件进行选择，以使形成的硬质阳极氧化膜层的厚度能够满足要求为准，一般地，所述电解的时间可以为 1-60 分钟，例如为 10-30 分钟。

所述金属基材在进行硬质阳极氧化之前可选地采用本领域常用的各种方法进行前处理。一般地，所述前处理包括机械打磨或研磨，以去除金属基材表面明显的异物，然后对金属基材依次进行脱脂和清洗，以清除金属基材表面的油脂。

根据本公开的方法，还包括将所述金属基材进行第一蚀刻，以在所述硬质阳极氧化膜层中形成第一腐蚀孔。

所述第一蚀刻使得所述第一腐蚀孔的孔径可以在 10-200nm 的范围内，例如在 50-200nm 的范围内，诸如在 80-200nm 的范围内，如在 100-200nm 的范围内；所述第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值可以在 0.1-1：1 的范围内，例如在 0.2-1：1 的范围内，诸如在 0.5-1：1 的范围内，并且至少部分第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1，例如 50%以上、诸如 60%以上、如至少 70%以上第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。

可以采用常规的各种方法将金属基材进行第一蚀刻，从而在硬质阳极氧化膜层中形成第一腐蚀孔。

在一种实施方式中，所述第一蚀刻包括：将所述金属基材浸泡于碱性蚀刻液中，从而在硬质阳极氧化膜层中形成第一腐蚀孔。

所述碱性蚀刻液可以为常见的能够腐蚀硬质阳极氧化膜层的蚀刻液。可选地，所述蚀刻液为以下两种蚀刻液之一或两种的组合。采用以下两种蚀刻液之一或两种的组合对金属基材进行蚀刻，能够获得较好的蚀刻效果。以下对这两种蚀刻液分别进行说明。

1、所述碱性蚀刻液为含有选自水溶性氢氧化物、水溶性碱性盐、氨、水溶性胺、肼以及一个或多个氢原子被烃基取代的肼衍生物中的一种或两种以上物质的水溶液。

所述水溶性氢氧化物可以为碱金属氢氧化物，可以为氢氧化钠和/或氢氧化钾，例如为

氢氧化钠。

所述水溶性碱性盐是指其水溶液的 pH 值为大于 7 的水溶性碱性盐。具体地，所述水溶性碱性盐可以为水溶性碳酸盐、水溶性碳酸氢盐、水溶性磷酸盐、水溶性磷酸一氢盐、水溶性磷酸二氢盐和水溶性硼酸盐中的一种或两种以上。所述水溶性碱性盐可以为碱金属盐，例如为钠盐或钾盐，如为钠盐。可选地，所述水溶性碱性盐为 Na_2CO_3、$NaHCO_3$、NaH_2PO_4、Na_2HPO_4、Na_3PO_4 和 $Na_2B_4O_7$ 中的一种或两种以上。

所述水溶性胺可以为常见的各种能够溶解于水的胺。可选地，所述水溶性胺为乙二胺、二乙基胺、乙醇胺、三甲基胺、甲基胺和二甲基胺中的一种或两种以上。

所述肼衍生物是指肼（即，$H_2N\text{-}NH_2$）分子结构中的一个或多个氢原子被烃基取代形成的化合物，所述烃基可以为 $C_1\text{-}C_4$ 的烷基，具体可以为一甲基肼和/或 1,1-二甲基肼。

所述碱性蚀刻液可以为含有水溶性氢氧化物和/或水溶性碱性盐的水溶液。可选地，所述碱性蚀刻液为含有水溶性碱性盐的水溶液，水溶性碱性盐例如可以为 Na_2CO_3 和/或 $NaHCO_3$，诸如为 Na_2CO_3 或 $NaHCO_3$。

所述碱性蚀刻液的 pH 值可以

在 10-13 的范围内，这样不仅能获得适宜的蚀刻速度，而且蚀刻过程温和易控。

2、所述碱性蚀刻液为碱性缓冲溶液，这样最终形成的腐蚀孔的分布更为均匀且孔径大小更为集中。

所述碱性蚀刻液可以为含有水溶性氢氧化物以及水溶性碱性盐的水溶液。所述水溶性氢氧化物和所述水溶性碱性盐的阳离子可以为相同，也可以为不同，例如为相同。

所述水溶性氢氧化物可以为碱金属氢氧化物，可以为氢氧化钠和/或氢氧化钾，例如为氢氧化钠。

所述水溶性碱性盐可以为水溶性碳酸盐、水溶性碳酸氢盐、水溶性磷酸盐、水溶性磷酸一氢盐、水溶性磷酸二氢盐和水溶性硼酸盐中的一种或两种以上。所述水溶性碱性盐可以为碱金属盐，例如为钠盐或钾盐，如为钠盐。可选地，所述水溶性碱性盐为 Na_2CO_3、$NaHCO_3$、NaH_2PO_4、Na_2HPO_4、Na_3PO_4 和 $Na_2B_4O_7$ 中的一种或两种以上。可选地，所述水溶性碱性盐为水溶性磷酸一氢盐和/或水溶性磷酸二氢盐。可选地，所述水溶性碱性盐为水溶性磷酸二氢盐，如磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铵和磷酸二氢铝中的一种或两种以上。

所述碱性蚀刻液也可以为含有水溶性正盐以及水溶性酸式盐的水溶液。所述正盐是指阳离子只含有金属离子和/或铵根离子的盐，所述酸式盐是指阳离子除含有金属离子和/或铵根离子外，还含有氢离子的盐。所述水溶性正盐与所述水溶性酸式盐的阳离子和酸根离子

各自可以为相同，也可以为不同，例如为相同。

所述碱性蚀刻液可以为含有水溶性碳酸盐和水溶性碳酸氢盐的水溶液，或者含有水溶性磷酸盐和水溶性磷酸一氢盐的水溶液。具体地，所述碱性蚀刻液可以为含有 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的水溶液，或者含有 Na_3PO_4 和 Na_2HPO_4 的水溶液。

所述碱性蚀刻液还可以为含有氨以及水溶性铵盐的水溶液。所述水溶性铵盐可以为 NH_4Cl、$(NH_4)_2SO_4$、NH_4HCO_3 和 NH_4NO_3 中的一种或两种以上。具体地，所述碱性蚀刻液可以为含有 NH_3 和 NH_4Cl 的水溶液、含有 NH_3 和 $(NH_4)_2SO_4$ 的水溶液、含有 NH_3 和 NH_4HCO_3 的水溶液或者含有 NH_3 和 NH_4NO_3 的水溶液。

所述碱性蚀刻液可以为含有水溶性氢氧化物以及水溶性碱性盐的水溶液，或者为含有水溶性正盐以及水溶性酸式盐的水溶液，例如为含有水溶性正盐以及水溶性酸式盐的水溶液。

所述碱性蚀刻液可以为 pH 值为 10-13 的碱性缓冲溶液，这样能够获得适宜的蚀刻速度，而且蚀刻过程温和易控。

所述第一蚀刻中，碱性蚀刻液的温度可以为 10-60℃，例如为 20-40℃；第一蚀刻的时间可以为 1-60 分钟，例如为 5-20 分钟。

经第一蚀刻在硬质阳极氧化膜层中形成了第一腐蚀孔的金属基材可以直接作为经表面处理的金属基材，与树脂一体化成型，以制备金属-树脂复合体。

在一个具体实施方式中，将经第一蚀刻的金属基材进行第二蚀刻，以在与所述硬质阳极氧化膜层相接的金属基体表面形成第二腐蚀孔。将经第二蚀刻得到的经表面处理的金属基材用于与树脂结合制备金属-树脂复合体时，树脂层与金属基材之间显示出更高的结合强度。

所述第二蚀刻使得所述第二腐蚀孔的孔径可以在 200-2000nm 的范围内，例如在 400-2000nm 的范围内，诸如在 800-1500nm 的范围内，如在 1000-1500nm 的范围内。从进一步提高由该经表面处理的金属基材与树脂一体化成型后形成的金属-树脂复合体中，金属基材与树脂层之间的结合强度的角度出发，所述第二蚀刻使得所述第二腐蚀孔的深度可以在 0.1-500μm 的范围内，例如在 10-400μm 的范围内，诸如在 50-200μm 的范围内。

可以采用各种方法来形成所述第二腐蚀孔。在一个具体实施方式中，所述第二蚀刻包括：将经第一蚀刻的金属基材浸泡于酸性蚀刻液中。

所述酸性蚀刻液为含有酸的水溶液，所述酸为氢卤酸和/或 H_3PO_4，例如为 HCl 或 H_3PO_4。

可选地，所述酸性蚀刻液还含有一种或两种以上水溶性盐，这样能够进一步提高蚀刻

的稳定性。所述水溶性盐的酸根可以为与酸性蚀刻液中含有的酸的酸根相同。例如，在所述酸性蚀刻液为含有氢卤酸的水溶液时，所述酸性蚀刻液还可以含有一种或多种水溶性氢卤酸盐；在所述酸性蚀刻液为含有磷酸的水溶液时，所述酸性蚀刻液例如还含有一种或多种水溶性磷酸盐。具体地，所述酸性蚀刻液为盐酸时，所述水溶性盐可以为 NaCl、KCl 和 $AlCl_3$ 中的一种或两种以上。所述酸性蚀刻液为磷酸时，所述水溶性盐为水溶性磷酸盐、水溶性磷酸一氢盐和水溶性磷酸二氢盐中的一种或两种以上，如 NaH_2PO_4、Na_2HPO_4、Na_3PO_4、KH_2PO_4、K_2HPO_4 和 K_3PO_4 中的一种或两种以上。

所述水溶性盐在所述酸性蚀刻液中的含量随酸性蚀刻液中酸的量而定。一般地，所述水溶性盐与所述酸的摩尔比可以为 0.1-1：1，例如为 0.2-0.8：1，诸如为 0.4-0.6：1。

所述酸性蚀刻液的 pH 值可以为 1-3，这样形成的经表面处理的金属基材中腐蚀孔的分布更为均匀，孔径分布也更为集中，由该金属基材制备的金属-树脂复合体中树脂与金属基材的结合强度更高。

具体地，所述酸性蚀刻液的温度可以为 20-30℃，金属基材在所述酸性蚀刻液中的浸泡时间可以为 1-60 分钟，例如为 10-30 分钟。

根据本公开的方法，在一个具体实例中，在所述第一蚀刻中，将所述金属基材浸泡于碱性蚀刻液中；在所述第二蚀刻中，将经第一蚀刻的金属基材浸泡于酸性蚀刻液中。采用这种方式进行蚀刻，在蚀刻过程中蚀刻放热小，蚀刻过程温和易控，形成的第一腐蚀孔和第二腐蚀孔的分布更为均匀，孔尺寸（包括孔径和深度）更为集中；并且，在将由该方法得到的经表面处理的金属基材用于与树脂结合制备金属-树脂复合体时，树脂层与金属基材之间显示出更高的结合强度。

根据本公开的方法，所述第一蚀刻和所述第二蚀刻各自可以只进行一次，也可以分次，每次蚀刻的持续时间没有特别限定，只要总的蚀刻时间满足上述要求即可。在两次蚀刻之间用水进行洗涤，以除去前一次蚀刻残留的蚀刻液。

根据本公开的第三个方面，本公开提供了一种由根据本公开的第二个方面的方法制备的经表面处理的金属基材。

根据本公开的第四个方面，本公开提供了一种金属-树脂复合体，所述金属为铝或铝合金，该复合体包括金属基材和树脂层，所述金属基材为本公开提供的经表面处理的金属基材，所述树脂层附着在所述金属基材的至少部分表面上，所述树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于金属基材的第一腐蚀孔或者第一腐蚀孔和第二腐蚀孔中。

所述经表面处理的金属基材及其制备方法在前文已经进行了详细的描述，此处不再详述。

根据本公开的复合体，所述树脂层的厚度可以根据具体的使用场合进行选择。一般地，所述树脂层的厚度可以在 0.1-10mm 的范围内，例如在 0.5-5mm 的范围内。本文中，树脂层的厚度是指硬质阳极氧化膜层的上表面至树脂层的上表面之间的垂直距离。

所述树脂层中的主体树脂可以根据具体的使用要求进行选择，只要该树脂能与铝或铝合金结合即可。一般地，所述树脂层中的主体树脂可以选自热塑性树脂，例如可以为聚苯硫醚、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯和聚烯烃中的一种或两种以上。所述聚酯可以为常见的由二羧酸与二醇缩合而成的聚合物，其具体实例可以包括但不限于聚对苯二甲酸丁二醇酯和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯。所述聚酰胺可以为常见的由二胺与二羧酸缩合而成的聚合物，其具体实例可以包括但不限于聚己二酰己二胺、聚壬二酰己二胺、聚丁二酰己二胺、聚十二烷二酰己二胺、聚癸二酰己二胺、聚癸二酰癸二胺、聚十一酰胺、聚十二酰胺、聚辛酰胺、聚 9-氨基壬酸、聚己内酰胺、聚对苯二甲酰苯二胺、聚间苯二甲酰己二胺、聚对苯二甲酰己二胺和聚对苯二甲酰壬二胺。所述聚烯烃的具体实例可以包括但不限于聚苯乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)。

所述树脂层除含有主体树脂外，还可以含有至少一种填料。所述填料的种类可以根据具体的使用要求进行选择。所述填料可以为纤维型填料和/或粉末型填料。所述纤维型填料可以为选自玻璃纤维、碳纤维和芳族聚酰胺纤维中的一种或两种以上。所述粉末型填料可以为选自碳酸钙、碳酸镁、二氧化硅、重质硫酸钡、滑石粉、玻璃和粘土中的一种或两种以上。所述填料的含量可以为常规选择。一般地，可选地，以 100 重量份主体树脂为基准，所述填料的含量可以为 20-150 重量份，例如为 25-100 重量份，诸如为 30-50 重量份。

根据本公开的第五个方面，本公开提供了一种金属-树脂复合体的制备方法，所述金属为铝或铝合金，所述金属-树脂复合体包括金属基材以及附着在所述金属基材的至少部分表面的树脂层，所述金属基材为本公开提供的经表面处理的金属基材，该方法包括向金属基材的至少部分表面注入含有树脂的组合物并使部分组合物填充于金属基材的第一腐蚀孔或者第一腐蚀孔和第二腐蚀孔中，成型后形成树脂层。

所述含树脂的组合物中的树脂（以下称为主体树脂）与前文所述树脂层中的主体树脂的种类相同，此处不再详述。所述含树脂的组合物除含有主体树脂外，还可以含有至少一种填料和/或至少一种流动性改进剂。所述填料的种类与前文所述树脂层中的填料的种类相同，此处不再详述。

所述填料的含量可以为常规选择。一般地，以 100 重量份主体树脂为基准，所述填料的含量可以为 20-150 重量份，例如为 25-100 重量份，诸如为 30-50 重量份。

所述流动性改进剂用于提高主体树脂的流动能力，进一步提高金属基材与树脂之间的

结合强度以及树脂的加工性能。所述流动性改进剂可以为各种能够实现上述效果的物质，例如为环状聚酯。

所述流动性改进剂的用量以能够提高主体树脂的流动能力为准。可选地，相对于 100 重量份主体树脂，所述流动性改进剂的含量为 1-5 重量份。

所述含树脂的组合物根据具体使用要求还可以含有常见的各种助剂，如着色剂和/或抗氧剂，以改善最终形成的金属-树脂复合体中树脂层的性能或者赋予所述树脂层以新的性能。

含树脂的组合物可以通过将主体树脂、任选的填料、任选的流动性改进剂以及任选的助剂混合均匀而获得。一般地，可以将主体树脂、任选的填料、任选的流动性改进剂以及任选的助剂混合均匀，并进行挤出造粒而得到。

可以采用常用的各种方法向金属基材的蚀刻表面注入所述含树脂的组合物。在本公开的一个具体实施方式中，将所述金属基材置于模具中，通过注塑的方法注入所述含树脂的组合物。

所述注塑的条件可以根据含树脂的组合物中主体树脂的种类进行选择。可选地，所述注塑的条件包括：模具温度为 50-300℃，喷嘴温度为 200-450℃，保压时间为 1-50 秒，射出压力为 50-300MPa，射出时间为 1-30 秒，延迟时间为 1-30 秒。

所述含树脂的组合物的注入量可以根据预期的树脂层厚度进行选择。一般地，所述含树脂的组合物的注入量使得形成的树脂层的厚度可以为 0.1-10mm，例如为 0.5-5mm。

根据本公开的方法，仅在金属基材的部分表面形成树脂层时，可以对无需形成树脂层的表面进行处理，以除去表面孔洞以及由于蚀刻而引起的表面颜色变化，该处理可以在注塑成型步骤之前进行，也可以在注塑成型步骤之后进行，没有特别限定。

根据本公开的第六个方面，本公开还提供了一种由根据本公开的第五个方面的方法制备的金属-树脂复合体。

根据本公开的第七个方面，本公开提供了根据本公开的金属-树脂复合体在制备电子产品外壳中的应用。

根据本公开的第八个方面，本公开提供了一种电子产品外壳，该外壳包括金属壳本体以及附着于所述金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面的至少一个树脂件，其中，所述金属壳本体为根据本公开的金属基材。本公开中，所述外壳不仅包括为片状结构的外壳，也包括各种框架结构，如外框。

根据本公开的电子产品外壳，根据具体需要，所述金属壳本体上可以设置有至少一个开口，以在该开口的对应位置安装电子产品的需要避开金属壳本体的元件。在一种实施方

式中，由于金属对电磁信号具有屏蔽作用，因此至少部分开口的位置可以对应于信号发射元件和/或信号接受元件的安装位置，此时所述开口位置可以设置树脂件，并使所述树脂件中的部分树脂填充于所述开口中，信号发射元件和/或信号接受元件可以安装在所述树脂件上。

根据本公开的电子产品外壳，所述金属壳本体可以为一体结构，也可以为拼接结构。所述拼接结构是指所述金属壳本体包括相互断开的至少两个部分，两个部分相互拼接在一起形成金属壳本体。

在所述金属壳本体为拼接结构时，相邻两个部分可以用胶粘剂粘结在一起。在一个具体实施方式中，相邻两部分的拼接位置设置有所述树脂件，该树脂件分别与相邻两部分搭接并覆盖所述拼接位置（即该树脂件桥接该相邻两部分），这样能够提高拼接位置的结合强度；并且，可以根据电子产品的内部结构，将金属壳本体分成多个部分，所述树脂件在起到使金属壳本体形成为一个整体的作用的同时，还能用作一些电子元件的安装基体。

根据本公开的电子产品外壳，所述金属壳本体的至少部分外表面可以附着有树脂件，所述树脂件可以覆盖整个外表面，也可以覆盖金属壳本体的部分外表面以形成图案，例如装饰性图案。

根据本公开的电子产品外壳，所述金属壳本体的内表面附着有树脂件时，所述树脂件可以设置在需要的一个或多个位置。在一个具体实施方式中，所述树脂件附着于所述金属壳本体的整个内表面，此时所述树脂件例如可以为一体结构。根据该具体的实施方式，特别适用于金属壳本体为拼接结构的场合。

根据本公开的电子产品外壳，可以为各种需要以金属作为外壳的电子产品外壳，例如：移动终端的外壳或者外框，可穿戴电子设备的外壳或者外框。所述移动终端是指可以处于移动状态且具有无线传输功能的设备，例如：移动电话、便携式电脑（包括笔记本电脑和平板电脑）。所述可穿戴电子设备是指智能化的穿戴设备，例如：智能表、智能手环。所述电子产品具体可以为但不限于移动电话、便携式电脑（如笔记本电脑和平板电脑）、智能表和智能手环中的一种或两种以上。

图 1 示出了所述电子产品外壳为手机外壳时的一种实施方式的主视图和俯视图。如图 1 所示，在手机金属壳本体 1 上开设有多个开口 3，开口 3 的位置可以对应于安装天线的位置以及安装各种按键的位置。树脂层 2 附着在手机金属壳本体 1 的整个内表面，树脂层 2 为一体结构并且树脂层 2 中的部分树脂填充于开口 3 中。

图 2 示出了所述电子产品外壳为智能表的外壳的一种实施方式的主视图。如 2 所示，智能表金属壳本体 4 上设置有对应于安装信号发射元件和/或信号接收元件的信号元件开口

6，智能表金属壳本体 4 的内表面附着有树脂内衬层 5，树脂内衬层 5 中的部分树脂填充在信号元件开口 6 中，信号元件可以安装在树脂内衬层 5 上的相应位置。

根据本公开的第九个方面，本公开提供了一种电子产品外壳的制备方法，该方法包括在金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面形成至少一个树脂件，其中，采用根据本公开的金属-树脂复合体的制备方法来形成所述树脂件。

以下结合实施例详细说明本公开，但并不因此限定本公开的范围。

以下实施例和对比例中，参照 ASTM D1002-10 规定的方法，在 INSTRON 3369 型万能试验机上测定金属-树脂复合体中金属基体与树脂层之间的平均剪切强度。

以下实施例和对比例中，采用购自 ZEISS 的型号为 Axio Imager Alm 的金相显微镜测定阳极氧化膜层的厚度以及腐蚀孔的深度（对同一样品的五个不同位置进行观察，测定视野范围内出现的全部腐蚀孔的深度），采用购自日本电子株式会社的型号为 JSM-7600F 的扫描电子显微镜测定腐蚀孔的孔径（对同一样品的五个不同位置进行观察，测定视野范围内出现的全部腐蚀孔的孔径）。

以下实施例和对比例中，采用购自上海光学仪器一厂的型号为 HX-1000TM/LCD 显微硬度计测定硬质阳极氧化膜层的显微硬度。

实施例 1-12 用于说明本公开。

实施例 1

（1）将市售厚度为 1mm 的 5052 铝合金板切成 15mm×80mm 的长方形片。将长方形片放入抛光机内进行抛光。接着用无水乙醇洗净，然后浸泡于浓度为 2 重量%的氢氧化钠水溶液中，2min 后取出用去离子水冲洗干净，得到经过前处理的铝合金片。

（2）将步骤（1）得到的铝合金片作为阳极放入含有 1 重量%的 NaOH 以及 0.1 重量%的硅酸钠的水溶液作为电解液的硬质阳极氧化槽中，以石墨碳板作为阴极，在 60V 的电压下，在 10℃电解 15 分钟，以进行硬质阳极氧化。将经硬质阳极氧化的铝合金片取出并吹干，得到表面具有硬质阳极氧化膜层的铝合金片。用显微镜对该铝合金片的横截面进行观察，确定硬质阳极氧化膜层的厚度为 25μm，硬质阳极氧化膜层的显微硬度为 2200HV。

（3）将步骤（2）得到的表面具有硬质阳极氧化膜层的铝合金片浸泡于温度为 20℃的作为蚀刻液的含有 Na_2HPO_4 的水溶液（pH=11）中。15 分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡 1 分钟，然后取出吹干，得到经碱蚀刻的铝合金片。

采用显微镜观察步骤（3）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 50-200nm 范围内的腐蚀孔，该腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值

在 0.2-1：1 的范围内，60%以上的腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。

（4）将步骤（3）得到的铝合金片置于注射成型模具中，在铝合金片的一个表面注塑含有玻璃纤维和聚苯硫醚（PPS）的树脂组合物（相对于 100 重量份 PPS，玻璃纤维的含量为 35 重量份），脱模并冷却。其中，注塑条件包括：模具温度为 120℃，喷嘴温度为 305℃，保压时间为 5 秒，射出压力为 120MPa，射出时间为 5 秒，延迟时间为 3 秒。

将冷却后的产品放入 120℃的恒温干燥箱中保温 1.5h，然后随炉自然冷却至室温，制得金属-树脂复合体（树脂层的厚度为 5mm），其平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（2）中，使用的电解液为含有 1 重量%的 NaOH 以及 0.1 重量%的磷酸钠的水溶液，电解时间为 10 分钟。

采用显微镜观察步骤（3）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 10-200nm 范围内的腐蚀孔，该腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-1：1 的范围内，50%以上的腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 3

采用与实施例 1 相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（3）中，蚀刻液为 NaOH 的水溶液（pH=11）。

采用显微镜观察步骤（3）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 10-200nm 范围内的腐蚀孔，该腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-1：1 的范围内，50%以上的腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

对比例 1

（1）采用与实施例 1 步骤（1）相同的方法制备经过前处理的铝合金片。

（2）采用与实施例 1 步骤（4）相同的方法将树脂组合物注塑在对比例 1 步骤（1）得到的铝合金片的表面，形成树脂层，从而得到金属-树脂复合体，其平均剪切强度在表 1 中列出。

对比例 2

（1）采用与实施例 1 步骤（1）相同的方法制备经过前处理的铝合金片。

（2）采用与实施例 1 步骤（2）相同的方法将对比例 2 步骤（1）得到的铝合金片进行硬质阳极氧化。

（3）采用与实施例 1 步骤（4）相同的方法将树脂组合物注塑在对比例 2 步骤（2）得到的铝合金片的表面，形成树脂层，从而得到金属-树脂复合体，其平均剪切强度在表 1 中列出。

对比例 3

（1）采用与实施例 1 步骤（1）相同的方法制备经过前处理的铝合金片。

（2）将步骤（1）得到的铝合金片采用以下方法进行阳极氧化，得到经阳极氧化的铝合金片：

将步骤（1）得到的铝合金片作为阳极放入以浓度为 20 重量%的 H_2SO_4 水溶液作为电解液的阳极氧化槽中，以石墨碳板作为阴极，在 18V 的电压下，在 20℃电解 15 分钟。将经阳极氧化的铝合金片取出并吹干，得到表面具有阳极氧化膜层的铝合金片。用显微镜对该铝合金片的横截面进行观察，确定阳极氧化膜层的厚度为 25μm，显微硬度为 200HV。

（3）将步骤（2）得到的表面具有阳极氧化膜层的铝合金片浸泡于温度为 20℃的含有 Na_2HPO_4 的水溶液（pH=11）中。15 分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡 1 分钟，然后取出吹干，得到经碱蚀刻的铝合金片。

采用显微镜观察步骤（3）得到的铝合金片的横截面，发现：阳极氧化膜层中分布有孔径在 50-200nm 范围内的腐蚀孔，该腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.2-1：1 的范围内，60%以上的腐蚀孔的深度与硬质氧化膜层的厚度的比值为 1：1。

（4）采用与实施例 1 步骤（4）相同的方法制备金属-树脂复合体，其平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 4

采用与实施例 1 相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（3）分为步骤（3-1）和步骤（3-2），在步骤（3-1）中采用与实施例 1 步骤（3）相同的方法对经硬质阳极氧化的铝合金片进行蚀刻，在步骤（3-2）中采用酸性蚀刻液对经碱蚀刻的铝合金片进行蚀刻，步骤（3-2）具体如下：

将步骤（3-1）得到的经碱蚀刻的铝合金片浸泡于温度为 20℃的作为蚀刻液的盐酸

（pH=2）中。12 分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡 1 分钟，然后取出吹干，得到经酸蚀刻的铝合金片。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 50-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.2-1：1 的范围内，60%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质氧化氧化膜层的厚度的比值为 1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 200-2000nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 0.1-400μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

对比例 4

采用与实施例 4 相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（2）采用与对比例 3 步骤（2）相同的方法在铝合金片表面形成阳极氧化膜层；

步骤（3-1）中，将步骤（2）得到的表面具有阳极氧化膜层的铝合金片浸泡于温度为 20℃的含有 Na_2HPO_4 的水溶液（pH=11）中。15 分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡 1 分钟，然后取出吹干，得到经碱蚀刻的铝合金片；

步骤（3-2）中，将步骤（3-1）得到的经碱蚀刻的铝合金片浸泡于温度为 20℃的盐酸（pH=2）中。12 分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡 1 分钟，然后取出吹干，得到经酸蚀刻的铝合金片。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：阳极氧化膜层中分布有孔径在 50-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.2-1：1 的范围内，60%以上的第一腐蚀孔的深度与阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 200-2000nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 0.1-400μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

对比例 5

采用与实施例 1 相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（3）分为步骤（3-1）和步骤（3-2），在步骤（3-1）中采用与实施例 4 中的步骤（3-2）相同的方法对经硬质阳极氧化的铝合金片进行蚀刻，在步骤（3-2）中采用与实施例 1 步骤（3）相同的方法对经酸蚀刻的铝合金片进行蚀刻。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分

布有孔径在 50-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.2-1：1 的范围内，60%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 500-4500nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 0.1-400μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

对比例 6

采用与实施例 1 相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（3）中采用与实施例 4 步骤（3-2）相同的方法对经硬质阳极氧化的铝合金片进行蚀刻。

采用显微镜观察步骤（3）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中基本没有腐蚀孔；铝合金基体分为致密的基体层和具有腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，腐蚀孔的孔径在 800-5000nm 范围内，腐蚀孔的深度在 0.01-500μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 5

采用与实施例 4 相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（3-2）中，蚀刻液为含有 NaCl 的盐酸（pH=2），NaCl 与 HCl 的摩尔比为 0.5：1。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 50-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.2-1：1 的范围内，60%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 500-2000nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 50-200μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 6

采用与实施例 4 相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（3-1）中，蚀刻液为含有 Na_3PO_4 和 Na_2HPO_4 的水溶液（pH=11）。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 100-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.5-1：1 的范围内，70%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度

的比值为 1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 1000-1500nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 10-300μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 7

（1）将市售厚度为 1mm 的 5052 铝合金板切成 15mm×80mm 的长方形片。将长方形片放入抛光机内进行抛光。接着用无水乙醇洗净，然后浸泡于浓度为 2 重量%的氢氧化钠水溶液中，2min 后取出用去离子水冲洗干净，得到经过前处理的铝合金片。

（2）将步骤（1）得到的铝合金片作为阳极放入以浓度为 20 重量%的草酸作为电解液的硬质阳极氧化槽中，以石墨碳板作为阴极，在 60V 的电压下，在 5℃电解 15 分钟，进行硬质阳极氧化。将经硬质阳极氧化的铝合金片取出并吹干，得到表面具有硬质阳极氧化膜层的铝合金片。用显微镜对该铝合金片的横截面进行观察确定硬质阳极氧化膜层的厚度为 10μm，硬质阳极氧化膜层的显微硬度为 2500HV。

（3-1）将步骤（2）得到的表面具有硬质阳极氧化膜层的铝合金片浸泡于温度为 25℃的作为蚀刻液的 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的水溶液（pH=12）中。20 分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡 1 分钟，然后取出吹干，得到经碱蚀刻的铝合金片。

（3-2）将步骤（3-1）得到的经碱蚀刻的铝合金片浸泡于温度为 25℃的作为蚀刻液的盐酸（pH=1）中。5 分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡 1 分钟，然后取出吹干，得到经酸蚀刻的铝合金片。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 100-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.7-1：1 的范围内，70%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 1000-1500nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 10-300μm 的范围内。

（4）将步骤（3-2）得到的铝合金片置于注射成型模具中，在铝合金片的一个表面注塑含有玻璃纤维和聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的树脂组合物（相对于 100 重量份 PET，玻璃纤维的含量为 40 重量份），脱模并冷却。其中，注塑条件包括：模具温度为 110℃，喷嘴温度为 300℃，保压时间为 8 秒，射出压力为 110MPa，射出时间为 4 秒，延迟时间为 2 秒。

将冷却后的产品放入 120℃的恒温干燥箱中保温 1.5h，然后随炉自然冷却至室温，制

得金属-树脂复合体（树脂层的厚度为 5mm），其平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 8

采用与实施例 7 相同的方法对铝合金进行表面处理并制备铝合金-树脂复合体，不同的是，步骤（3-1）中，蚀刻液为乙二胺的水溶液（pH=12）。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 10-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-1：1 的范围内，50%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 200-2000nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 0.1-400μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 9

采用与实施例 7 相同的方法对铝合金进行表面处理并制备铝合金-树脂复合体，不同的是，步骤（3-1）中，蚀刻液为肼的水溶液（pH=12）中。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 10-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-1：1 的范围内，50%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 200-2000nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 0.1-400μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

实施例 10

（1）将市售厚度为 1mm 的 5052 铝合金板切成 15mm×80mm 的长方形片。将长方形片放入抛光机内进行抛光。接着用无水乙醇洗净，然后浸泡于浓度为 2 重量%的氢氧化钠水溶液中，2min 后取出用去离子水冲洗干净，得到经过前处理的铝合金片。

（2）将步骤（1）得到的铝合金片作为阳极放入以浓度为 20 重量%的柠檬酸作为电解液的硬质阳极氧化槽中，以石墨碳板作为阴极，在 60V 的电压下，在 20℃电解 15 分钟，以进行硬质阳极氧化。将经硬质阳极氧化的铝合金片取出并吹干，得到表面具有硬质阳极氧化膜的铝合金片。用显微镜对该铝合金片的横截面进行观察确定硬质阳极氧化膜层的厚度为 21μm，硬质阳极氧化膜层的显微硬度为 2000HV。

（3-1）将步骤（2）得到的表面具有硬质阳极氧化膜层的铝片浸泡于温度为25℃的作为蚀刻液的NaOH水溶液（pH=13）中。5分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡1分钟，然后取出吹干，得到经碱蚀刻的铝合金片。

（3-2）将步骤（3-1）得到的经碱蚀刻的铝合金片浸泡于温度为30℃的作为蚀刻液的磷酸（pH=3）中。20分钟后将铝合金片取出，在水中浸泡1分钟，然后取出吹干，得到经酸蚀刻的铝合金片。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在10-200nm范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在0.1-1：1的范围内，60%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在200-2000nm范围内，第二腐蚀孔的深度在0.1-400μm的范围内。

（4）将步骤（3-2）得到的铝合金片置于注射成型模具中，在铝合金片的一个表面注塑含有玻璃纤维和尼龙-66（PA-66）的树脂组合物（相对于100重量份PA-66，玻璃纤维的含量为50重量份），脱模并冷却。其中，注塑条件包括：模具温度为100℃，喷嘴温度为300℃，保压时间为6秒，射出压力为100MPa，射出时间为5秒，延迟时间为5秒。

将冷却后的产品放入120℃的恒温干燥箱中保温1.5h，然后随炉自然冷却至室温，制得金属-树脂复合体（树脂层的厚度为5mm），其平均剪切强度在表1中列出。

实施例11

采用与实施例10相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同的是，步骤（3-1）中，蚀刻液（pH值与实施例10相同）还含有Na_2CO_3。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝合金片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在80-200nm范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在0.5-1：1的范围内，60%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极膜层的厚度的比值为1：1；铝合金基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在1000-1500nm范围内，第二腐蚀孔的深度在10-300μm的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表1中列出。

实施例12

采用与实施例10相同的方法对铝合金片进行表面处理并制备金属-树脂复合体，不同

的是，步骤（3-2）中，蚀刻液（pH 值与实施例 10 相同）还含有 Na_2HPO_4，Na_2HPO_4 与 H_3PO_4 的摩尔比为 0.3：1。

采用显微镜观察步骤（3-2）得到的铝片的横截面，发现：硬质阳极氧化膜层中分布有孔径在 10-200nm 范围内的第一腐蚀孔，第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-1：1，60%以上的第一腐蚀孔的深度与硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1；铝基体分为致密的基体层和具有第二腐蚀孔的腐蚀层，腐蚀层与硬质阳极氧化膜层相接，第二腐蚀孔的孔径在 400-2000nm 范围内，第二腐蚀孔的深度在 50-200μm 的范围内。制备的金属-树脂复合体的平均剪切强度在表 1 中列出。

将实施例 1 与对比例 1-3 进行比较可以看出，将根据本公开的经表面处理的金属基材与树脂一体化成型而制备的金属-树脂复合体中，树脂层与金属基材之间具有更高的平均剪切强度（即，具有更高的结合强度），因而复合体具有更高的结构稳定性。

表 1

编号	平均剪切强度（MPa）
实施例 1	18.1
实施例 2	17.6
实施例 3	19.4
对比例 1	0.2
对比例 2	4
对比例 3	10.4
实施例 4	23.5
对比例 4	14.9
对比例 5	7.2
对比例 6	5.5
实施例 5	24.7
实施例 6	25.3
实施例 7	22.1
实施例 8	20.5
实施例 9	20.3
实施例 10	18.8
实施例 11	21.6
实施例 12	20.2

权利要求书

1、一种经表面处理的金属基材，所述金属为铝或铝合金，该金属基材包括金属基体以及形成于所述金属基体的至少部分表面上的硬质阳极氧化膜层，所述硬质阳极氧化膜层的表面分布有第一腐蚀孔。

2、根据权利要求 1 所述的经表面处理的金属基材，其中所述第一腐蚀孔的孔径在10-200nm 的范围内，优选在 50-200nm 的范围内，更优选在 80-200nm 的范围内，进一步优选在 100-200nm 的范围内；所述第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-1：1 的范围内，优选在 0.2-1：1 的范围内，更优选在 0.5-1：1 的范围内。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的经表面处理的金属基材，其中至少部分第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1，优选 50%以上的第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的经表面处理的金属基材，其中所述金属基体包括基体层和腐蚀层，所述基体层与所述腐蚀层为一体结构，所述腐蚀层与所述硬质阳极氧化膜层相接并为一体结构，所述腐蚀层的表面分布有第二腐蚀孔。

5、根据权利要求 4 所述的经表面处理的金属基材，其中所述第二腐蚀孔的孔径在200-2000nm 的范围内，优选在 400-2000nm 的范围内，更优选在 800-1500nm 的范围内。

6、根据权利要求 4 或 5 所述的经表面处理的金属基材，其中所述第二腐蚀孔的深度在 0.1-500μm 的范围内，优选在 10-400μm 的范围内，更优选在 50-200μm 的范围内。

7、根据权利要求 4-6 中任意一项所述的经表面处理的金属基材，其中所述基体层为致密层。

8、根据权利要求 1-7 中任意一项所述的经表面处理的金属基材，其中所述硬质阳极氧化膜层的厚度在 0.1-500μm 的范围内。

9、一种金属基材的表面处理方法，所述金属为铝或铝合金，该方法包括提供金属基材，所述金属基材包括金属基体以及形成于所述金属基体的至少部分表面的硬质阳极氧化膜层；将所述金属基材进行第一蚀刻，以在所述硬质阳极氧化膜层中形成第一腐蚀孔。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其中所述第一蚀刻使得所述第一腐蚀孔的孔径在 10-200nm 的范围内，优选在 50-200nm 的范围内，更优选在 80-200nm 的范围内，进一步优选在 100-200nm 的范围内；所述第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值在 0.1-1：1 的范围内，优选在 0.2-1：1 的范围内，更优选在 0.5-1：1 的范围内。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中所述第一蚀刻使得至少部分第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1，优选 50%以上的第一腐蚀孔的深度与所述硬质阳极氧化膜层的厚度的比值为 1：1。

12、根据权利要求 9-11 中任意一项所述的方法，其中所述第一蚀刻包括：将所述金属基材浸泡于碱性蚀刻液中。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中所述碱性蚀刻液为含有选自水溶性氢氧化物、水溶性碱性盐、氨、水溶性胺、肼以及一个或多个氢原子被烃基取代的肼衍生物中的一种或两种以上物质的水溶液。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其中所述水溶性氢氧化物选自碱金属氢氧化物，优选为氢氧化钠和/或氢氧化钾；和/或

所述水溶性碱性盐选自水溶性碳酸盐、水溶性碳酸氢盐、水溶性磷酸盐、水溶性磷酸一氢盐、水溶性磷酸二氢盐和水溶性硼酸盐，优选选自 Na_2CO_3、$NaHCO_3$、NaH_2PO_4、Na_2HPO_4、Na_3PO_4 和 $Na_2B_4O_7$；和/或

所述水溶性胺选自乙二胺、二乙基胺、乙醇胺、三甲基胺、甲基胺和二甲基胺；和/或

所述肼衍生物选自一甲基肼和 1,1-二甲基肼。

15、根据权利要求 12 所述的方法，其中所述碱性蚀刻液为碱性缓冲溶液。

16、根据权利要求 12 所述的方法，其中所述碱性蚀刻液为含有水溶性氢氧化物以及水溶性碱性盐的水溶液，或者所述碱性蚀刻液为含有水溶性正盐以及水溶性酸式盐的水溶液，或者所述碱性蚀刻液为含有氨以及水溶性铵盐的水溶液。

17、根据权利要求 16 所述的方法，其中所述水溶性氢氧化物为氢氧化钠和/或氢氧化钾；所述水溶性碱性盐为水溶性碳酸盐、水溶性碳酸氢盐、水溶性磷酸盐、水溶性磷酸一氢盐、水溶性磷酸二氢盐和水溶性硼酸盐中的一种或两种以上，优选为水溶性磷酸二氢盐，更优选为磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铵和磷酸二氢铝中的一种或两种以上。

18、根据权利要求 16 所述的方法，其中所述碱性蚀刻液为含有水溶性碳酸盐和水溶性碳酸氢盐的水溶液，或者为含有水溶性磷酸盐和水溶性磷酸一氢盐的水溶液。

19、根据权利要求 16 所述的方法，其中所述水溶性铵盐选自 NH_4Cl、$(NH_4)_2SO_4$、NH_4HCO_3 和 NH_4NO_3。

20、根据权利要求 12-19 中任意一项所述的方法，其中所述碱性蚀刻液的 pH 值为 10-13。

21、根据权利要求 12-20 中任意一项所述的方法，其中所述碱性蚀刻液的温度为 10-60℃，优选为 20-40℃；所述第一蚀刻的时间为 1-60 分钟，优选为 5-20 分钟。

22、根据权利要求 9-21 中任意一项所述的方法，其中该方法还包括将经第一蚀刻的金属基材进行第二蚀刻，以在与所述硬质阳极氧化膜层相接的金属基体表面形成第二腐蚀孔。

23、根据权利要求 22 所述的方法，其中所述第二蚀刻使得所述第二腐蚀孔的孔径在 200-2000nm 的范围内，优选在 400-2000nm 的范围内，更优选在 800-1500nm 的范围内。

24、根据权利要求 22 或 23 所述的方法，其中所述第二蚀刻使得所述第二腐蚀孔的深度在 0.1-500μm 的范围内，优选在 10-400μm 的范围内，更优选在 50-200μm 的范围内。

25、根据权利要求 22-24 中任意一项所述的方法，其中所述第二蚀刻包括：将经第一

蚀刻的金属基材浸泡于酸性蚀刻液中。

26、根据权利要求 25 所述的方法，其中所述酸性蚀刻液为含有酸的水溶液，所述酸为氢卤酸和/或 H_3PO_4，优选为 HCl 或 H_3PO_4。

27、根据权利要求 25 或 26 所述的方法，其中所述酸性蚀刻液还含有一种或两种以上水溶性盐，所述水溶性盐为水溶性氢卤酸盐和/或水溶性磷酸盐。

28、根据权利要求 27 所述的方法，其中所述水溶性盐与所述酸的摩尔比为 0.1-1：1，优选为 0.2-0.8：1，更优选为 0.4-0.6：1。

29、根据权利要求 25-28 中任意一项所述的方法，其中所述酸性蚀刻液的 pH 值为 1-3。

30、根据权利要求 25-29 中任意一项所述的方法，其中所述酸性蚀刻液的温度为 20-30℃，所述第二蚀刻的时间为 1-60 分钟，优选为 10-30 分钟。

31、根据权利要求 9-30 中任意一项所述的方法，其中提供金属基材的方法包括：将金属基材置于电解液中进行硬质阳极氧化，所述电解液中的电解质为草酸、磷酸盐、硅酸盐和铝酸盐中的一种或两种以上，所述硬质阳极氧化的条件包括：电压为 10-100V，优选为 40-80V；时间为 1-60 分钟，优选为 10-30 分钟；电解液的温度为 0-60℃，优选为 0-10℃。

32、根据权利要求 9-31 中任意一项所述的方法，其中所述硬质阳极氧化膜层的厚度在 0.1-500μm 的范围内。

33、权利要求 9-32 中任意一项所述的方法制备的经表面处理的金属基材。

34、一种金属-树脂复合体，所述金属为铝或铝合金，该复合体包括金属基材和树脂层，所述金属基材为权利要求 1-8 和 33 中任意一项所述的经表面处理的金属基材，所述树脂层附着在所述金属基材的至少部分表面上，所述树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于金属基材的第一腐蚀孔或者第一腐蚀孔和第二腐蚀孔中。

35、一种金属-树脂复合体的制备方法，所述金属为铝或铝合金，所述金属-树脂复合体包括金属基材以及附着在所述金属基材的至少部分表面的树脂层，所述金属基材为权利要求 1-8 和 33 中任意一项所述的经表面处理的金属基材，该方法包括向金属基材的至少部分表面注入含有树脂的组合物并使部分组合物填充于金属基材的第一腐蚀孔或者第一腐蚀孔和第二腐蚀孔中，成型后形成树脂层。

36、权利要求 35 所述的方法制备的金属-树脂复合体。

37、权利要求 34 或者权利要求 36 所述的金属-树脂复合体在制备电子产品壳体中的应用。

38、一种电子产品外壳，该外壳包括金属壳本体以及附着于所述金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面的至少一个树脂件，其中所述金属壳本体为权利要求 1-8 中任意一项所述的金属基材。

39、一种电子产品外壳的制备方法，该方法包括在金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面形成至少一个树脂件，其中采用权利要求 35 所述的方法形成所述树脂件。

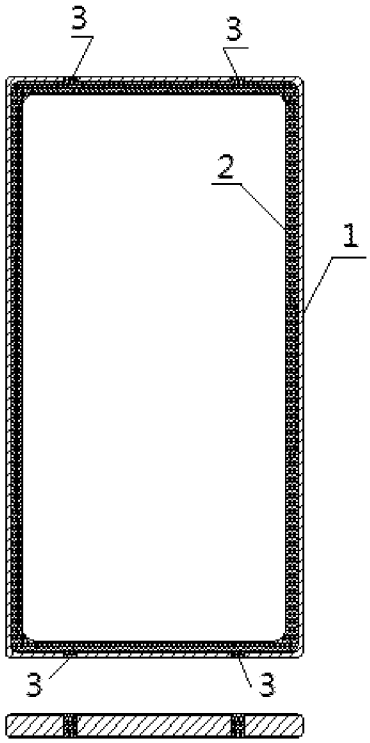


图 1

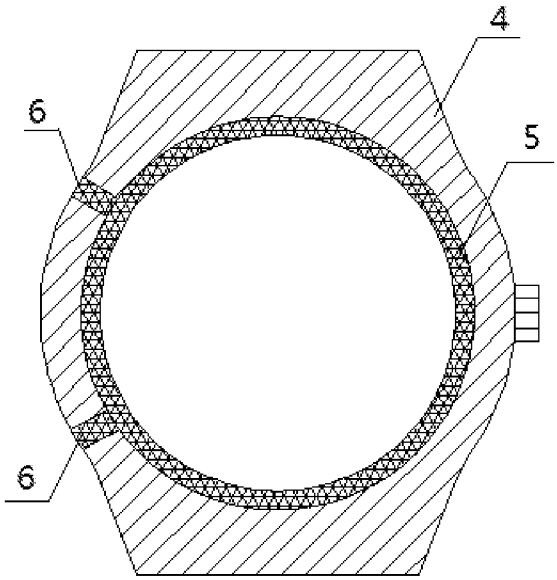


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/092725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/08 (2006.01) i; B32B 15/20 (2006.01) i; B29C 45/14 (2006.01) i; C25D 11/04 (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)

B32B B29C 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)

CNABS, CNKI, DWPI, EPODOC: alkali, hole, etch hole, BYD, acid, hard anodizing, metal, etch pit, corrode, etch, resin, complex, composite, anodization, anode oxidation, acid etching, alkali etching, aluminium, aluminum, alloy, micropore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103286996 A (BYD CO., LTD.), 11 September 2013 (11.09.2013), claims 1-23, description, paragraphs [0007]-[0040]	1-3, 7-21, 28-36
Y	CN 103286996 A (BYD CO., LTD.), 11 September 2013 (11.09.2013), claims 1-23, description, paragraphs [0007]-[0040]	4-6, 22-27
Y	CN 103448201 A (BYD CO., LTD.), 18 December 2013 (18.12.2013), claims 1-24, description, paragraphs [0013]-[0058]	4-6, 22-27
A	CN 103290450 A (BYD CO., LTD.), 11 September 2013 (11.09.2013), the whole document	1-39
A	CN 103448202 A (BYD CO., LTD.), 18 December 2013 (18.12.2013), the whole document	1-39
A	CN 103290449 A (BYD CO., LTD.), 11 September 2013 (11.09.2013), the whole document	1-39
A	CN 103286995 A (BYD CO., LTD.), 11 September 2013 (11.09.2013), the whole document	1-39

☐ 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

"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	Date of mailing of the international search report
11 January 2016 (11.01.2016)	**01 February 2016 (01.02.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **DAI, Ni** Telephone No.: (86-10) **62084984**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/092725

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103286996 A	11 September 2013	EP 2819842 A4	28 October 2015
		TW 201335435 A	01 September 2013
		EP 2819842 A1	07 January 2015
		CN 103286996 B	25 March 2015
		US 2014363686 A1	11 December 2014
		KR 20140135208 A	25 November 2014
		WO 2013123771 A1	29 August 2013
		JP 2015513611 A	14 May 2015
		TW I481747 B	21 April 2015
CN 103448201 A	18 December 2013	TW 201348518 A	01 December 2013
CN 103290450 A	11 September 2013	None	
CN 103448202 A	18 December 2013	TW 1475132 B	01 March 2015
CN 103290449 A	11 September 2013	US 2014363658 A1	11 December 2014
		TW 201335437 A	01 September 2013
		JP 2015514861 A	21 May 2015
		EP 2817439 A4	07 October 2015
		WO 2013123773 A1	29 August 2013
		TW I470122 B	21 January 2015
		CN 103290449 B	20 May 2015
		EP 2817439 A1	31 December 2014
		KR 20140129211 A	06 November 2014
CN 103286995 A	11 September 2013	JP 2015509557 A	30 March 2015
		EP 2817146 A4	28 October 2015
		TW 201334954 A	01 September 2013
		CN 103286995 B	24 June 2015
		EP 2817146 A1	31 December 2014
		WO 2013123772 A1	29 August 2013
		US 2014360974 A1	11 December 2014
		KR 20140135209 A	25 November 2014

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2015/092725

A. 主题的分类

B32B 15/08(2006.01)i；B32B 15/20(2006.01)i；B29C 45/14(2006.01)i；C25D 11/04(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)

B32B B29C 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））

CNABS,CNKI,DWPI,EPODOC:腐蚀，碱，树脂，孔，腐蚀孔，比亚迪，酸，硬质阳极氧化，铝，金属， etch pit, corrode, etch, resin, complex, composite, anodization, anode oxidation, acid etching, alkali etching, aluminium, aluminum, alloy, micropore

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
X	CN 103286996 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 权利要求1-23，说明书【0007】至【0040】段	1－3、7-21、28-36
Y	CN 103286996 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 权利要求1-23，说明书【0007】至【0040】段	4-6、22-27
Y	CN 103448201 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 权利要求1-24，说明书【0013】－【0058】段	4-6、22-27
A	CN 103290450 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 全文	1-39
A	CN 103448202 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 全文	1-39
A	CN 103290449 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 全文	1-39
A	CN 103286995 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 全文	1-39

☐ 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

“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	国际检索报告邮寄日期
2016年 1月 11日	2016年 2月 1日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 戴妮 电话号码 (86-10)62084984

表 PCT/ISA/210 （第2页） (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/092725

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）
CN	103286996	A	2013年 9月 11日	EP	2819842	A4	2015年 10月 28日
				TW	201335435	A	2013年 9月 1日
				EP	2819842	A1	2015年 1月 7日
				CN	103286996	B	2015年 3月 25日
				US	2014363686	A1	2014年 12月 11日
				KR	20140135208	A	2014年 11月 25日
				WO	2013123771	A1	2013年 8月 29日
				JP	2015513611	A	2015年 5月 14日
				TW	I481747	B	2015年 4月 21日
CN	103448201	A	2013年 12月 18日	TW	201348518	A	2013年 12月 1日
CN	103290450	A	2013年 9月 11日		无		
CN	103448202	A	2013年 12月 18日	TW	1475132	B	2015年 3月 1日
CN	103290449	A	2013年 9月 11日	US	2014363658	A1	2014年 12月 11日
				TW	201335437	A	2013年 9月 1日
				JP	2015514861	A	2015年 5月 21日
				EP	2817439	A4	2015年 10月 7日
				WO	2013123773	A1	2013年 8月 29日
				TW	I470122	B	2015年 1月 21日
				CN	103290449	B	2015年 5月 20日
				EP	2817439	A1	2014年 12月 31日
				KR	20140129211	A	2014年 11月 6日
CN	103286995	A	2013年 9月 11日	JP	2015509557	A	2015年 3月 30日
				EP	2817146	A4	2015年 10月 28日
				TW	201334954	A	2013年 9月 1日
				CN	103286995	B	2015年 6月 24日
				EP	2817146	A1	2014年 12月 31日
				WO	2013123772	A1	2013年 8月 29日
				US	2014360974	A1	2014年 12月 11日
				KR	20140135209	A	2014年 11月 25日