

(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
2017 年 2 月 2 日 (02.02.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/016455 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09D 175/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/091494
- (22) 国际申请日: 2016 年 7 月 25 日 (25.07.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510448192.7 2015 年 7 月 27 日 (27.07.2015) 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: 杨家云 (YANG, Jiayun); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。戴毅刚 (DAI, Yigang); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。张剑萍 (ZHANG, Jianping); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。付顺鸣 (FU, Shunming); 中国上海市宝山区富锦路 885 号, Shanghai 201900 (CN)。
- (74) 代理人: 上海市华诚律师事务所 (WATSON & BAND LAW OFFICES); 中国上海市威海路 755 号文新报业大楼 26 楼, Shanghai 200041 (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, 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))。

(54) Title: ENVIRONMENTALLY FRIENDLY SURFACE TREATING AGENT FOR GALVANIZED STEEL SHEET, GALVANIZED STEEL SHEET, AND MANUFACTURING METHOD FOR GALVANIZED STEEL SHEET

(54) 发明名称: 一种用于镀锌钢板的环保表面处理剂、镀锌钢板及镀锌钢板的制造方法

(57) Abstract: An environmentally friendly surface treating agent for a galvanized steel sheet. An aqueous solution thereof comprises the following solid components in parts by mass: 30 to 55 parts of modified closed cationic polyurethane resin A; 32 to 60 parts of a silane coupling agent B, wherein the silane coupling agent B comprises: an organic silane coupling agent B1 comprising at least one activated hydrogen amide group functional group and an organic silane coupling agent B2 comprising at least one epoxy group functional group, B1/B2 being 0.4 to 1; 3 to 15 parts of surface grafting high density polyethylene particles or surface grafting polyamide particles C; 0.01 to 0.5 part of a vanadium-containing compound D calculated in terms of an element vanadium; 0.5 to 1.5 parts of a phosphor-containing compound E calculated in terms of an element phosphor; 0.1 to 1 part of a fluorine-containing titanium compound F calculated in terms of an element titanium; and 0.01 to 1 part of a cerium-containing compound G calculated in terms of an element cerium.

(57) 摘要: 一种用于镀锌钢板的环保表面处理剂, 其水溶液中的各固体分的质量份数为: 改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A: 30-55 份; 硅烷偶联剂 B: 32-60 份; 其中硅烷偶联剂 B 包括: 含有至少一个活性氢的氨基官能团的有机硅烷偶联剂 B1 以及含有至少一个环氧基官能团的有机硅烷偶联剂 B2, B1/B2 为 0.4-1; 表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C: 3-15 份; 含钒的化合物 D, 其以元素钒计算的质量份数为: 0.01-0.5 份; 含磷的化合物 E, 其以元素磷计算的质量份数为 0.5-1.5 份; 含氟的钛化合物 F, 其以元素钛计算的质量份数为 0.1-1 份; 含铈的化合物 G, 其以元素铈计算的质量份数为 0.01-1 份。

WO 2017/016455 A1

一种用于镀锌钢板的环保表面处理剂、镀锌钢板及镀锌钢板的制造方法

技术领域

本发明涉及一种表面处理剂，尤其涉及一种涂覆于钢板的表面处理剂。本发明还涉及一种涂覆有该表面处理剂的钢板及该钢板的制造方法。

背景技术

镀锌钢板通常作为汽车、家用电器、OA 制品等零部件使用，尤其是在作为电机壳体等零部件使用时，会对镀锌钢板进行深冲加工等冲压成型的工艺。为了防止镀锌钢板在运输和储存过程中因锈蚀而产生白锈，生产钢板时需要涂覆防锈油。另外，为了减少在冲压成型过程中模具与板材之间的摩擦，防止板材开裂和表面锌层的擦伤，在零件冲压成型过程中需要向模具添加润滑油，并在零件成型后再进行脱脂清洗。与此同时，镀锌钢板在作为外部件使用时，必须对其进行涂装（喷粉或喷涂）后以满足外部件的耐蚀要求，在冰箱、冰柜和商用空调行业还要求镀锌钢板必须与保温泡沫材料（通常为聚氨酯泡沫或聚苯乙烯泡沫）之间具有良好的附着性，为此，对于镀锌钢板的可涂装性也提出了较高要求。在镀锌钢板的整个储运、冲压过程中，防锈油、润滑油以及脱脂剂的使用不仅会不利于生产环境，还会提高生产成本。出于改善镀锌钢板的耐蚀性及加工成型性的目的，现有技术主要采取对镀锌钢板进行铬酸钝化处理的方法来提高镀锌钢板的耐蚀性，然而，该方法对于镀锌钢板的加工成型性的改善程度有限。目前，还有一种方法是在经过铬酸盐钝化处理的基础上再涂覆含有固体润滑助剂（通常为低表面能聚合物，例如，聚烯烃和聚四氟乙烯）的有机树脂，以兼顾镀锌钢板的耐蚀性和润滑效果。但是，固体润滑助剂的加入会降低钢板的表面能，以导致钢板与后涂装漆膜的附着力明显降低，从而影响钢板的可涂装性能。随着环保指令的不断颁布，含铬的镀锌钢板已经逐渐地被不含铬的环保型产品所取代。

目前，无铬环保型产品按表面处理类型大致可分为无机型和有机/无机复合型。无机型润滑膜主要为含有硅、锰、磷等无机化合物的薄膜，该类产品

在深拉延加工后也能获得较好的外观和良好的可涂装性，可是无机型润滑膜并不能明显地提高镀锌钢板的耐蚀性。有机/无机复合型润滑膜则是以树脂、缓蚀剂、硅烷偶联剂、二氧化硅胶体以及固体润滑助剂等复合而成的薄膜，不仅具有优良的润滑性、耐蚀性，而且对各种化学介质具有良好的诸如耐指纹性及耐碱性等抗性。

公开号为 CN101394998A，公开日为 2009 年 3 月 25 日，名称为“涂层钢板及其制造方法、加工品和薄型电视机用面板”的中国专利文献公开了一种涂覆有化学膜的钢板，在钢板的两表面上形成的锌类镀层；在两表面上形成的锌类镀层上形成的不含铬的化学转化被膜；以及在钢板的一个表面的化学转化被膜上设置的单层涂膜，其含有：通过交联剂而固化的聚酯类树脂，以及平均粒径为 3~40 μm 、玻璃化转变温度为 70~200 $^{\circ}\text{C}$ 且硬度比上述聚酯类树脂高的树脂粒子。但是该专利文献所公开的技术方案通过两步法在钢板表面先形成不含铬的化学转化皮膜，再涂覆聚酯类树脂，即化学转化被膜需要通过两次涂覆、两次烘烤而得到，因此，工艺步骤较为复杂，对于生产设备的要求也相对较高。

公开号为 CN101535529A，公开日为 2009 年 9 月 16 日，名称为“平板部耐腐蚀性、耐黑变性及冲压成形后的外观和耐腐蚀性优良的表面处理镀锌系钢板以及镀锌系钢板用水系表面处理液”的中国专利文献公开了一种水系表面处理液。该表面处理液是以特定的比例含有水溶性锆化合物、水分散性微粒二氧化硅、硅烷偶联剂、钒酸化合物、磷酸化合物、镍化合物和丙烯酸树脂乳液的处理液。涂覆该表面处理液得到的表面处理镀锌系钢板在镀锌系钢板的表面具有以特定的比例含有锆化合物、微粒二氧化硅、来自硅烷偶联剂的成分、钒酸化合物、磷酸化合物、镍化合物和丙烯酸树脂、且 Zr 的附着量为 10~200 mg/m^2 的表面处理被膜。然而，该专利文献所涉及的技术方案并未提及钢板的可涂装性和经碱性脱脂剂清洗后的耐蚀性。

公开号为 CN101787527A，公开日为 2010 年 7 月 28 日，名称为“具有优异加工性和耐碱耐溶剂性的镀锌钢板及表面处理剂”的中国专利文献涉及了一种镀锌钢板，在该镀锌钢板的表面覆盖着有机复合保护膜，该保护膜含有：A) 延伸率 20-100%、玻璃转移温度 50-100 $^{\circ}\text{C}$ 的阳离子型聚氨酯树脂，所占重量百分比为 50-70%；B) 粒子直径（中数直径）1-2 μm 的氧化聚乙烯粒

子, 占 5-10%; C) 一种或一种以上含有至少一个活性氢的氨基官能团的有机硅烷偶合剂 (Ca) 与一种或一种以上含有至少一个环氧基官能团的有机硅烷偶合剂 (Cb) 的重量比 (Ca) / (Cb) 为 0.2-0.4, 上述阳离子聚氨酯树脂 (A) 与有机硅烷偶合剂总量的重量比 (A) / (Ca) + (Cb) 为 2-3; D) 钼酸铵, 以钼元素计占 0.01-0.1%; E) 钒化合物, 以元素钒计占 0.1-1.0%; F) 含氟的钛化合物, 以钛元素计占 0.1-5%; G) 磷化合物, 以磷元素计占 0.01-0.5%。不过, 上述经表面处理过的钢板在碱性脱脂剂清洗后虽无外观损伤, 然而, 事实上, 家电零部件、微电机等多为裸露使用, 对钢板的耐蚀性要求极高, 上述表面处理方法不能完全保证钢板在碱洗后的耐蚀性, 由此, 使得镀锌钢板的各项性能不能达到相应的标准。

上述专利文献所公开的形成于钢板表面的膜层要么是经由两次涂覆+两次烘烤而获得的, 要么涂覆有此类膜层的钢板并不能达到规定的性能要求。鉴于此, 企业期望获得一种涂覆于钢板的表面处理剂, 以使得经涂覆后的钢板具备较好的性能参数, 同时还简化了表面处理剂涂覆于钢板的工艺步骤。

发明内容

本发明的目的在于提供一种用于镀锌钢板的环保表面处理剂, 经该环保表面处理剂涂覆后的镀锌钢板具有优异的加工性、优良的耐蚀性及良好的可涂装性。此外, 由于该环保表面处理剂中不含有铬, 因此, 其具有良好的环境友好性。

为了实现上述目的, 本发明提出一种用于镀锌钢板的环保表面处理剂, 其水溶液中的各固体分的质量份数为:

改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A: 30-55 份;

硅烷偶联剂 B: 32-60 份; 其中硅烷偶联剂 B 包括: 含有至少一个活性氢的氨基官能团的有机硅烷偶联剂 B1 以及含有至少一个环氧基官能团的有机硅烷偶联剂 B2, B1/B2 为 0.4-1;

表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C: 3-15 份;

含钒的化合物 D, 其以元素钒计算的质量份数为: 0.01-0.5 份;

含磷的化合物 E, 其以元素磷计算的质量份数为 0.5-1.5 份;

含氟的钛化合物 F, 其以元素钛计算的质量份数为 0.1-1 份;

含铈的化合物 G，其以元素铈计算的质量份数为 0.01-1 份。

在上述技术方案中，将改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 的质量份数控制为 30~55 份是因为：当该固体分的质量份数低于 30 份时，所获得的皮膜的延展性和抗磨损性会降低，并且该皮膜与其他有机漆膜的涂装附着性也会变劣；而当该固体分的质量份数超过 55 份时，所获得的皮膜与镀锌钢板之间的附着性和耐蚀性可能会相应地降低。

在此，在上述水溶液中的改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 既可以是水溶液，也可以是水分散型的。

需要说明的是，高密度聚乙烯是指采用配位聚合形成的密度在 941kg/m^3 - 960kg/m^3 之间、结晶度高且分子链排列规整的聚乙烯。

上述有机硅烷偶联剂 B1 和有机硅烷偶联剂 B2 会在水溶液中进行部分预合成，预合成后的硅烷化合物可以加强皮膜在平面方向的交联程度，提高皮膜的抗磨损性，提升皮膜的耐蚀性。同时，预合成后的硅烷化合物中剩余的活性基团还能够与钢板表面反应，增强皮膜与钢板界面之间的附着性。将硅烷偶联剂 B 的质量份数控制为 32~60 份的原因在于：当该组分的质量份数低于 32 份时，预合成后硅烷中剩余活性基团量较少，导致与钢板间反应程度较弱，会降低皮膜的附着性和耐蚀性；而当该组分的质量份数超过 60 份时，硅烷含量过高，交联密度过大，会导致皮膜的延展性和成型大幅度降低。

本发明技术方案所采用的表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 是固体润滑助剂，其与皮膜之间所形成的高界面粘结强度能够延缓腐蚀介质沿固体润滑助剂界面向皮膜内部渗透，降低固体润滑助剂的添加对皮膜耐蚀性的负面影响。对于表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 来说，需要将其质量份数控制为：3~15 份。若质量份数小于 3 份，则皮膜表面润滑性和抗磨损性不够，若质量份数大于 15 份，过多的粒子存在于皮膜中，腐蚀介质可能会沿表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子所形成的界面渗透到皮膜内部，从而降低皮膜的耐蚀性和耐溶剂性。

对于含钒的化合物 D 来说需要以元素钒的质量份数来计算，将元素钒的质量份数控制为 0.01~0.5 份的原因在于：当其质量份数不足 0.01 份时，皮膜的耐蚀性有可能会降低，当其质量份数超过 0.5 份时，极有可能导致皮膜的附着性变劣。

在此，含钒化合物 D 中钒的价态可以是+2 价到+5 价范围内任一种。含钒化合物 D 可以是含钒氧化物，例如，氧化钒（+5 价）、氧化钒（+3 价）等，也可以是氟化物盐，诸如氟化钒（+4 价）或氟化钒（+5 价）等。

以磷的化合物 E 中的元素磷计，如果元素磷的质量份数低于 0.5 份，其添加后所产生的效果并不显著，并且还有可能造成皮膜耐蚀性的下降；如果元素磷的质量份数高于 1.5 份，则有可能导致皮膜的附着性变差。

需要说明的是，含磷的化合物 E 可以由正磷酸或者由铵盐来提供。

对于本发明的技术方案来说，含氟的钛化合物 F 也是需要进行控制的。需要以含氟的钛化合物 F 中的元素钛为计算。一旦元素钛的质量份数低于 0.1 份，并不产生添加效果，同时，还有可能导致皮膜的附着性变差；一旦元素钛的质量份数高于 1.0 份，处理剂的稳定性会变差，从而影响镀锌钢板的表面处理质量。

含铈的化合物 G 能够与镀锌钢板的表面镀锌层和上述水溶液中的硅烷偶联剂 B 水解后发生羟基反应，以形成具有高键能的-Ce-O-Zn-键和-Ce-O-Si-键，从而在镀锌层表面形成一层薄的、结构致密的铈盐转化膜，进而物理地屏蔽了钢板与腐蚀介质的直接接触，降低了钢板被腐蚀的可能性，显著地提高钢板抗膜下扩蚀的能力。同时，铈盐转化膜与硅烷偶联剂 B 反应后形成的-Ce-O-Si-键能够提高皮膜的附着性，防止皮膜在冲压摩擦过程中的剥离脱落。当以元素铈计算的质量份数小于 0.01 份时，并没有任何添加效果，皮膜的耐蚀性和附着性也有可能下降，当以元素铈计算的质量份数大于 1.0 份时，处理剂的稳定性会变差，可能会影响镀锌钢板的表面处理质量。

在此，含铈的化合物 G 中的铈的价态可以是+3 价，也可以是+4 价。含铈的化合物 G 可以是硝酸铈、硫酸铈、含氟铈盐，或铈铵复合盐中的一种或多种。

进一步地，在本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂中，上述改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 采用有机物进行改性封端，该有机物为环氧树脂 E-44、羟基硅氧烷或丙烯酸羟乙酯。

上述改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 采用有机物进行改性封端，所用有机物具体为环氧树脂 E-44、羟基硅氧烷或丙烯酸羟乙酯中的一种。由于所采用的有机物具有环氧基、酯基或羟基等活性基团中的一种，因此，这些有机

物能够与处理剂中的硅烷偶联剂 B 和表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 相互反应，增加皮膜交联程度及表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 与皮膜之间的界面结合力，从而提高皮膜的冲压加工性和抗磨损性。同时，该有机物与处理剂中的其他组分反应后所生成的基团（例如，醚键、羰基和酯基）均为极性基团，这些极性基团也能够增加皮膜的表面极性，从而提高皮膜与其他有机漆膜的涂装附着性。

优选地，在本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂中，上述改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 的质量份数为 40-50 份。

进一步地，在本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂中，上述硅烷偶联剂 B 与改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 的重量比为 0.7-2.0。

如果硅烷偶联剂 B 和改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 之间的重量比低于 0.7，即改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 的质量份数较多，则有可能导致皮膜的耐蚀性、附着性和抗磨损性的下降；如果硅烷偶联剂 B 和改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 之间的重量比高于 2.0，即改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 的质量份数较少，则皮膜的延展性变差，在钢板冲压成型的过程中容易开裂，从而影响后续的耐蚀性能。

进一步地，在本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂中，上述表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的粒子直径（中数直径）为 0.5-3 微米。

为了使得涂覆有该环保表面处理剂的镀锌钢板的各项综合性能更好，需要对表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的粒子直径进行设定。倘若该粒子直径小于 0.5 微米，那么，该粒子经表面接枝改性后容易发生团聚，不容易在水性体系中分散，加入至皮膜中后起不到润滑作用，倘若该粒子直径大于 3 微米，那么，该粒子的直径大于皮膜的厚度，相当于绝大部分粒子暴露在皮膜表面，由此，在受到冲压摩擦时，直径较大的粒子容易脱落拔出，造成皮膜的冲压加工性能的急剧下降。

优选地，上述表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的粒子直径为 1.2-2 微米。

更进一步地，在本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂中，上述表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的表面接枝有反应性活

性基团，该反应性活性基团为环氧基、氨基和氨基甲酸酯基的至少其中之一。

上述反应性活性基团能够与处理剂中的改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 和硅烷偶联剂 B 相互反应形成共价键连接，在加强表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 与皮膜间的界面粘结强度的同时，还能够束缚住表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C，防止其向皮膜表面积聚，以保证其能够均匀地分散在皮膜中，从而不仅能够增强皮膜表面润滑性能，还能够在皮膜整个厚度方向上提供优异的抗磨损性能，进而提高皮膜的冲压加工性和抗磨损性能。此外，由于分布在皮膜表面的表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的表面存在有极性接枝基团，其不仅能够提高皮膜的表面极性，而且还可以降低表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的加入对于皮膜的可涂装性的不利影响。

作为一种优选的实施方式，上述表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的质量份数为 6-12 份。

优选地，在本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂中，上述含铈的化合物 G，其以元素铈计算的质量份数为 0.2-0.6 份。

需要说明的是，本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂对于待涂覆的镀锌钢板的尺寸、形状均没有特别的限制。

本发明的另一目的在于提供一种镀锌钢板。该镀锌钢板具有优异的加工性能，即经冲压加工后的外观成型性良好，且钢板表面的抗磨损性能好。另外，该镀锌钢板具有优良的耐腐蚀性能，即钢板的平板耐蚀性、经冲压成型后的耐蚀性以及经碱性脱脂剂清洗处理后的耐蚀性均优良，此外，该镀锌钢板具有良好的可涂装性，即该钢板同时对于醇酸系涂料、环氧系粉末涂料和聚氨酯保温泡沫具备良好的涂装附着性。同时，该镀锌钢板还具有对各类化学介质的良好抗性，例如，耐碱性或耐溶剂性。

为了达到上述发明目的，本发明提出一种镀锌钢板，其表面具有采用如上文所提及的任意一种用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆形成的复合皮膜。

优选地，上述复合皮膜的厚度（干膜厚度）为 1-3 微米。

将复合皮膜的厚度控制在 1-3 微米之间的设计原理是：当复合皮膜的厚度不到 1 微米时，由于皮膜较薄，可能会导致冲压加工性和耐蚀性的下降。

当复合皮膜的厚度超过 3 微米时，则会增加钢板单位面积的表面处理成本。

本发明的又一目的在于提供一种镀锌钢板的制造方法。通过该制造方法所获得的表面涂覆有水性环保处理剂的镀锌钢板的加工性优异、耐蚀性优良且可涂装性良好。

为了达到上述目的，本发明提出的镀锌钢板的制造方法包括：将用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆在镀锌钢板表面，在 80-180℃ 进行干燥，以在镀锌钢板表面形成复合皮膜。

若加热干燥温度低于 80℃，那么皮膜的交联不够充分，有可能会导皮膜的各项性能下降，若加热干燥温度高于 180℃，那么处理剂中的部分固体分的性能将发生改变，由此影响皮膜的成膜效果。

在另一实施方式下，上述镀锌钢板的制造方法包括：将用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆在镀锌钢板表面，在 80-180℃ 进行干燥，以在镀锌钢板表面形成厚度为 1-3 微米的复合皮膜。

另外，在上述镀锌钢板的制造方法中，可以通过一次涂覆（例如，辊涂）的方式将环保表面处理剂涂覆于镀锌钢板的表面以形成的复合皮膜。较之于现有技术中所采取的两次涂覆+两次烘烤的方式，在采用本发明所述的环保表面处理剂的前提下，该表面处理剂的涂覆工艺流程更为简便，也更容易实现，对于生产设备的要求更低

在上述镀锌钢板的制造方法中，对于涂覆在镀锌钢板表面的环保表面处理剂的加热干燥方式没有特别严格的限制，可以是热风加热、感应加热、红外加热等不同的加热方式。

经本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆后的镀锌钢板具有优异加工性，良好的耐蚀性和良好的可涂装性等综合性能。

另外，经本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆后的镀锌钢板对于各类化学介质还具有较好的抗性，例如，耐碱性或耐溶剂性。

此外，由于本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂不含铬元素，其对于环境影响小，使得该处理剂及涂覆有该处理剂的镀锌钢板更为环保且经济性更好。

本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂具有良好的施工性和稳定性。

本发明所述的镀锌钢板具备优异的加工性能，优良的耐腐蚀性能，良好的可涂装性以及较好的抗性。

另外，本发明所述的镀锌钢板表面的涂覆皮膜不含有铬元素。

此外，采用本发明所述的镀锌钢板的制造方法的工艺步骤少，便于实施。

具体实施方式

下面将结合具体的实施例对本发明所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂、镀锌钢板及镀锌钢板的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 1-5 和对比例 1-3

实施例 1-5 和对比例 1-3 的基材均采用 0.5mm 的镀锌钢板，锌层重量为 40/40g/m²，先对钢板表面采用中碱度脱脂剂（pH：11~12）进行喷淋清洗，然后用纯水清洗，除去表面残存的碱性成分，将用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆在镀锌钢板表面，在 80-180℃ 进行干燥，以在镀锌钢板表面形成厚度为 1-3 微米的复合皮膜。

表 1 列出了实施例 1-5 和对比例 1-3 中的用于镀锌钢板的环保表面处理剂中各固体分的质量份数。

表 1.

序号	改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A		硅烷偶联剂 B				硅烷偶联剂 B 与改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 之比	表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C		含钒的化合物 D		含磷的化合物 E		含氟的钛化合物 F		含铈的化合物 G	
	种类	质量份数	种类	种类	质量份数	B1/B2		种类	质量份数	种类	质量份数	种类	质量份数	种类	质量份数	种类	质量份数
实施例 1	A1	30	B1-1	B2-1	60	0.5	2	C1	3	D1	0.1	E1	0.7	F1	0.1	G1	0.1
实施例 2	A1	40	B1-2	B2-1	48	0.9	1.2	C2	10	D1	0.2	E2	1	F1	0.2	G2	0.6
实施例 3	A1	45	B1-1	B2-2	45	0.4	1	C2	8	D2	0.3	E1	1.2	F2	0.2	G1	0.3
实施例 4	A1	50	B1-1	B2-1	40	0.5	0.8	C1	8	D1	0.4	E2	0.8	F1	0.4	G1	0.4
实施例 5	A1	55	B1-2	B2-1	38	0.9	0.7	C1	5	D1	0.3	E1	0.7	F2	0.2	G2	0.3
对比例 1	A1	42	B1-1	B2-2	42	0.5	1	C1	15	D2	0.2	E1	0.6	F1	0.2	≡	≡
对比例 2	A1	30	B1-1	B2-1	45	0.5	1.5	C2	10	D2	0.3	E1	1	F1	0.5	G1	0.7

对比例 3	A1	45	B1-2	B2-2	54	0.5	1.2	C1	3	D1	0.2	E2	0.5	F1	1	G2	0.5
-------	----	----	------	------	----	-----	-----	----	---	----	-----	----	-----	----	---	----	-----

*注：A1 为改性封闭型阳离子聚氨酯树脂；B1-1 为氨丙基三乙氧基硅烷，B2-1 为环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷；B1-2 为氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷；B2-2 为环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷；C1 为表面接枝高密度聚乙烯，C2 为表面接枝聚酰胺；D1 为偏钒酸铵，D2 为磷酸钼酸；E1 为磷酸，E2 为磷酸铵；F1 为氟钛酸铵，F2 为六氟钛酸；G1 为硝酸铈铵，G2 为硝酸铈。

表 2 列出了实施例 1-5 和对比例 1-3 中的干燥温度以及涂覆于镀锌钢板表面所形成的复合皮膜的厚度。

表 2.

序号	干燥温度 (°C)	复合皮膜厚度 (μm)
实施例 1	160	1.0
实施例 2	140	1.5
实施例 3	120	1.5
实施例 4	100	2
实施例 5	120	2.5
对比例 1	80	2.0
对比例 2	100	1.5
对比例 3	180	1.0

将经过上述实施例 1-5 和对比例 1-3 中的用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆后镀锌钢板按照下列测试方式的规定取样后并进行测试，从而将所获得的评价其各项性能的试验数据列于表 3 中。其中，评价其各项性能参数的测试如下：

1) 平板耐蚀性：

对平板进行盐雾试验，试验标准为 ASTM B117，试验时间为 120 小时，评价标准：

◎：白锈面积率小于 5%

○：白锈面积率大于 5%且小于 10%

△：白锈面积率大于 10%且小于 50%

×：白锈面积率大于 50%

2) 成型后耐蚀性：

1. 使用埃里克森杯突仪进行 8mm 杯突，对杯突部位进行盐雾试验，试验标准为 ASTM B117，试验时间为 72 小时，评价标准：

- ◎：杯突部位白锈面积率小于 5%
- ：杯突部位白锈面积率大于 5%且小于 10%
- △：杯突部位白锈面积率大于 10%且小于 50%
- ×：杯突部位白锈面积率大于 50%

2. 使用拉延筋方法制样。实验条件：固定珠下压力 3KN，压头直径 9.6mm，拉延速度 200mm/min。对拉延部位进行盐雾试验，试验标准为 ASTM B117，试验时间为 72 小时，评价标准：

- ◎：拉延部位白锈面积率小于 5%
- ：拉延部位白锈面积率大于 5%且小于 10%
- △：拉延部位白锈面积率大于 10%且小于 50%
- ×：拉延部位白锈面积率大于 50%

3) 碱洗后耐蚀性：

使用中碱度脱脂剂（pH：11-12）进行清洗，在 50℃温度下喷淋 3 分钟，清洗后对样板进行盐雾试验，试验标准为 ASTM B117，试验时间为 240 小时，评价标准：

- ◎：白锈面积率小于 5%
- ：白锈面积率大于 5%且小于 10%
- △：白锈面积率大于 10%且小于 50%
- ×：白锈面积率大于 50%

4) 冲压成型性：

使用拉延筋方法制样。实验条件：固定珠下压力 3KN，压头直径 9.6mm，拉延速度 200mm/min。评价标准：

- ◎：外观无变化
- ：外观少量黑点
- △：外观较多明显黑色条纹
- ×：外观全面发黑

5) 可涂装性

将经表面处理过的镀锌钢板根据以下条件进行涂装后，进行涂装附着性测试。试验条件：

1. 醇酸系白色涂料（上海振华造漆厂产品，牌号：A-09），22#棒涂覆，

烘烤条件：140℃*40 分钟；

2.环氧粉末涂料（阿克苏诺贝尔公司产品，牌号：EA05BH），喷粉层厚度 70-80 微米，烘烤条件：200℃*10 分钟；

在涂覆上述两项涂料后，采用美工刀在涂膜表面划 100 个小格，大小为 1mm²，深度应划透漆膜层以达到钢板表面。采用玻璃胶带剥离后，观察漆膜的残留格数，残留格数越多，说明钢板对于醇酸系白色涂料或环氧粉末涂料的可涂装性能越优。

3.聚氨酯保温泡沫层（上海克络蒂材料科技发展股份有限公司产品），将聚氨酯 A 料与 B 料按重量比 2:1 称取后，相互混合并迅速搅拌后倒在测试钢板上，使其在钢板上发泡固化。静置 24 小时后采用工具将钢板表面聚氨酯发泡层整块剥离，观察剥离痕迹上是否有聚氨酯泡沫残留，其残留比例越高，表明聚氨酯泡沫附着力越强，钢板对于聚氨酯泡沫的可涂装性能越优。

表 3 列出了由实施例 1-5 和对比例 1-3 中的经环保表面处理剂涂覆后镀锌钢板的取样经测试后的各项性能参数。

表 3.

序号	各项性能参数							
	平板耐蚀性	成型后耐腐蚀性		碱洗后耐蚀性	冲压成型性	可涂装性		
		杯突	拉延			醇酸系白色涂料	环氧粉末涂料	聚氨酯保温泡沫层
实施例 1	◎	◎	○	◎	○	98	95	100
实施例 2	◎	◎	◎	○	◎	100	100	100
实施例 3	◎	◎	○	◎	○	100	100	100
实施例 4	◎	◎	◎	○	◎	100	100	100
实施例 5	○	◎	◎	○	◎	100	100	100
比较例 1	○	○	Δ	Δ	◎	100	100	100
比较例 2	Δ	Δ	Δ	Δ	○	70	85	80
比较例 3	○	○	×	○	×	100	100	100

由表 3 可以看出，采用实施例 1-5 中的经环保表面处理剂涂覆后的镀锌钢板经过上述各项测试后，其评价结果均为“◎”和“○”，并且涂层和聚氨酯保温泡沫层在镀锌钢板上的残留比例高，说明了涂覆有该环保表面处理剂

的镀锌钢板都具备有优良或良好的耐腐蚀性（平板、成型后及碱洗后）、加工性以及可涂装性等综合性能。

结合表 1 和表 3 可以获知，相比于实施例 1-5，由于比较例 1 的环保表面处理剂中没有含铈的化合物 G，因此，由该环保表面处理剂涂覆后的镀锌钢板成型拉延后的耐蚀性和经碱洗后耐蚀性均较差。另外，由于比较例 2 的环保表面处理剂中的改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 的质量份数较少，故而，由该环保表面处理剂涂覆后的镀锌钢板的皮膜的耐蚀性较差，并且该镀锌钢板对于醇酸系白色涂料、环氧粉末涂料及聚氨酯保温泡沫层的可涂装性也受到影响。此外，比较例 3 的环保表面处理剂中的表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的质量份数较少，由此，经该环保表面处理剂涂覆后的镀锌钢板的冲压成型较差。

需要注意的是，以上列举的仅为本发明的具体实施例，显然本发明不限于以上实施例，随之有着许多的类似变化。本领域的技术人员如果从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形，均应属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种用于镀锌钢板的环保表面处理剂，其特征在于，其水溶液中的各固体份的质量份数为：
 改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A：30-55 份；
 硅烷偶联剂 B：32-60 份；其中硅烷偶联剂 B 包括：含有至少一个活性氢的氨基官能团的有机硅烷偶联剂 B1 以及含有至少一个环氧基官能团的有机硅烷偶联剂 B2，B1/B2 为 0.4-1；
 表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C：3-15 份；
 含钒的化合物 D，其以元素钒计算的质量份数为：0.01-0.5 份；
 含磷的化合物 E，其以元素磷计算的质量份数为 0.5-1.5 份；
 含氟的钛化合物 F，其以元素钛计算的质量份数为 0.1-1 份；
 含铈的化合物 G，其以元素铈计算的质量份数为 0.01-1 份。
2. 如权利要求 1 所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂，其特征在于，所述改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 采用有机物进行改性封端，所述有机物为环氧树脂 E-44、羟基硅氧烷或丙烯酸羟乙酯。
3. 如权利要求 1 所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂，其特征在于，所述改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 的质量份数为 40-50 份。
4. 如权利要求 1 所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂，其特征在于，所述硅烷偶联剂 B 与改性封闭型阳离子聚氨酯树脂 A 的重量比为 0.7-2.0。
5. 如权利要求 1 所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂，其特征在于，所述表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的粒子直径为 0.5-3 微米。
6. 如权利要求 5 所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂，其特征在于，所述表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的粒子直径为 1.2-2 微米。
7. 如权利要求 5 所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂，其特征在于，所述表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的表面接枝有反应性活性基团，所述反应性活性基团为环氧基、氨基和氨基甲酸酯基的至少其中之一。

8. 如权利要求 1 所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂, 其特征在于, 所述表面接枝高密度聚乙烯粒子或表面接枝聚酰胺粒子 C 的质量份数为 6-12 份。
9. 如权利要求 1 所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂, 其特征在于, 所述含铈的化合物 G, 其以元素铈计算的质量份数为 0.2-0.6 份。
10. 一种镀锌钢板, 其特征在于, 其表面具有采用如权利要求 1-9 中任意一项所述的用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆形成的复合皮膜。
11. 如权利要求 10 所述的镀锌钢板, 其特征在于, 所述复合皮膜的厚度为 1-3 微米。
12. 如权利要求 11 所述的镀锌钢板的制造方法, 其特征在于, 将所述用于镀锌钢板的环保表面处理剂涂覆在镀锌钢板表面, 在 80-180℃进行干燥, 以在镀锌钢板表面形成所述复合皮膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/091494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/06 (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)

C09D; C23C; B05D; B32B

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)

CNXT, CNABS, VEN, CNKI: BAOSTEEL GROUP CORP.; YANG, Jiayun; DAI, Yigang; ZHANG, Jianping; FU, Shunming; galvanizing, corrosion resistance, surface active agent, surface treating agent, polyurethane, resin, steel, zinc, closed, positive ion, polyurethane 5d resin, corrosion, Non 2d chromium, chromium free

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105463436 A (BAOSTEEL GROUP CORP.), 06 April 2016 (06.04.2016), claims 1-12	1-12
Y	CN 102632656 A (BAOSTEEL GROUP CORP.), 15 August 2012 (15.08.2012), description, paragraphs 11, 15, 19 and 20	1-12
Y	CN 103254755 A (BAOSTEEL GROUP CORP.), 21 August 2013 (21.08.2013), description, paragraphs 11-23	1-12
Y	EP 1172420 A1 (NISSHIN STEEL CO., LTD. ET AL.), 16 January 2002 (16.01.2002), description, paragraph 18	1-12
A	CN 102666921 A (JFE STEEL CORPORATION), 12 September 2012 (12.09.2012), description, paragraphs 11-26	1-12
A	CN 101787527 A (BAOSTEEL GROUP CORP. et al.), 28 July 2010 (28.07.2010), the whole document	1-12
A	JP 2006083418 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.), 30 March 2006 (30.03.2006), the whole document	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 September 2016 (28.09.2016)	Date of mailing of the international search report 17 October 2016 (17.10.2016)
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 LIU, Yajuan Telephone No.: (86-10) 62413434

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/091494

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102746778 A (BAOSTEEL GROUP CORP.), 24 October 2012 (24.10.2012), the whole document	1-12
A	CN 104073100 A (BAOSTEEL GROUP CORP. et al.), 01 October 2014 (01.10.2014), the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/091494

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105463436 A	06 April 2016	None	
CN 102632656 A	15 August 2012	None	
CN 103254755 A	21 August 2013	CN 103254755 B	27 January 2016
		AU 2014273702 A1	18 June 2015
		AU 2014273702 B2	28 January 2016
		EP 3006526 A1	13 April 2016
		US 2016068704 A1	10 March 2016
		WO 2014190796 A1	04 December 2014
EP 1172420 A1	16 January 2002	MY 128906 A	28 February 2007
		KR 20040010458 A	31 January 2004
		CN 1333316 A	30 January 2002
		KR 20020006425 A	19 January 2002
		DE 60114311 T2	13 July 2006
		KR 100438492 B1	03 July 2004
		JP 3548979 B2	04 August 2004
		JP 2002030458 A	31 January 2002
		DE 60114311 D1	01 December 2005
		EP 1172420 B1	26 October 2005
		CN 1174062 C	03 November 2004
		US 6890648 B2	10 May 2005
CN 102666921 A	12 September 2012	CN 102666921 B	17 December 2014
		TW 201138994 A	16 November 2011
		JP 5600417 B2	01 October 2014
		WO 2011065580 A1	03 June 2011
		JP 2011111639 A	09 June 2011
		TW I473665 B	21 February 2015
CN 101787527 A	28 July 2010	CN 101787527 B	11 January 2012
JP 2006083418 A	30 March 2006	None	
CN 102746778 A	24 October 2012	WO 2014000527 A1	03 January 2014
		CN 102746778 B	03 December 2014
		VN 41421 A	25 March 2015
CN 104073100 A	01 October 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/091494

A. 主题的分类

C09D 175/06(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)

C09D; C23C; B05D; B32B

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))

CNTXT, CNABS, VEN, CNKI: 宝山钢铁股份有限公司, 杨家云, 戴毅刚, 张剑萍, 付顺鸣, 镀锌, 耐腐蚀, 钢, 表面活性剂, 表面处理剂, 聚氨酯, 树脂, 封闭, 阳离子, 无铬, steel, zinc, closed, positive ion, polyurethane 5d resin, corrosion, Non 2d chromium, chromium free

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
PX	CN 105463436 A (宝山钢铁股份有限公司) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 权利要求1-12	1-12
Y	CN 102632656 A (宝山钢铁股份有限公司) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 说明书第11, 15, 19, 20段	1-12
Y	CN 103254755 A (宝山钢铁股份有限公司) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21) 说明书11-23段	1-12
Y	EP 1172420 A1 (NISSHIN STEEL CO., LTD. ET AL.) 2002年 1月 16日 (2002 - 01 - 16) 说明书第18段	1-12
A	CN 102666921 A (杰富意钢铁株式会社) 2012年 9月 12日 (2012 - 09 - 12) 说明书11-26段	1-12
A	CN 101787527 A (宝山钢铁股份有限公司等) 2010年 7月 28日 (2010 - 07 - 28) 全文	1-12
A	JP 2006083418 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 2006年 3月 30日 (2006 - 03 - 30) 全文	1-12

☒ 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

2016年 9月 28日

国际检索报告邮寄日期

2016年 10月 17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

授权官员

刘亚娟

电话号码 (86-10)62413434

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
A	CN 102746778 A (宝山钢铁股份有限公司) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 全文	1-12
A	CN 104073100 A (宝山钢铁股份有限公司等) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 全文	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/091494

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	105463436	A	2016年 4月 6日	无			
CN	102632656	A	2012年 8月 15日	无			
CN	103254755	A	2013年 8月 21日	CN	103254755	B	2016年 1月 27日
				AU	2014273702	A1	2015年 6月 18日
				AU	2014273702	B2	2016年 1月 28日
				EP	3006526	A1	2016年 4月 13日
				US	2016068704	A1	2016年 3月 10日
				WO	2014190796	A1	2014年 12月 4日
EP	1172420	A1	2002年 1月 16日	MY	128906	A	2007年 2月 28日
				KR	20040010458	A	2004年 1月 31日
				CN	1333316	A	2002年 1月 30日
				KR	20020006425	A	2002年 1月 19日
				DE	60114311	T2	2006年 7月 13日
				KR	100438492	B1	2004年 7月 3日
				JP	3548979	B2	2004年 8月 4日
				JP	2002030458	A	2002年 1月 31日
				DE	60114311	D1	2005年 12月 1日
				EP	1172420	B1	2005年 10月 26日
				CN	1174062	C	2004年 11月 3日
				US	6890648	B2	2005年 5月 10日
CN	102666921	A	2012年 9月 12日	CN	102666921	B	2014年 12月 17日
				TW	201138994	A	2011年 11月 16日
				JP	5600417	B2	2014年 10月 1日
				WO	2011065580	A1	2011年 6月 3日
				JP	2011111639	A	2011年 6月 9日
				TW	I473665	B	2015年 2月 21日
CN	101787527	A	2010年 7月 28日	CN	101787527	B	2012年 1月 11日
JP	2006083418	A	2006年 3月 30日	无			
CN	102746778	A	2012年 10月 24日	WO	2014000527	A1	2014年 1月 3日
				CN	102746778	B	2014年 12月 3日
				VN	41421	A	2015年 3月 25日
CN	104073100	A	2014年 10月 1日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)