

(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
2011 年 10 月 6 日 (06.10.2011)



PCT



(10) 国际公布号
WO 2011/120280 A1

- (51) 国际专利分类号:
A61L 27/04 (2006.01) A61L 27/56 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/076706
- (22) 国际申请日: 2010 年 9 月 8 日 (08.09.2010)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010136854.4 2010 年 3 月 31 日 (31.03.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 重庆润泽医疗器械有限公司 (CHONGQING RUNZE MEDICAL EQUIPMENT AND SUPPLIES CO., LTD) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 阮建明 (RUAN, Jian-ming) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。谢健全 (XIE, Jianquan) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。节云峰 (JIE, Yunfeng) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。王志强 (WANG,

Zhiqiang) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。冯华 (FENG, Hua) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。游潮 (YOU, Chao) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。庞琦 (PANG, Qi) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。周健 (ZHOU, Jian) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。叶雷 (YE, Lei) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。刘斌 (LIU, Bin) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。张亚卓 (ZHANG, Yazhuo) [CN/CN]; 中国重庆市渝北区双凤桥街道空港大道 269 号和顺苑 1 幢 2-商铺 7, Chongqing 401120 (CN)。

- (74) 代理人: 温州瓯越专利代理有限公司 (WENZHOU OUYUE PATENT AGENTS CO., LTD); 中国浙江省温州市鹿城府东路 17 号温州市知识产权服务园 204 室, Zhejiang 325000 (CN)。

[见续页]

(54) Title: METAL POROUS TANTALUM USED AS MEDICAL IMPLANT MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 医用金属植入材料多孔钽及其制备方法

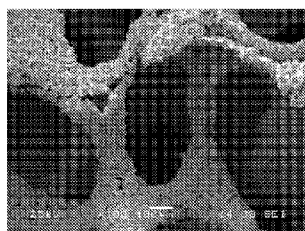


图 3 / Fig. 3

(57) Abstract: A porous tantalum used as medical implant material is of a foam structure with three dimensional interconnecting pores. There is a sintering neck structure between the tantalum particles. The method for preparing the porous tantalum comprises the steps of using the tantalum powder and the solution prepared by mixing an organic binder and a dispersant to obtain the tantalum slurry, casting the tantalum slurry into an organic foam body to immerse until the pores of the organic foam body are full of the tantalum slurry, drying to remove the dispersant in the organic foam body in which the tantalum slurry is cast, degreasing to remove the organic binder and the organic foam body in the protective environment of inert gas, and then vacuum sintering to obtain the porous sintered body. The porous tantalum is of high porosity and good ductility.

[见续页]



WO 2011/120280 A1



(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种作为医用植入材料的多孔钽, 具有孔隙三维连通分布的泡沫结构, 钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。多孔钽的制备方法为采用有机粘结剂与分散剂配置成的溶液和钽粉制成钽粉浆料, 并浇注于有机泡沫体中, 浸渍至有机泡沫体孔隙注满钽粉浆料, 然后干燥除去浇注有钽粉浆料的有机泡沫体中的分散剂, 在惰性气体保护气氛下脱脂处理以除去有机粘结剂和有机泡沫体, 真空烧结制得多孔烧结体。该多孔钽具有高孔隙率和良好的延展性。

说明书

发明名称: 医用金属植入材料多孔钽及其制备方法

技术领域

- [1] 本发明涉及一种多孔医用金属植入材料，特别是涉及一种作为医用植入材料的多孔钽及其制备方法。

背景技术

- [2] 多孔医用金属植入材料具有治疗骨组织创伤和股骨组织坏死等重要而特殊的用途，现常见的这类材料有多孔金属不锈钢、多孔金属钛等。作为骨组织创伤和股骨组织坏死治疗使用的多孔植入材料，其孔隙度应达30~80%，而且孔隙最好全部连通与均匀分布，或根据需要孔隙部分连通与均匀分布，使之既与人体骨组织生长相一致，又减轻了材料本身的重量，以适合人体植入使用。
- [3] 而难熔金属钽，由于它具有优秀的生物相容性和力学性能，其多孔材料有望作为替代前述等传统医用金属生物材料，成为主要作为骨组织坏死治疗的生物材料。由于金属钽对人体的无害、无毒、无副作用，以及随着国内外医学的飞速发展，对钽作为人体植入材料认知的进一步深入，人们对人体植入用多孔金属钽材料的需求变得越来越迫切，对其要求也越来越高。其中作为多孔医用植入金属钽，如果能具有很高的均匀分布连通孔隙以及与人体相适应的物理机械性能，则是保证新生骨组织正常生长的重要连接件构成材料。
- [4] 作为医用植入的多孔金属材料就像一般的多孔金属材料那样基本上是以粉末烧结法为主要的加工方法，特别是为获取孔隙连通与均匀分布的多孔金属泡沫结构采用粉末烧结法中的金属粉末浆料在有机泡沫体上的浸渍后干燥再烧结简称泡沫浸渍法居多。关于粉末烧结所获得的孔隙连通与均匀分布的多孔金属材料通常其金属力学性能并不是很好，其主要原因是工艺上如何安排成孔介质的支撑与消除关系、金属粉末烧结过程中的塌陷问题。而已知的文献报道中均没有很好的解决方法而放任自然。
- [5] 采用金属粉末烧结法制造多孔钽的文献报道很少，特别是以获得医用植入材料为目的的多孔钽粉末烧结法文献报道几乎没有。可以参考的是公开号为CN200

510032174, 名称'三维通孔或部分孔洞彼此相连多孔金属泡沫及其制备方法'以及 CN200710152394, 名称'一种新型多孔泡沫钨及其制备方法'。然而其所获得的多孔金属或是为过滤材料用, 或是为航空航天及其它高温场合用而非作为医用金属植入材料使用, 再者所加工的多孔金属也非多孔钽。

- [6] 关于多孔钽, US5282861公开了一种应用于松质骨植入体、细胞和组织感受器的开孔钽材料及其制备。这种多孔钽由纯商业钽制成, 它以聚亚氨酯前体进行热降解得到的碳骨架为支架, 该碳骨架呈多重的十二面体, 其内为网格样结构, 整体遍布微孔, 孔隙率可高达98%, 再将商业纯钽通过化学蒸气沉积、渗透的方法结合到碳骨架上以形成多孔金属微结构, 简称为化学沉积法。这种方法所获得的多孔钽材料其表面的钽层厚度在40~60 μm 之间; 在整个多孔材料中, 钽重约占99%, 而碳骨架重量则占1%左右。文献进一步记载, 该多孔材料的抗压强度50~70MPa, 弹性模量2.5~3.5GPa, 抗拉强度63MPa, 塑性变形量15%。但是将它作为医用植入材料的多孔钽, 其材料的力学性能如延展性有明显不足之处, 会影响到后续的对多孔钽材料本身的加工, 例如成型件的切割等。同样在前述的金属粉末烧结法所获得的产品也均存在这样的不足。再由于其制备方法的局限, 获得的成品纯度不够, 有碳骨架残留物, 导致生物安全性降低。

对发明的公开

技术问题

- [7] 本发明的目的在于提供一种生物相容性和生物安全性好的用于医用植入材料的多孔钽。

技术解决方案

- [8] 本发明所述的医用植入材料多孔钽, 具有孔隙三维连通分布的泡沫结构, 其特征在于: 采用泡沫浸渍法烧结制得, 经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上, 钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。

有益效果

- [9] 具有上述结构特点的医用植入材料多孔钽完全能够满足生物相容性和生物安全性的要求, 特别是其泡沫骨架是由烧结的纯钽粉末堆积构成, 钽粉颗粒相互间具有的烧结颈结构极大地提高了这种材料的力学性能如延展性、抗折抗弯性能

，同时经过测试其杂质含量低于0.5%；该多孔钽成品孔隙分布均匀且连通，密度 $2.0\sim 11\text{g/cm}^3$ ，孔隙度 $40\sim 80\%$ ，孔隙直径 $150\sim 500\mu\text{m}$ ；弹性模量 $2.0\sim 4.6\text{GPa}$ ，屈服强度 $35\sim 120\text{MPa}$ ，抗压强度 $40\sim 170\text{MPa}$ ，硬度 $150\sim 300\text{MPa}$ ，塑性变形量 $9.4\%\sim 17.3\%$ ，抗拉强度 $65\sim 72\text{MPa}$ ，断后延展率 $9.3\%\sim 14.7\%$ ；不但不影响多孔材料的弹性模量、屈服强度等，而且是提高了多孔材料所强调的这些性能参数。并在进行抗弯测试时，各钽粉颗粒间形成的烧结颈的断裂率小于45%，钽粉颗粒内部的断裂率大于55%，进一步说明了本发明新产品结构的可靠性。

[10] 本发明所述的三维连通分布的孔隙结构并不排除很少部分的三维的孔隙不连通，例如占1%左右的孔隙不连通是属于可以忽略的。本发明所述的烧结颈是指在高温下，粉末受热，颗粒之间发生粘结，就是我们常说的烧结现象。烧结是指颗粒在高温下粉末颗粒间发生冶金性质结合的过程，通常在主要成分组元的熔点下进行，并通过原子迁移实现。通过微观结构观察，可以发现颗粒接触的烧结颈（或称接触颈）长大，并因此导致性能变化。随着烧结温度的增加，或者烧结时间的延长或对烧结温度与烧结时间的合理控制，烧结颈才会逐渐增大，烧结颈的比例增多，烧结体的强度增加。也即本发明可以是部分的钽粉颗粒间形成烧结颈结构也能实现本发明目的。

[11] 本发明进一步的特点是采用由平均粒径小于43微米、氧含量小于0.1%的钽粉烧结而成，形成的多孔钽的孔隙度介于 $40\sim 80\%$ ，孔隙平均直径 $150\sim 500\mu\text{m}$ ，所述多孔钽至少50%，优选至少80%钽粉颗粒间形成烧结颈结构。进一步的特点还包括采用合适的钽粉材料与一定孔径、密度和硬度等的泡沫支架材料如孔径为 $0.48\sim 0.89\text{mm}$ （优选 $0.56\sim 0.72\text{mm}$ ），密度 $0.015\sim 0.035\text{g/cm}^3$ （优选 0.025g/cm^3 ），硬度大于 50° （优选 $50^\circ\sim 80^\circ$ ）的聚氨酯泡沫更有助于于本发明结构的形成和加工。这样即符合效率原则又能保证足够的力学性能。

技术问题

[12] 本发明的另一目的在于提供上述多孔钽的制备方法。这种方法制得的多孔钽产品具有生物相容性和生物安全性特点，更重要的是还具有好的力学性能。

技术解决方案

[13] 本发明的另一目的是这样实现的：所述医用植入材料多孔钽的制备方法，采用

泡沫浸渍法烧结而成，其特点在于用有机粘结剂与分散剂配制成的溶液和钽粉制成钽粉浆料，并浇注于有机泡沫体中，浸渍直至有机泡沫体孔隙注满钽粉浆料，然后干燥除去浇注有钽粉浆料的有机泡沫体中的分散剂，在惰性气体保护气氛下脱脂处理以除去有机粘结剂和有机泡沫体，真空下烧结制得多孔烧结体，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构，再真空下退火及常规后处理制得多孔钽。

有益效果

- [14] 本发明为医用金属植入用途的多孔钽找到一种切实可行的制备方法，克服了在多孔金属粉末（冶金）烧结法的技术偏见，在不影响现有多孔钽作为医用植入材料所具有的通常力学性能的情况下，仍能得到具有烧结颈结构的多孔钽，提高多孔钽延展性等力学性能，为多孔钽在医用金属植入中的方便与实效的应用提供很好的方法。采用本发明所述制备方法制得的多孔钽特别适用于作为骨组织创伤或骨缺损处的连结构件。再者，所述的制备方法工艺简单、易控；整个制备过程无害、无污染、无毒害粉尘，对人体无副作用。而且在制备过程中优先采用在烧结过程中能够全部分解，没有残留的粘结剂、分散剂、有机泡沫体等，将有利于保证植入材料的生物相容性和生物安全性。
- [15] 所述的有机粘结剂优选聚乙烯醇，也可以采用淀粉、乙基纤维素等类似物质；所述的分散剂通常采用水、无水乙醇等，其中优选水。所述的有机泡沫体优选聚氨酯泡沫，也可以是聚醚酯泡沫等类似物质。
- [16] 本发明的进一步的特点是：采用其平均粒径小于 $43\mu\text{m}$ 、氧含量小于0.1%的金属钽粉，采用聚乙烯醇水溶液为粘结剂和水为分散剂与所述的钽粉制成钽粉浆料，有机泡沫体为聚氨酯泡沫，然后真空干燥除去水，形成的多孔钽的孔隙度介于40~80%，孔隙直径150~500 μm ，所述多孔钽至少50%钽粉颗粒间形成烧结颈结构。
- [17] 其中，将聚乙烯醇用蒸馏水加热至溶解，采用重量百分比2~8%（优选4~5%）聚乙烯醇水溶液与金属钽粉制成钽粉浆料，其中，将重量为6~9份（优选7份）的金属钽粉加入重量为1份的所述聚乙烯醇水溶液中，搅拌均匀制成浆糊状；并浇注于孔径为0.48~0.89mm，密度 $0.015\text{ g/cm}^3\sim 0.035\text{ g/cm}^3$ ，硬度大于50°（优

选孔径为0.56~0.72mm，密度0.025g/cm³，硬度50°~80°)的聚氨酯泡沫中。

- [18] 优先选择平均粒径小于43μm、氧含量小于0.1%的金属钽粉有助于减少杂质的含量，保证材料具有较好的力学性能；选择孔径为0.48~0.89mm，密度0.025g/cm³~0.035g/cm³，硬度大于50°的聚氨酯泡沫有助于保证多孔钽的孔隙度与孔隙直径。本发明这样的技术处理优化了工艺条件，将保证植入多孔钽材料的生物相容性和生物安全性，同时也有利于烧结颈结构的形成。
- [19] 本发明另一方面的进一步的特点是：干燥的真空度保持10⁻²~1Pa真空度，然后在保护气氛下，例如真空度10⁻⁴~10⁻³Pa，温度400°C~800°C条件下进行除去有机粘结剂和有机泡沫体的脱脂处理；再在真空度低于10⁻⁴~10⁻³Pa，温度2000~2200°C，保温时间1~5小时的真空烧结处理制得多孔烧结体。烧结过程保温时可以充惰性气体保护代替真空保护；最后进行真空退火处理，其中真空退火处理是指经过真空烧结后继续保持温度处于1000~1250°C，保温时间1~4小时，真空度为低于10⁻⁴~10⁻³Pa。
- [20] 上述脱脂处理条件还包括有：以0.5°C/min~5°C/min的速率逐步升温至400~800°C，以氩气通入构成保护气氛并保温30min~120min；
- [21] 真空烧结条件还包括有：真空度低于10⁻³Pa，以不高于10~20°C/min的升温速率从室温升至1200°C~1500°C，保温1h~2h后；再以低于20°C/min的升温速率升温至2000~2200°C，至少保温2h~4h；
- [22] 真空烧结后的冷却条件还包括有：真空度低于10⁻³Pa，以不高于25°C/min，不低于10°C/min渐降冷却速率方式，对烧结多孔体分段降温冷却至800°C，各段保温时间30min~90min，然后随炉冷却至常温；
- [23] 真空退火条件还包括有：真空度低于10⁻⁴Pa，以不高于30°C/min的速率升至1000~1250°C，保温4h~6h；再以先慢后快以不低于5°C/min但不高于30°C/min的冷却速率分段冷却至室温，各段的保温时间呈递减且不超过1.5h~3h内选择。
- [24] 在此基础上更进一步的特点是：所述真空干燥的干燥温度60~100°C，干燥时间4~8小时；所述脱脂处理条件还包括有：逐步升温至600~800°C，以纯净氩气(99.9999%)通入构成保护气氛，以1~5°C/min的速率从室温升至400°C，保温30~60min，以0.5~1.5°C/min的速率从400°C升至600~800°C，保温60~120min，

所述真空烧结条件还包括有：以10~15°C/min的速率从室温升至1200~1250°C，保温30~60min，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；以10~20°C/min的速率升至1500°C，保温30~60min，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，以6~20°C/min的速率升至2000~2200°C，保温120~240min，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；真空烧结后的冷却条件还包括有：真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；以10~20°C/min的速率冷却至1500~1600°C，保温30~60min；以12~20°C/min的速率冷却至1200~1250°C，保温60~90min；以10~20°C/min的速率冷却至800°C，然后随炉冷却；所述真空退火条件还包括有：以15~30°C/min的速率升至1000~1250°C，保温240~480min，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa，再以5~10°C/min的速率冷却至1000°C，保温90~180min，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；以10~20°C/min的速率冷却至800°C，保温60~120min，真空度低于 10^{-4} Pa；以20~30°C/min的速率冷却至室温，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa。

- [25] 其中对真空干燥、脱脂处理等是有助于减少多孔钽中杂质的含量，提高生物相容性和生物安全性好及力学性能；对有机泡沫体材料的优化以解决烧结过程中泡沫骨架的不易塌陷问题；对烧结及退火步骤的工艺条件优化，以提高经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，各钽粉颗粒相互间形成更多的烧结颈结构，以进一步提高多孔钽的力学性能如延展性、减小烧结颈的断裂率。

附图说明

- [26] 图1是本发明所述制备方法制备的多孔钽的X射线衍射分析图谱（XRD图）；
- [27] 图2是本发明所述制备方法制备的多孔钽的宏观结构的扫描电子显微镜分析图（SEM图）；
- [28] 图3是本发明所述制备方法制备的多孔钽的微观结构的扫描电子显微镜分析图（SEM图）。

本发明的最佳实施方式

- [29] 从附图可观察到：1、本发明所述多孔钽高孔隙，孔隙分布均匀且连通。从附图中可看出本发明所述的多孔钽三维连通孔隙，这种三维孔隙有利于成骨细胞粘附、分化和生长，促进骨的长入，可加强植入体与骨之间的连接，利于实现生物固定。2、本发明所述多孔钽的力学性能好。如附图所示，本发明多孔钽的烧结微观结构颗粒均匀，烧结颈明显，保证了良好的力学性能，并且具有良好

的延展性。

[30] 具体实施方式

[31] 下面将结合附图和实施例对本发明作进一步说明：

[32] 采用泡沫浸渍法烧结制得医用植入材料多孔钽，从附图中可知，该多孔钽具有孔隙三维连通分布的泡沫结构，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间明显具有烧结颈结构。

[33] 具体是采用泡沫浸渍法烧结，选用孔径为0.48~0.89mm，密度0.015~0.035g/cm³，硬度大于50°的有机泡沫体中浸渍平均粒径小于43微米、氧含量小于0.1%的钽粉浆料，经过烧结而得。形成的多孔钽经检测孔隙度介于40~80%，孔隙直径150~500μm，所述多孔钽钽粉颗粒间至少50%形成烧结颈结构。

[34] 更具体地说，上述多孔钽是将有机粘结剂聚乙烯醇用分散剂蒸馏水加热至溶解配制成一定重量百分比的溶液-聚乙烯醇水溶液；然后将合适重量份的金属钽粉加入冷却后的重量为1份的所述聚乙烯醇水溶液中，搅拌均匀制成浆糊状的钽粉浆料；再选择合适孔径、密度及硬度的聚氨酯有机泡沫体，将其放入钽粉浆料中加压浇注，反复浸渍直至该聚氨酯泡沫孔隙被注满。先真空干燥以除去注满钽粉浆料的聚氨酯泡沫中的水分，真空度应保持合适水平，选择适宜的干燥温度、干燥时间。对于真空干燥后的聚氨酯泡沫置于钨器中放入气氛炉中逐步升温至一定温度，并保温进行脱脂处理以除去有机粘结剂和有机泡沫体，其保护气氛优选至少99.999%氩气，在升温之前先通入氩气以排除炉内空气，脱脂后的样品随炉冷却；对于脱脂处理后的样品随钨器置于高真空高温烧结炉内逐步升温至2000~2200℃，保温时间1~5小时进行真空烧结，在升温之前烧结炉的真空度至少要达到合适水平，真空烧结后的样品随炉冷却，冷却过程中保持一定的真空度或按一定的冷却速率分段冷却以保持一定温度于适当的时间，在保温过程中可以采用充惰性气体作为保护气氛。对于真空烧结冷却后的样品随刚玉容器置于真空退火炉中逐步升温、保温进行去应力退火处理，在升温之前退火炉内的保持一定的真空度，真空退火处理后的样品随炉冷却，冷却过程中也保持一定的真空度或按一定的冷却速率分段冷却以保持一定温度于适当的时间，在保温过程中可以采用充惰性气体作为保护气氛，最后进行常规后处理制得多孔

钽。

- [35] 对于真空干燥后的聚氨酯泡沫进行脱脂处理，是将其置于钨器中放入气氛炉中以一定的升温速率升温，其在升温之前先通入氩气或其他惰性气体以排除炉内空气，控温过程是以合适的升温速率从室温升至一定的温度，保温，再升温、保温。对于脱脂处理后的样品进行真空烧结处理，是将其随钨器置于高真空高温烧结炉内以一定的升温速率升温至钽的最高烧结温度进行真空烧结，在升温之前烧结炉保持一定的真空度，以一定的升温速率升温至例如1200°C~1250°C，保温，保持真空；以一定的升温速率再升温至例如1250°C~1500°C，保温，再以一定的升温速率升温至例如钽的最高烧结温度，保温、保持真空；烧结完毕，保持真空，以一定的降温速率冷却至例如1500°C~1600°C，保温，再以一定的降温速率冷却至例如1200°C~1250°C，保温，再以一定的降温速率冷却至例如800°C，然后随炉冷却。对于真空烧结冷却后的样品进行真空退火处理，是将其随刚玉容器置于真空退火炉中以一定的升温速率升温至例如1000°C~1250°C进行去应力退火处理，在升温之前退火炉内的保持真空度，以一定的升温速率从室温升至1000°C~1250°C，保温，保持真空；再以一定的降温速率冷却至例如1000°C，保温；再以一定的降温速率冷却至例如800°C，保温；再以一定的降温速率冷却至室温。最后进行常规后处理制得多孔钽。
- [36] 发明人采用金属粉末烧结法主要以泡沫浸渍法为主，做了大量的理论分析和实验验证，得到多孔钽产品均如附图中所示的具有孔隙三维连通分布的泡沫结构，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间明显具有烧结颈结构。
- [37] 实施例1：称取聚乙烯醇12.5g，放入装有240ml蒸馏水的容器中；将其放在电炉上加温并搅拌使之成为聚乙烯醇水溶液。用200g天平称量平均粒径小于43微米、氧含量小于0.1%的钽粉60g，加入50ml冷却的聚乙烯醇水溶液，搅拌混合均匀，使之成为钽粉浆料。选用10×10×30mm多孔聚氨酯泡沫（平均孔径为0.48mm，密度0.025g/cm³，硬度500）放入其中浇注，直至聚氨酯泡沫孔隙注满钽粉浆料，用夹子夹出吸满钽粉浆料的聚氨酯泡沫放入瓷盘中。在真空干燥箱中干燥，干燥温度60°C，干燥时间8小时，真空度保持1Pa。脱脂处理：真空度低于10

-4Pa，温度600°C，保温时间120分钟。真空烧结：在真空炉中烧结，烧结温度2000°C，保温2小时，真空度10-4Pa，烧结过程充氩气保护，取出产品后去除表面灰尘及污物，制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。

[38] 结合各附图，我们可以看出采用上述方法制得的多孔钽成品，具有孔隙三维连通分布的泡沫结构，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。且该多孔钽成品微观结构中钽粉颗粒间形成的烧结颈结构超过50%。

[39] 发明人按GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测：该多孔钽为具有三维连通分布的孔隙结构，其杂质含量低于0.5%的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度3.5g/cm³，孔隙率大于40%，孔隙平均直径100μm，弹性模量2.0GPa，屈服强度35MPa，抗压强度40MPa，硬度150MPa，塑性变形量17.3%，抗拉强度65MPa，断后延展率14.7%；按金属弯曲强度测量的方法进行抗弯测试时，该多孔钽微观结构中烧结颈的断裂率小于45%，颗粒内部的断裂率大于55%。

[40] 实施例2：称取聚乙烯醇10g，放入装有200ml蒸馏水的容器中；将其放在电炉上加温并搅拌使之成为聚乙烯醇水溶液。用200g天平称量平均粒径小于43微米、氧含量小于0.1%的钽粉40g，加入32ml聚乙烯醇水溶液，搅拌混合均匀，使之成为钽粉浆料。选用10×10×25mm多孔聚氨酯泡沫（平均孔径为0.56mm，密度0.030g/cm³，硬度600）放入其中浇注，直至聚氨酯泡沫孔隙注满钽粉浆料，用夹子夹出吸满钽粉浆料的聚氨酯泡沫放入瓷盘中。在真空干燥箱中干燥，干燥温度100°C，干燥时间4小时，真空度保持10-2Pa。脱脂处理：真空度10-4Pa，温度800°C，保温时间120分钟。真空烧结：在真空炉中烧结，烧结温度2100°C，保温4小时，真空度10-4Pa，烧结过程充氩气保护，取出产品后去除表面灰尘及污物，制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。

[41] 结合各附图，我们可以看出采用上述方法制得的多孔钽成品，具有孔隙三维连通分布的泡沫结构，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。且该多孔钽成品微观结构中钽粉颗粒间形成的烧结颈结构超过50%。

- [42] 发明人按GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测：该多孔钽为具有三维连通分布的孔隙结构，其杂质含量低于0.5%的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度5g/cm³，孔隙率大于70%，孔隙平均直径200μm，弹性模量3.0GPa，屈服强度70MPa，抗压强度80MPa，硬度200MPa，塑性变形量17%，抗拉强度70MPa，断后延展率14%；按金属弯曲强度测量的方法进行抗弯测试时，该多孔钽微观结构中烧结颈的断裂率小于40%，颗粒内部的断裂率大于60%。
- [43] 实施例3：称取聚乙烯醇11g，放入装有220ml蒸馏水的容器中；将其放在电炉上加温并搅拌使之成为聚乙烯醇水溶液。用200g天平称量平均粒径小于43微米、氧含量小于0.1%的钽粉45g，加入36ml聚乙烯醇水溶液，搅拌混合均匀，使之成为钽粉浆料。选用8×8×25mm多孔聚氨酯泡沫（平均孔径为0.70mm，密度0.035g/cm³，硬度700）放入其中浇注，直至聚氨酯泡沫孔隙注满钽粉浆料，用夹子夹出吸满钽粉浆料的聚氨酯泡沫放入瓷盘中。在真空干燥箱中干燥，干燥温度80℃，干燥时间6小时，真空度保持10-1Pa。脱脂处理：真空度10-3Pa，温度700℃，保温时间90分钟。真空烧结：在真空炉中烧结，烧结温度2200℃，保温2.5小时，真空度10-3Pa，烧结过程充氩气保护，冷却出炉，去除产品表面灰尘及污物，制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。
- [44] 结合各附图，我们可以看出采用上述方法制得的多孔钽成品，具有孔隙三维连通分布的泡沫结构，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。且该多孔钽成品微观结构中钽粉颗粒间形成的烧结颈结构超过50%。
- [45] 发明人按GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测：该多孔钽为具有三维连通分布的孔隙结构，其杂质含量低于0.5%的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度8g/cm³，孔隙率大于60%，孔隙平均直径300μm，弹性模量4.0GPa，屈服强度90MPa，抗压强度100MPa，硬度250MPa，塑性变形量17.2%，抗拉强度71MPa，断后延展率14.5%；按金属弯曲强度测量的方法进行抗弯测试时，该多孔钽微观结构中烧结颈的断裂率小于35%，颗粒内部的断裂率大于65%。

- [46] 实施例4: 称取聚乙烯醇12g, 放入装有230ml蒸馏水的容器中; 将其放在电炉上加温并搅拌使之成为聚乙烯醇水溶液。用200g天平称量平均粒径小于43微米、氧含量小于0.1%的钽粉50g, 加入40ml聚乙烯醇水溶液, 搅拌混合均匀, 使之成为钽粉浆料。选用12×12×30mm多孔聚氨酯泡沫(孔径为0.60mm, 密度0.027g/cm³, 硬度800)放入其中浇注, 直至聚氨酯泡沫孔隙注满钽粉浆料, 用夹子夹出吸满钽粉浆料的聚氨酯泡沫放入瓷盘中。在真空干燥箱中干燥, 干燥温度90℃, 干燥时间5小时, 真空度保持1Pa。脱脂处理: 真空度10⁻⁴~10⁻³Pa, 温度500℃, 保温时间120分钟。真空烧结: 在真空炉中烧结, 烧结温度2150℃, 保温2小时, 真空度10⁻⁴Pa, 烧结过程充氩气保护, 冷却出炉, 去除产品表面灰尘及污物, 制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。
- [47] 结合各附图, 我们可以看出采用上述方法制得的多孔钽成品, 具有孔隙三维连通分布的泡沫结构, 经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上, 钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。且该多孔钽成品微观结构中钽粉颗粒间形成的烧结颈结构超过50%。
- [48] 发明人按GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测: 该多孔钽为具有三维连通分布的孔隙结构, 其杂质含量低于0.5%的成品, 其孔隙分布均匀且连通, 密度2.1~5.1g/cm³, 孔隙率大于50%, 孔隙平均直径400μm, 弹性模量3.5GPa, 屈服强度120MPa, 抗压强度170MPa, 硬度300MPa, 塑性变形量17.3%, 抗拉强度72MPa, 断后延展率14.6%; 按金属弯曲强度测量的方法进行抗弯测试时, 该多孔钽微观结构中烧结颈的断裂率小于43%, 颗粒内部的断裂率大于57%。
- [49] 实施例5: 一种多孔钽, 它以粒径小于43μm、氧含量小于0.1%的金属钽粉为原料, 以聚乙烯醇水溶液为粘结剂溶液制成钽粉浆料, 并浇注于聚氨酯泡沫载体中; 然后真空干燥、脱脂处理、真空烧结、真空退火及常规后处理制得。
- [50] 其中, 选用的聚氨酯泡沫, 其孔径为0.72~0.56mm, 密度0.025g/cm³, 硬度500~800;
- [51] 真空干燥: 真空度保持10⁻²~1Pa, 以除去注满钽粉浆料的聚氨酯泡沫中的水

分；

- [52] 脱脂处理：在惰性气体保护气氛下或真空度 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa，温度 $400^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，并保温时间 $30 \sim 120$ 分钟以除去其中的聚乙烯醇及聚氨酯泡沫；
- [53] 真空烧结：真空度低于 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，温度 $2000 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 $1 \sim 5$ 小时，烧结过程保温时充氩气或其他惰性气体保护，以得到多孔材料；
- [54] 真空退火：经过真空烧结后继续保持温度处于 $1000 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 $1 \sim 4$ 小时，真空度为 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以进行去应力退火处理；制得的样品再进行常规的后处理得多孔钽成品。
- [55] 结合各附图，我们可以看出采用上述方法制得的多孔钽成品，具有孔隙三维连通分布的泡沫结构，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。且该多孔钽成品微观结构中钽粉颗粒间形成的烧结颈结构超过50%。
- [56] 发明人按GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测：该多孔钽为具有三维连通分布的孔隙结构，其杂质含量低于0.5%的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度 $2.1 \sim 11\text{g/cm}^3$ ，孔隙率 $40 \sim 80\%$ ，孔隙平均直径 $150 \sim 500\mu\text{m}$ ，弹性模量 $2.0 \sim 4.6\text{GPa}$ ，屈服强度 $35 \sim 120\text{MPa}$ ，抗压强度 $40 \sim 170\text{MPa}$ ，硬度 $150 \sim 300\text{MPa}$ ，塑性变形量 $9.4\% \sim 17.3\%$ ，抗拉强度 $65 \sim 72\text{MPa}$ ，断后延展率14.7%；按金属弯曲强度测量的方法进行抗弯测试时，该多孔钽微观结构中烧结颈的断裂率小于43%，颗粒内部的断裂率大于57%。
- [57] 实施例6：一种多孔钽，它以粒径小于 $43\mu\text{m}$ 、氧含量小于0.1%的金属钽粉为原料，以聚乙烯醇水溶液为粘结剂溶液制成钽粉浆料，并浇注于其孔径为 $0.48 \sim 0.89\text{mm}$ ，密度 $0.015 \sim 0.035\text{g/cm}^3$ ，硬度 $50^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 的聚氨酯泡沫载体中；然后真空干燥、脱脂处理、真空烧结、真空退火及常规后处理制得。
- [58] 其中，将聚乙烯醇用蒸馏水加热至溶解配制成重量百分比为5%聚乙烯醇水溶液；然后将重量为7份的金属钽粉加入冷却后的重量为1份的所述聚乙烯醇水溶液中，搅拌均匀制成浆糊状；再将上述聚氨酯泡沫放入呈浆糊状的钽粉浆料中反复浸渍直至聚氨酯泡沫孔隙注满；

- [59] 真空干燥以除去注满钽粉浆料的聚氨酯泡沫中的水分，真空度保持1Pa，干燥温度60~100°C，干燥时间4~8小时；
- [60] 对于真空干燥后的聚氨酯泡沫置于钨器中放入非氧化气氛炉中以一定的升温速率升温至800°C，保护气氛为99.999%氩气进行脱脂处理，其在升温之前先通入纯净氩气至少30min以排除炉内空气，控温过程：以1°C/min的速率从室温升至400°C，保温30min，氩气通入量0.5L/min；以0.5°C/min的速率从400°C升至800°C，保温120min，氩气通入量1L/min；再关闭电源，脱脂后的样品随炉冷却，氩气通入量1L/min，直至冷却至室温时关闭氩气；
- [61] 对于脱脂处理后的样品随钨器置于高真空高温烧结炉内以一定的升温速率升温至2200°C进行真空烧结，在升温之前烧结炉的真空度至少要达到 10^{-4} Pa，以10~15°C/min的速率从室温升至1200°C，保温30min，真空度为 10^{-4} Pa；以10°C/min的速率升至1500°C，保温30min，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；以6°C/min的速率升至2200°C，保温120min，真空度为 10^{-3} Pa；烧结完毕，真空度为 10^{-3} Pa，以10~15°C/min的速率冷却至1600°C，保温30min；以12°C/min的速率冷却至1200°C，保温60min；以10°C/min的速率冷却至800°C，然后随炉冷却；
- [62] 对于真空烧结冷却后的样品随刚玉容器置于真空退火炉中以一定的升温速率升温至1250°C进行去应力退火处理，在升温之前退火炉内的真空度至少要达到 10^{-4} Pa，以15°C/min的速率从室温升至1250°C，保温240min，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；再以5°C/min的速率冷却至1000°C，保温180min，真空度为 10^{-4} Pa~ 10^{-3} Pa；以10°C/min的速率冷却至800°C，保温120min，真空度为 10^{-4} Pa；以20°C/min的速率冷却至室温，真空度为 10^{-4} Pa。最后进行常规后处理制得多孔钽。
- [63] 采用上述方法制得的多孔钽成品具有孔隙三维连通分布的泡沫结构，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。且该多孔钽成品微观结构中钽粉颗粒间形成的烧结颈结构超过80%。
- [64] 发明人按GB/T5163-2006、GB/T5249-1985、GB/T6886-2001等标准对上述多孔钽成品的多孔材料密度、孔隙率、孔径及各种力学性能进行检测：该多孔钽为具有三维连通分布的孔隙结构，其杂质含量低于0.5%的成品，其孔隙分布均匀且连通，密度4.52g/cm³，孔隙率72.8%，孔隙平均直径300μm，弹性模量3.5GPa

，屈服强度108MPa，抗压强度69MPa，硬度230MPa，塑性变形量11.4%，抗拉强度67MPa，断后延展率14.7%；按金属弯曲强度测量的方法进行抗弯测试时，该多孔钽微观结构中烧结颈的断裂率小于40%，颗粒内部的断裂率大于60%。

[65] 在上述给出的实施方式中，发明人采用的有机粘结剂还用过淀粉、乙基纤维素，分散剂选用过无水乙醇，有机泡沫体选用过聚醚酯泡沫等。但无论是有机粘结剂、分散剂还是有机泡沫体，它们的选择均是本着在干燥过程中便于除去分散剂，在烧结过程中不易塌陷但又易于消除以形成多孔材料的三维连通分布的孔隙结构。

[66] 在上述实施例6给出的方法中，我们还可以对其中的各种条件作其他选择同样能得到本发明所述的多孔钽。

[67]

实施例	钽粉粒径 (微米) / 氧含量小 于 (%)	聚乙烯醇 (克) / 水 (毫升)	钽粉 (重 量份) / 聚乙烯醇 水溶液 (重 量份)	聚氨酯泡 沫孔径 (mm)	聚氨酯泡 沫密度 (g/cm ³)	聚氨酯泡 沫硬度 (°)
7	小于 43/0.1%	2/100	1/7.5	0.50	0.025	50
8	小于 40/0.1%	3/100	1/8.5	0.88	0.035	55
9	小于 42/0.1%	4/100	1/7.7	0.70	0.030	77
10	小于 41/0.1%	5/100	1/8.3	0.60	0.027	66
11	小于 39/0.1%	6/100	1/6.0	0.55	0.033	73
12	小于 38/0.1%	7/100	1/7.3	0.56	0.016	63
13	小于 35/0.1%	8/100	1/8.1	0.72	0.018	53

[68]

实施例	干燥真空度 (Pa) / 温度 (°C) / 时间 (小时)	脱脂气氛 (Pa) / 温度 (°C) / 时间 (min)	烧结气氛 (Pa) / 温度 (°C) / 时间 (min)	退火气氛 (Pa) / 升温或降温速率 (°C/min) 温度 (°C) / 保温时间 (min)
7	1/65/6.5	以 1 °C/min 的速率从室温升至 400 °C, 保温 60min/ 0.5 °C/min 的速率从 400 °C 升至 600 °C, 保温 120min	10 °C/min 的速率从室温升至 1200 °C, 保温 60min, 真空度为 10 ⁻⁴ Pa; 以 11 °C/min 的速率升至 1250 °C, 保温 60min; 以 6 °C/min 的速率升至 2030 °C, 保温 240min, 真空度为 10 ⁻³ Pa; 真空度为 10 ⁻⁴ Pa ~ 10 ⁻³ Pa; 以 11 °C/min 的速率冷却至 1520 °C, 保温 60min; 以 13 °C/min 的速率冷却至	10 ⁻⁴ Pa/ 15 °C/min 的速率升至 1030 °C, 保温 480min/ 5 °C/min 的速率冷却至 1000 °C, 保温 180min/ 以 11 °C/min 的速率冷却至 800 °C, 保温 108min/ 21 °C/min 的速率冷却至室温

			1200 °C , 保温 90min ; 以 13 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 然后 随炉冷却	
8	1/75/5.5	1.5 °C /min 的 速率从室温升 至 400 °C , 保 温 58min/ 0.6 °C /min 的 速率从 400 °C 升至 650 °C , 保温 110min	11 °C /min 的速 率从室温升至 1210 °C , 保温 58min , 真空 度为 10^{-4} Pa ; 以 12 °C /min 的速率升至 1270 °C , 保温 55min ; 以 8 °C /min 的 速率升至 2050 °C , 保温 220min , 真空 度为 10^{-3} Pa ; 真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ Pa ; 以 12 °C /min 的速率冷却至 1530 °C , 保温 55min ; 以 14 °C /min 的速率冷却至	10^{-3} Pa/17 °C /min 的速率升 至 1050 °C , 保温 450min/ 6 °C /min 的速 率冷却至 1000 °C , 保温 150min/ 以 12 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 保温 102min/ 22 °C /min 的速 率冷却至室温

			1210 °C , 保温 85min ; 以 14 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 然后 随炉冷却	
9	1/55/7	以 2 °C /min 的 速率从室温升 至 400 °C , 保 温 56min/ 0.7 °C /min 的 速率从 400 °C 升至 680 °C , 保温 100min	12 °C /min 的速 率从室温升至 1220 °C , 保温 55min , 真空 度为 10^{-4} Pa ; 以 13 °C /min 的速率升至 1300 °C , 保温 50min ; 以 10 °C /min 的速率升至 2100 °C , 保温 200min , 真空 度为 10^{-3} Pa ; 真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ Pa ; 以 13 °C /min 的速率冷却至 1540 °C , 保温 50min ; 以 15 °C /min 的速率冷却至	10^{-3} Pa/20 °C /min 的速率升 至 1100 °C , 保温 420min/ 7 °C /min 的速 率冷却至 1000 °C , 保温 130min/ 以 13 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 保温 96min/ 23 °C /min 的速 率冷却至室温

			1220 °C , 保温 80min ; 以 15 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 然后 随炉冷却	
10	1/45/7.5	2.5 °C /min 的 速率从室温升 至 400 °C , 保 温 55min/ 0.8 °C /min 的 速率从 400 °C 升至 700 °C , 保温 90min	13 °C /min 的速 率从室温升至 1230 °C , 保温 50min , 真空 度为 10^{-4} Pa ; 以 14 °C /min 的速率升至 1350 °C , 保温 45min ; 以 12 °C /min 的速率升至 2150 °C , 保温 180min , 真空 度为 10^{-3} Pa ; 真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ Pa ; 以 14 °C /min 的速率冷却至 1550 °C , 保温 45min ; 以 16 °C /min 的速率冷却至	10^{-4} Pa/22 °C /min 的速率升 至 1150 °C , 保温 360min/ 8 °C /min 的速 率冷却至 1000 °C , 保温 120min/ 以 14 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 保温 90min/ 24 °C /min 的速 率冷却至室温

			1230 °C , 保温 75min ; 以 16 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 然后 随炉冷却	
11	1/85/6.0	3 °C /min 的速 率从室温升至 400 °C , 保温 50min/ 0.9 °C /min 的 速率从 400 °C 升至 730 °C , 保温 80min	14 °C /min 的速 率从室温升至 1240 °C , 保温 40min , 真空 度为 10^{-4} Pa ; 以 15 °C /min 的速率升至 1400 °C , 保温 40min ; 以 14 °C /min 的速率升至 2160 °C , 保温 160min , 真空 度为 10^{-3} Pa ; 真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ Pa ; 以 15 °C /min 的速率冷却至 1560 °C , 保温 40min ; 以 17 °C /min 的速率冷却至	10^{-3} Pa/25 °C /min 的速率升 至 1200 °C , 保温 300min/ 9 °C /min 的速 率冷却至 1000 °C , 保温 100min/ 以 15 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 保温 84min/ 26 °C /min 的速 率冷却至室温

			1240 °C , 保温 70min ; 以 17 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 然后 随炉冷却	
12	1/95/5.5	4 °C /min 的速 率从室温升至 400 °C , 保温 40min/ 1.0 °C /min 的 速率从 400 °C 升至 750 °C , 保温 70min	15 °C /min 的速 率从室温升至 1250 °C , 保温 30min , 真空 度为 10^{-4} Pa ; 以 16 °C /min 的速率升至 1450 °C , 保温 35min ; 以 16 °C /min 的速率升至 2170 °C , 保温 140min , 真空 度为 10^{-3} Pa ; 真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ Pa ; 以 16 °C /min 的速率冷却至 1570 °C , 保温 35min ; 以 18 °C /min 的速率冷却至	10^{-4} Pa/27 °C /min 的速率升 至 1230 °C , 保温 270min/ 10 °C /min 的速 率冷却至 1000 °C , 保温 90min/ 以 16 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 保温 78min/ 27 °C /min 的速 率冷却至室温

			1245 °C , 保温 65min ; 以 18 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 然后 随炉冷却	
13	1/100/4.5	5 °C /min 的速率从室温升至 400 °C , 保温 30min/ 1.3 °C /min 的速率从 400 °C 升至 800 °C , 保温 60min	13 °C /min 的速率从室温升至 1225 °C , 保温 45min , 真空度为 10^{-4} Pa ; 以 17 °C /min 的速率升至 1500 °C , 保温 30min ; 以 18 °C /min 的速率升至 2180 °C , 保温 120min , 真空度为 10^{-3} Pa ; 真空度为 10^{-4} Pa $\sim 10^{-3}$ Pa ; 以 18 °C /min 的速率冷却至 1580 °C , 保温 30min ; 以 19 °C /min 的速率冷却至	10^{-4} Pa/30 °C /min 的速率升至 1250 °C , 保温 240min/ 5.5 °C /min 的速率冷却至 1000 °C , 保温 170min/ 以 17 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 保温 72min/ 29 °C /min 的速率冷却至室温

			1250 °C , 保温 60min ; 以 19 °C /min 的速率冷却至 800 °C , 然后 随炉冷却	
--	--	--	--	--

[69] 所得多孔钽成品按前述方法检测:

[70]

实施例	7	8	9	10	11	12	13
密度 (g/cm ³)	9.9	7.5	5.8	4.2	9.1	3.5	8.3
孔隙率 (%)	40	55	65	75	45	80	50
孔径 (μm)	170	290	480	380	330	210	430
弹性模量 (GPa)	2.1	2.5	3.3	3.9	3.6	4.3	4.5
屈服强度 (MPa)	110	100	90	80	70	65	40
抗压强度 (MPa)	50	160	150	130	100	140	110
硬度 (MPa)	160	170	210	230	280	290	270
塑性变形量 (%)	17.30	17.20	17.25	17.22	17.28	17.29	17.30
抗拉强度 (MPa)	65	66	67	68	69	70	71
断后延展率 (%)	14.70	14.60	14.50	14.65	14.55	14.75	14.80

)							
烧结颈断裂率 (%)	45	40	35	30	43	37	32
颗粒内部断裂率 (%)	55	60	65	70	57	63	68

本发明的实施方式

[71]

工业实用性

[72]

序列表自由内容

[73]

权利要求书

- [权利要求 1] 一种医用植入材料多孔钽，具有孔隙三维连通分布的泡沫结构，其特征在于：采用泡沫浸渍法烧结制得，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的医用植入材料多孔钽，其特征在于：由平均粒径小于43微米、氧含量小于0.1%的钽粉烧结而成，形成的多孔钽的孔隙度介于40~80%，孔隙直径150~500 μm ，所述多孔钽至少50%钽粉颗粒间形成烧结颈结构。
- [权利要求 3] 如权利要求1或2所述的医用植入材料多孔钽，其特征在于：所述泡沫浸渍法中选用的有机泡沫体为孔径为0.48~0.89mm，密度0.015~0.035g/cm³，硬度大于50°的聚氨酯泡沫；所述多孔钽至少80%钽粉颗粒间形成烧结颈结构。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的医用植入材料多孔钽，其特征在于：所述泡沫浸渍法中选用的有机泡沫体为0.56~0.72mm，密度0.025g/cm³，硬度50°~80°的聚氨酯泡沫。
- [权利要求 5] 一种如权利要求1所述的多孔钽的制备方法，采用泡沫浸渍法烧结而成，其特征在于：用有机粘结剂与分散剂配制成的溶液和钽粉制成钽粉浆料，并浇注于有机泡沫体中，浸渍至有机泡沫体孔隙注满钽粉浆料，然后干燥除去浇注有钽粉浆料的有机泡沫体中的分散剂，在惰性气体保护气氛下脱脂处理以除去有机粘结剂和有机泡沫体，真空烧结制得多孔烧结体，经烧结的纯钽粉末堆积构成的泡沫骨架上，钽粉颗粒相互间具有烧结颈结构，再真空退火及常规后处理制得多孔钽。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的多孔钽的制备方法，其特征在于：金属钽粉其平均粒径小于43 μm 、氧含量小于0.1%，采用聚乙烯醇为粘结剂和水为分散剂与所述的金属钽粉制成钽粉浆料，有机泡沫体为聚氨酯泡沫，然后真空干燥除去水；形成的多孔钽的孔隙度介于40~80%，孔隙直径150~500 μm ，所述多孔钽至少50%钽粉颗粒间形成

烧结颈结构。

- [权利要求 7] 如权利要求6所述的多孔钽的制备方法，其特征在于：将聚乙烯醇用蒸馏水加热至溶解，采用重量百分比2~8%聚乙烯醇水溶液与金属钽粉制成钽粉浆料，其中，将重量为6~9份的金属钽粉加入重量为1份的所述聚乙烯醇水溶液中，搅拌均匀制成浆糊状；并浇注于孔径为0.48~0.89mm，密度0.015~0.035g/cm³，硬度大于50°的聚氨酯泡沫中。
- [权利要求 8] 如权利要求7所述的多孔钽的制备方法，其特征在于：聚乙烯醇水溶液重量百分比为4~5%；然后将重量为7份的金属钽粉加入重量为1份的所述聚乙烯醇水溶液中，搅拌均匀制成浆糊状；再将孔径为0.56~0.72mm，密度0.025g/cm³，硬度50°~80°的聚氨酯泡沫放入呈浆糊状的钽粉浆料中加压浇注直至聚氨酯泡沫孔隙注满。
- [权利要求 9] 如权利要求5至8任一权利要求项所述的多孔钽的制备方法，其特征在于：干燥为真空干燥，真空度保持10⁻²~1Pa，然后在惰性气体保护气氛下或真空度低于10⁻⁴~10⁻³Pa，温度400°C~800°C条件下进行除去有机粘结剂和有机泡沫体的脱脂处理；再在真空度10⁻⁴~10⁻³Pa，温度2000~2200°C，保温时间1~5小时的真空烧结处理制得多孔烧结体，烧结过程保温段或采用充惰性气体代替真空保护；最后进行真空退火处理，其真空退火处理是指经过真空烧结后继续保持温度处于1000~1250°C，保温时间1~4小时，真空度为10⁻⁴~10⁻³Pa。
- [权利要求 10] 如权利要求9所述的多孔钽的制备方法，其特征在于：
所述脱脂处理条件还包括有：以0.5°C/min~5°C/min的速率逐步升温至400~800°C，以氩气通入构成保护气氛并保温30min~120min；
所述真空烧结条件还包括有：真空度低于10⁻³Pa，以不高于10~20°C/min的升温速率从室温升至1200°C~1500°C，保温1h~2h后；再以低于20°C/min的升温速率升温至2000~2200°C，至少保温2h~4h

;

真空烧结后的冷却条件还包括有：真空度低于 10^{-3}Pa ，以不高于 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，不低于 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 渐降冷却速率方式，对烧结多孔体分段降温冷却至 800°C ，各段保温时间 $30\text{min}\sim 90\text{min}$ ，然后随炉冷却至常温；

所述真空退火条件还包括有：真空度低于 10^{-4}Pa ，以不高于 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，保温 $4\text{h}\sim 6\text{h}$ ；再以先慢后快以不低于 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 但不高于 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率分段冷却至室温，各段的保温时间呈递减且不超过 $1.5\text{h}\sim 3\text{h}$ 内选择。

[权利要求 11]

如权利要求9所述的多孔钽的制备方法，其特征在于：

所述真空干燥的干燥温度 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，干燥时间 $4\sim 8$ 小时；

所述脱脂处理条件还包括有：逐步升温至 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，以纯净氩气通入构成保护气氛，以 $1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 400°C ，保温 $30\sim 60\text{min}$ ，以 $0.5\sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 400°C 升至 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，保温 $60\sim 120\text{min}$ ；

所述真空烧结条件还包括有：以 $10\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 $1200\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，保温 $30\sim 60\text{min}$ ，真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 $10\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1500°C ，保温 $30\sim 60\text{min}$ ，真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，以 $6\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $2000\sim 2200^{\circ}\text{C}$ ，保温 $120\sim 240\text{min}$ ，真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；

真空烧结后的冷却条件还包括有：真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 $10\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1500\sim 1600^{\circ}\text{C}$ ，保温 $30\sim 60\text{min}$ ；以 $12\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 $1200\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，保温 $60\sim 90\text{min}$ ；以 $10\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800°C ，然后随炉冷却；

所述真空退火条件还包括有：以 $15\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，保温 $240\sim 480\text{min}$ ，真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；再以 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 1000°C ，保温 $90\sim 180\text{min}$ ，真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 $10\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800°C ，保温 $60\sim 120\text{min}$ ，真空

度低于 10^{-4}Pa ；以 $20\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至室温，真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ 。

[权利要求 12]

如权利要求11所述的多孔钽的制备方法，其特征在于：

所述脱脂处理条件还包括有：以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 400°C ，保温30min，氩气通入量 $0.5\text{L}/\text{min}$ ，以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 400°C 升至 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，保温120min，氩气通入量 $1\text{L}/\text{min}$ ；氩气纯度为99.9999%；

所述真空烧结条件还包括有：以 $10\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 1200°C ，保温30min，真空度为 10^{-4}Pa ，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1500°C ，保温30min，以 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 2200°C ，保温120min，真空度为 10^{-3}Pa ；

真空烧结后的冷却条件还包括有：真空度为 10^{-3}Pa ；以 $10\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 1600°C ，保温30min；以 $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 1200°C ，保温60min；以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800°C ，然后随炉冷却至常温；

所述真空退火条件包括有：以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 1250°C ，保温240min，真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 1000°C ，保温180min，真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ；以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 800°C ，保温120min，真空度为 10^{-4}Pa ；以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至室温，真空度为 10^{-4}Pa 。

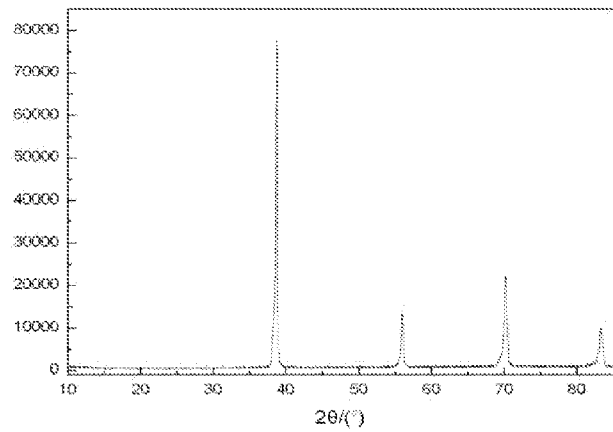


图 1

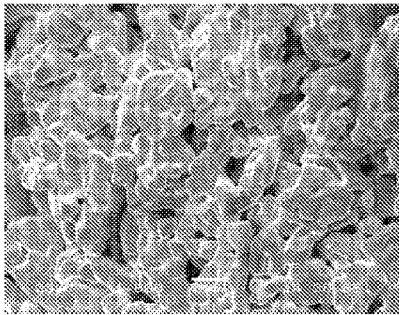


图 2

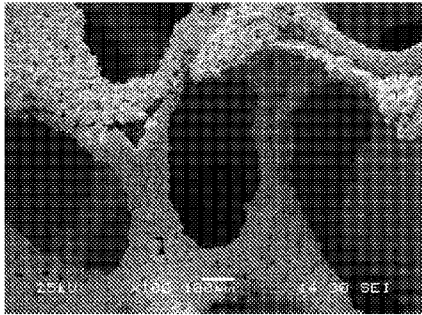


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/076706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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: A61L27

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) CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: tantalum, Ta, foam immersion, foam impregnation, porous, particular, implant+, cast+, defat+, polyvinyl alcohol, PVA, polyurethane, PU

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP2149414A1(NEDERLANDSE ORG TOEGEPAST et al.) 03 Feb.2010 (03.02.2010) whole document	1-12
A	WO2008/078164A2 (CORTICALIS AS et al.) 03 Jul.2008 (03.07.2008) whole document	1-12
A	CN1479635A (ESTELER SCIENCE & TECHNOLOGY A) 03 March. 2004 (03.03.2004) 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 22 Nov. 2010 (22.11.2010)	Date of mailing of the international search report 06 Jan. 2011 (06.01.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer ZHAO Jie Telephone No. (86-10)62084695

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/076706

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1658914A (ESTELER SCIENCE & TECHNOLOGY A) 24 Aug. 2005(24.08.2005) whole document	1-12
A	WO2006029621A1(GLATT GMBH et al.) 23 Mar. 2006 (23.03.2006) whole document	1-12
A	LIU Chaohong, DONG Yinsheng, LIN Pinghua, PU Yuepu, The Preparation of Porous β -TCP Scaffold by Foam Impregnation and Its Biocompatibility, Journal of Hebei University of Technology, vol.32, No.6, Dec. 2003, pages 17-20	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/076706

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP2149414A1	03.02.2010	WO2010014009A2	04.02.2010
WO2008/078164A2	03.07.2008	WO2008078164A3	22.05.2009
		AU2007337794A1	03.07.2008
		KR20090108604A	15.10.2009
		CA2673379A1	03.07.2008
		EP2121053A2	25.11.2009
		INMUMNP200901350E	18.09.2009
		US2010016989A1	21.01.2010
		JP2010512902T	30.04.2010
		WO0245764A1	13.06.2002
		US2002111694A1	15.08.2002
		AU2095502A	18.06.2002
		EP1339437A1	03.09.2003
		BR0115849A	14.10.2003
		JP2004515276T	27.05.2004
CN1479635A	03.03.2004	EP1339437B1	28.07.2004
		DE60104560E	02.09.2004
		ES2223965T	01.03.2005
		US2006155384A1	13.07.2006
		CN1227039C	16.11.2005
		AU2002220955B	15.06.2006
		US7192445B2	20.03.2007
		US2007077346A1	05.04.2007
		JP2009195731A	03.09.2009
		CA2431211A	13.06.2002
		AT271887T	15.08.2004
		DE60104560T	03.03.2005
		WO03086495A1	23.10.2003
		US2004083006A1	29.04.2004
CN1658914A	24.08.2005	AU2003222551A1	27.10.2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/076706

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO2006029621A1	23.03.2006	EP1492579A1	05.01.2005
		BR0309068A	01.02.2005
		KR20040101420A	02.12.2004
		JP2005533532T	10.11.2005
		AU2003222551B	23.02.2006
		CN1313165C	02.05.2007
		RU2313370C2	27.12.2007
		US7410502B2	12.08.2008
		EP1492579B1	10.09.2008
		US2008269910A1	30.10.2008
		DE60323475E	23.10.2008
		CA2481488A	23.10.2003
		RU2004132836A	20.04.2005
		AT407709T	15.09.2008
		DK1492579T	19.01.2009
		ES2312765T	01.03.2009
		DE102004045410A1	30.03.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/076706

Continuation of: second sheet, A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L27/04 (2006.01) i

A61L27/56 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2010/076706

A. 主题的分类

见附加页

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: A61L27

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)) CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: 钽, Ta, 泡沫浸渍, 多孔, 颗粒, 植入, 浇注, 脱脂, 聚乙烯醇, PVA, 聚氨酯, PU, tantalum, foam immersion, foam impregnation, porous, particular, implant+, cast+, defat+, polyvinyl alcohol, polyurethane

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	EP2149414A1(NEDERLANDSE ORG TOEGEPAST 等) 03.2 月 2010 (03.02.2010) 全文	1-12
A	WO2008/078164A2 (CORTICALIS AS 等) 03.7 月 2008 (03.07.2008) 全文	1-12
A	CN1479635A (艾斯特勒科技公司) 03.3 月 2004 (03.03.2004) 全文	1-12
A	CN1658914A (艾斯特勒科技公司) 24.8 月 2005(24.08.2005) 全文	1-12
A	WO2006029621A1(GLATT GMBH 等) 23.3 月 2006 (23.03.2006) 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

22.11 月 2010 (22.11.2010)

国际检索报告邮寄日期

06.1 月 2011 (06.01.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

赵洁

电话号码: (86-10) 62084695

C(续). 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	刘朝红, 董寅生, 林萍华, 浦跃朴, 有机泡沫浸渍法制备多孔 β -TCP 支架及生物相容性研究, 《河北工业大学学报》, 第 32 卷, 第 6 期, 2003 年 12 月, 第 17-20 页	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/076706

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
EP2149414A1	03.02.2010	WO2010014009A2	04.02.2010
WO2008/078164A2	03.07.2008	WO2008078164A3	22.05.2009
		AU2007337794A1	03.07.2008
		KR20090108604A	15.10.2009
		CA2673379A1	03.07.2008
		EP2121053A2	25.11.2009
		INMUMNP200901350E	18.09.2009
		US2010016989A1	21.01.2010
		JP2010512902T	30.04.2010
CN1479635A	03.03.2004	WO0245764A1	13.06.2002
		US2002111694A1	15.08.2002
		AU2095502A	18.06.2002
		EP1339437A1	03.09.2003
		BR0115849A	14.10.2003
		JP2004515276T	27.05.2004
		EP1339437B1	28.07.2004
		DE60104560E	02.09.2004
		ES2223965T	01.03.2005
		US2006155384A1	13.07.2006
		CN1227039C	16.11.2005
		AU2002220955B	15.06.2006
		US7192445B2	20.03.2007
		US2007077346A1	05.04.2007
		JP2009195731A	03.09.2009
		CA2431211A	13.06.2002
		AT271887T	15.08.2004
		DE60104560T	03.03.2005
CN1658914A	24.08.2005	WO03086495A1	23.10.2003
		US2004083006A1	29.04.2004
		AU2003222551A1	27.10.2003
		EP1492579A1	05.01.2005
		BR0309068A	01.02.2005
		KR20040101420A	02.12.2004
		JP2005533532T	10.11.2005
		AU2003222551B	23.02.2006
		CN1313165C	02.05.2007
		RU2313370C2	27.12.2007
		US7410502B2	12.08.2008

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/076706

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
		EP1492579B1	10.09.2008
		US2008269910A1	30.10.2008
		DE60323475E	23.10.2008
		CA2481488A	23.10.2003
		RU2004132836A	20.04.2005
		AT407709T	15.09.2008
		DK1492579T	19.01.2009
		ES2312765T	01.03.2009
WO2006029621A1	23.03.2006	DE102004045410A1	30.03.2006

续：第 2 页，A. 主题的分类

A61L27/04 (2006.01) i

A61L27/56 (2006.01) i