

(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9月1日 (01.09.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/134626 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 1/08 (2006.01) A61L 27/04 (2006.01)
C22C 23/00 (2006.01) A61L 27/56 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/071982
- (22) 国际申请日: 2016年1月25日 (25.01.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510087314.4 2015年2月25日 (25.02.2015) CN
201510395799.3 2015年7月7日 (07.07.2015) CN
- (71) 申请人: 上海交通大学 (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。
- (72) 发明人: 袁广银 (YUAN, Guangyin); 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。 贾高智 (JIA, Gaozhi); 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。

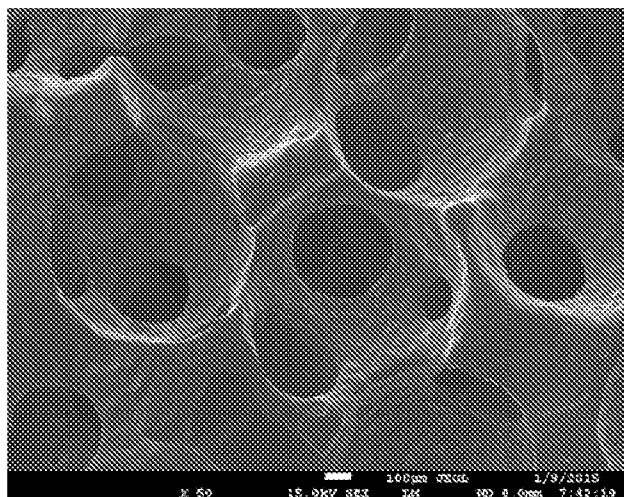
(74) 代理人: 上海汉声知识产权代理有限公司 (SHANGHAI HANGSOME INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中国上海市闵行区银都路3828弄56号307室, Shanghai 201108 (CN)。

(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)。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING THREE-DIMENSIONAL INTERCONNECTED POROUS MAGNESIUM-BASED MATERIAL AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种三维连通多孔镁基材料的制备方法及其用途



(57) Abstract: A method for preparing a three-dimensional interconnected porous magnesium-based material and a use thereof. The preparation method comprises: preparing a porous titanium preform or a porous iron preform; filling a magnesium-based molten metal into the porous titanium preform or the porous iron preform in a pressure-seepage flow manner to obtain a porous magnesium-based material precursor; and pickling the porous magnesium-based material precursor with a hydrofluoric acid solution to obtain a porous magnesium-based alloy.

(57) 摘要: 一种三维连通多孔镁基材料的制备方法及其用途。所述制备方法包括: 制备多孔钛预制体或多孔铁预制体; 将镁基金属熔液以压力渗流的方式充入所述多孔钛预制体或多孔铁预制体中, 得到多孔镁基材料前驱体; 用氢氟酸溶液对所述多孔镁基材料前驱体进行酸洗, 得到多孔镁基合金。

图 1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种三维连通多孔镁基材料的制备方法及其用途

技术领域

本发明属于材料制备技术领域，涉及到三维开孔多孔材料设计方法，涉及一种三维连通多孔镁基材料的制备方法及其用途。

背景技术

在生物医用金属植入材料中，镁及镁合金凭借其具有的良好力学性能、生物相容性和可体内降解的特性，引起了世界范围内的广泛关注和研究，成为了新一代骨内植物、血管支架、齿科及整形植入体的理想材料，被誉为“革命性的金属生物材料”。而具有三维贯通网络结构的多孔镁基生物材料，在植入部位不仅起到组织填充的作用，同时自身的孔隙结构还可以促进血管及周围组织的长入，使植入体不发生松动和脱落，并且还具有体液运输的特征，在完成对植入部位的修复或整形的过程中被逐渐降解吸收，达到自体修复的效果。此外，通过对多孔材料孔隙特征的控制可以调整植入体的力学强度和弹性模量，使其与自体组织性能匹配。

目前，多数研究人员采用粉末烧结的方式制备多孔镁及镁合金，为了提高孔隙率和连通性，往往会在金属粉末中加入造孔剂，例如 NH_4HCO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 NaCl 和甲基纤维素等。在粉末烧结过程中由于这些造孔剂本身的颗粒形貌并不均匀，烧结过程中颗粒之间并不能建立有效的融合接触点，因此这些方法不能保证孔型的均匀性和孔隙结构的连通性能；此外，在造孔剂的去除过程中，也会发生造孔剂的残留和造孔剂对镁基体金属的腐蚀。。因此，需要一种针对多孔镁及镁合金的新型制备方法，彻底解决目前在多孔镁及镁合金制备中存在的问题，实现孔隙分布均匀，力学性能、孔型及孔径尺寸可控，连通性能优异，特别地，制备过程对多孔镁基体无任何不利影响。

发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术存在的缺陷，提供一种三维连通多孔镁基材料的制备方法及其用途。该多孔镁及镁合金材料为可降解开孔多孔镁或可降解开孔多孔镁合金。

第一方面，本发明提供了一种三维连通多孔镁基材料的制备方法，其包括：

制备多孔钛预制体或多孔铁预制体的步骤；

将镁基金属熔液以压力渗流的方式充入所述多孔钛预聚体或多孔铁预聚体中，得到多孔镁基材料前驱体的步骤；

将所述多孔镁基材料前驱体用氢氟酸溶液进行酸洗，得到多孔镁基合金的步骤。

作为优选方案，所述多孔钛预制体与多孔铁预制体的制备方法为冷压固结成型、热等静压烧结、微波烧结或放电等离子烧结等一切可以粘结金属颗粒的制备工艺。

作为优选方案，所述制备多孔钛预制体或多孔铁预制体的放电等离子烧结方法具体包括如下操作：

在 5~50MPa 的压力下，将钛颗粒或铁颗粒以 10~100℃/min 的升温速率加热至 600~1000℃，保温保压进行烧结，得到多孔钛预制体或多孔铁预制体。

作为优选方案，所述钛颗粒或铁颗粒的粒径范围为 10~10000μm，颗粒尺寸可单一使用或不同尺寸混合使用。。

作为优选方案，所述压力渗流的操作具体为将镁基金属熔液在 0.1~10MPa 下，于 650~750℃浇铸到多孔钛预制体或多孔铁预制体中，使镁基金属熔液充满多孔钛预制体或多孔铁预制体中的间隙。

作为优选方案，所述用氢氟酸进行酸洗的步骤的具体操作为：

将所述多孔镁基材料前驱体浸泡在氢氟酸溶液中，进行酸洗后，用超声清洗缓冲液进行超声清洗，重复酸洗-超声清洗的操作至少 3 次。

作为优选方案，所述镁基金属包括按重量百分数计的如下元素：镁 70~100wt.%、锌 0~30wt.%、钎 0~5wt.%、钇 0~10wt.%、钆 0~10wt.%、锆 0~1wt.%、钙 0~2wt.%、铝 0~9wt.%、锰 0~1wt.%、砷 0~2wt.%。

第二方面，本发明提供了一种由前述的方法制备的多孔镁基材料，所述多孔镁基材料内含有若干相互通过连通孔连通的空腔。

作为优选方案，所述多孔镁基材料的孔隙率为 60~95%，压缩强度为 1~30MPa，弹性模量为 0.05~1.5GPa，连通孔尺寸范围为 2~5000μm。

第三方面，本发明还提供了一种前述的多孔镁基材料在骨组织工程支架或其他需要消音、吸音、降噪、减震、隔热、过滤、防冲撞等特性的镁合金多孔结构的工程构件中的用途。

与现有技术相比，本发明具有如下的有益效果：

(1) 本发明制备工艺简单，操作方便，无污染，按该方法制得的开孔多孔结构孔隙贯通分布均匀，孔型及尺寸可控，且孔隙率高，无闭孔和造孔剂残留现象。

(2) 本发明可以通过选取不同尺寸的钛或铁颗粒（颗粒形状可以为球形、椭球形、长方体、正方体及其他任意形状），采用放电等离子体烧结工艺、微波烧结工艺、热等静压烧结工艺或者冷压固结成型工艺等一切可以粘结金属颗粒的制备工艺，通过调整烧结温度、压力和时间等工艺参数来控制金属颗粒之间的粘结过程，实现球径和连通性可控的开孔多孔钛或铁颗粒的预制体，通过加压渗流的方式间接实现对开孔多孔镁及镁合金孔隙特征的控制。

(3) 本发明采用氢氟酸溶液作为预制体的去除腐蚀液，氢氟酸与镁可以通过化学反应在镁基体表面形成一层致密的氟化镁膜层，该膜层可阻隔氢氟酸对镁的进一步腐蚀，同时与钛或铁颗粒的预制体发生化学腐蚀反应，起到快速去除预制体的同时很好地保护开孔多孔镁及镁合金基体结构的完整性与纯净性。

机理说明如下： $\text{Mg}+2\text{HF}=\text{MgF}_2+\text{H}_2$ ， MgF_2 是一种致密的膜紧密和镁基体以化学键形式结合，形成与镁材料表面阻止基体镁不再被腐蚀。镁合金氟化处理是目前镁合金防腐处理的一种重要预处理工艺，道理就在此。而钛或铁与 HF 反应： $\text{Ti}+6\text{HF}\rightarrow\text{H}_2\text{TiF}_6+2\text{H}_2$ ； $2\text{Fe}+12\text{HF}\rightarrow 2\text{H}_3\text{FeF}_6+3\text{H}_2$ ， H_2TiF_6 以及 H_3FeF_6 均可溶于氢氟酸中，因此纯钛或纯铁很容易被氢氟酸腐蚀掉。

(4) 本发明用于组织工程支架领域的开孔多孔材质生物相容性优良，多孔结构的力学性能与生物组织相匹配，并且开孔结构有利于缺损组织与周围组织的营养交换，同时可以促进血管的长入以及周围组织的生长。

附图说明

通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述，本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显：

图 1 为本发明所制备的可降解三维多孔镁基生物材料的 SEM 图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明，但不以任何形式限制本发明。应当指出的是，对本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

实施例 1

本实施例涉及一种用于组织工程领域的可降解三维开孔多孔镁合金，孔型为球形，孔径为 400-600 μm ，单个孔腔内壁所含连通孔数量为 5~7 个，连通孔孔径为 150~250 μm ，孔隙率为 75%。其结构如图 1 所示，从实物图中可见球形的孔型以及均匀分布在孔壁上的连通孔。

本实施例涉及前述的用于组织工程的可降解三维开孔多孔镁及镁合金制备方法，所述方法包括如下步骤：

步骤 1，将尺寸为 400~600 μm 球形钛颗粒进行放电等离子烧结，烧结温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，压力为 5MPa，保温保压 3min 后自然冷却得到开孔多孔钛球预制体；

步骤 2，将 Mg-5wt.%Zn-1wt.%Mn 合金熔液在 720 $^{\circ}\text{C}$ ，压力 3MPa 下通过渗流铸造方式充入开孔多孔钛球预制体间隙，空冷至室温后得到预制体与镁合金的复合块体；

步骤 3，在摇床上将复合体浸泡在质量分数为 40wt% 的氢氟酸溶液中酸洗 6h，用无水乙醇作为超声清洗缓冲液，清洗时间 5min，酸洗次数为 6 次，得到三维开孔多孔镁合金，其压缩强度为 2.3MPa，弹性模量为 0.15GPa。

实施例 2

本实施例涉及一种用于骨组织工程支架的可降解开孔多孔镁合金，孔型为球形，孔径为 400~600 μm ，单个孔腔内壁所含连通孔数量为 4~6 个，连通孔孔径为 250~350 μm ，孔隙率为 85%。

本实施例涉及前述的用于组织工程支架的可降解开孔多孔镁及镁合金制备方法，所述方法包括如下步骤：

步骤 1，将尺寸为 400~600 μm 球形铁颗粒进行放电等离子烧结，烧结温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，压力为 10MPa，保温保压 3min 后自然冷却得到开孔多孔铁球预制体；

步骤 2，将 Mg-3wt.%Nd-0.2wt.%Zn-0.5wt.%Zr-0.5wt.%Ca 合金在 720 $^{\circ}\text{C}$ ，压力 6MPa 下通过渗流铸造方式充入开孔多孔铁球预制体间隙，空冷至室温后得到预制体与镁合金的复合块体；

步骤 3，在摇床上将复合体浸泡在质量分数为 40wt% 的氢氟酸溶液中酸洗 8h，用无水乙醇作为超声清洗缓冲液，清洗时间 6min，酸洗次数为 7 次，得到三维开孔多孔镁合金，其压缩强度为 1.6MPa，弹性模量为 0.10GPa。

实施例 3

本实施例涉及一种用于组织工程支架的可降解开孔多孔镁合金，孔型为球形，孔径 $800\sim 1000\mu\text{m}$ ，单个孔腔内壁所含连通孔数量为 $4\sim 10$ 个，连通孔孔径为 $350\sim 500\mu\text{m}$ ，孔隙率为90%。

本实施例涉及前述的用于组织工程支架的可降解三维开孔多孔纯镁制备方法，所述方法包括如下步骤：

步骤1，将尺寸为 $600\sim 800\mu\text{m}$ 球形钛颗粒进行热等静压烧结，烧结温度为 1000°C ，升温速率为 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，压力为 50MPa ，保温保压 5min 后自然冷却得到开孔多孔铁球预制体；

步骤2，将纯镁熔液在 720°C ，压力 0.1MPa 下通过渗流铸造方式充入开孔多孔铁球预制体间隙，空冷至室温后得到预制体与纯镁的复合块体；

步骤3，在摇床上将复合体浸泡在质量分数为40wt%的氢氟酸溶液中酸洗5h，用无水乙醇作为超声清洗缓冲液，清洗时间 5min ，酸洗次数为5次，得到三维开孔多孔镁，其压缩强度为 1MPa ，弹性模量为 0.05GPa 。

实施例4

本实施例涉及一种用于组织工程支架的可降解开孔多孔镁合金，孔型为球形，孔径为 $100\sim 400\mu\text{m}$ ，单个孔腔内壁所含连通孔数量为 $4\sim 5$ 个，连通孔为 $50\sim 150\mu\text{m}$ ，孔隙率为60%。

本实施例涉及前述的用于组织工程支架的可降解三维开孔多孔镁合金制备方法，所述方法包括如下步骤：

步骤1，将尺寸为 $100\sim 400\mu\text{m}$ 球形铁颗粒进行放电等离子烧结，烧结温度为 600°C ，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，压力为 25MPa ，保温保压 1min 后自然冷却得到开孔多孔铁球预制体；

步骤2，将 $\text{Mg-0.4wt.\%As}$ 合金熔液在 720°C ，压力 10MPa 下通过渗流铸造方式充入开孔多孔铁球预制体间隙，空冷至室温后得到预制体与镁合金的复合块体；

步骤3，在摇床上将复合体浸泡在质量分数为40wt%的氢氟酸溶液中酸洗24h，用无水乙醇作为超声清洗缓冲液，清洗时间 15min ，酸洗次数为10次，得到三维开孔多孔镁合金，其压缩强度为 12MPa ，弹性模量为 1.5GPa 。

以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是，本发明并不局限于上述特定实施方式，本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改，这并不影响本发明的实质内容。

权 利 要 求 书

1、一种三维连通多孔镁基材料的制备方法，其特征在于，包括：

制备多孔钛预制体或多孔铁预制体的步骤；

将镁基金属熔液以压力渗流的方式充入所述多孔钛预制体或多孔铁预制体中，得到多孔镁基材料前驱体的步骤；

将所述多孔镁基材料前驱体用氢氟酸溶液进行酸洗，得到多孔镁基合金的步骤。

2、如权利要求1所述的多孔镁基材料的制备方法，其特征在于，所述多孔钛预制体与多孔铁预制体的制备方法为冷压固结成型、热等静压烧结、微波烧结或放电等离子烧结。

3、如权利要求2所述的多孔镁基材料的制备方法，其特征在于，所述制备多孔钛预制体或多孔铁预制体的放电等离子烧结方法具体包括如下操作：

在5~50MPa的压力下，将钛颗粒或铁颗粒以10~100℃/min的升温速率加热至600~1000℃，保温保压进行烧结，得到多孔钛预制体或多孔铁预制体。

4、如权利要求3所述的多孔镁基材料的制备方法，其特征在于，所述钛颗粒或铁颗粒的粒径范围为10~10000μm，颗粒尺寸可单一使用或不同尺寸混合使用。

5、如权利要求1所述的多孔镁基材料的制备方法，其特征在于，所述压力渗流的操作具体为将镁基金属熔液在0.1~10MPa下，于650~750℃浇铸到多孔钛预制体或多孔铁预制体中，使镁基金属熔液充满多孔钛预制体或多孔铁预制体中的间隙。

6、如权利要求1所述的多孔镁基材料的制备方法，其特征在于，所述用氢氟酸进行酸洗的步骤的具体操作为：

将所述多孔镁基材料前驱体浸泡在氢氟酸溶液中，进行酸洗后，用超声清洗缓冲液进行超声清洗，重复酸洗-超声清洗的操作至少3次。

7、如权利要求1所述的多孔镁基材料的制备方法，其特征在于，所述镁基金属包括按重量百分数计的如下元素：镁70~100wt.%、锌0~30wt.%、钕0~5wt.%、钇0~10wt.%、钆0~10wt.%、锆0~1wt.%、钙0~2wt.%、铝0~9wt.%、锰0~1wt.%、砷0~2wt.%。

8、一种由权利要求1的方法制备的多孔镁基材料，其特征在于，所述多孔镁

基材料内含有若干相互通过连通孔连通的空腔。

9、如权利要求 8 所述的多孔镁基材料，其特征在于，所述多孔镁基材料的连通孔尺寸范围为 2~5000 μm ，多孔镁基材料的孔隙率为 60~95%，压缩强度为 1~30MPa，弹性模量为 0.05~1.5GPa。

10、一种如权利要求 1 或 8 所述的多孔镁基材料在骨组织工程支架或其他需要消音、吸音、降噪、减震、隔热、过滤、防冲撞的镁合金多孔结构的工程构件中的用途。

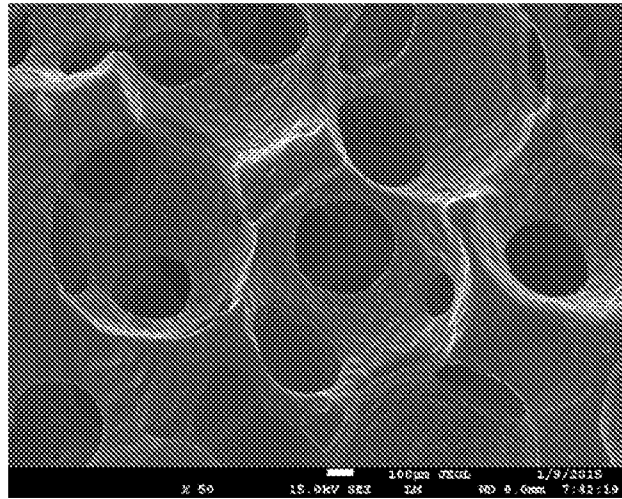


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/071982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/08 (2006.01) i; C22C 23/00 (2006.01) i; A61L 27/04 (2006.01) i; A61L 27/56 (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)

C22C; A61L

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; DWPI; EPODOC; CNKI: porous, Mg, magnesium, Ti, titanium, Fe, iron, HF, hydrofluoric, sinter+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104689368 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 10 June 2015 (10.06.2015) claims 1-5	1-10
Y	CN 104232972 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 24 December 2014 (24.12.2014) description, paragraphs [0004] to [0015]	1-10
Y	CN 103589888 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 19 February 2014 (19.02.2014) description, embodiments 1 and 2	1-10
A	CN 104294076 A (BEIJING AERONAUTICS & ASTRONAUTICS UNIVERSITY) 21 January 2015 (21.01.2015) the whole document	1-10
A	CN 103834826 A (SHENYANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 June 2014 (04.06.2014) the whole document	1-10
A	EP 2149414 A1 (TNO) 03 February 2010 (03.02.2010) the whole document	1-10

☐ 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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“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	“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 06 April 2016	Date of mailing of the international search report 29 April 2016
Name and mailing address of the ISA 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 LV, Zhe Telephone No. (86-10) 62085021

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/071982

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104689368 A	10 June 2015	CN 105039771 A	11 November 2015
CN 104232972 A	24 December 2014	None	
CN 103589888 A	19 February 2014	CN 103589888 B	15 April 2015
CN 104294076 A	21 January 2015	None	
CN 103834826 A	04 June 2014	None	
EP 2149414 A1	03 February 2010	WO 2010014009 A2	04 February 2010
		WO 2010014009 A3	23 September 2010

A. 主题的分类 C22C 1/08(2006.01)i; C22C 23/00(2006.01)i; A61L 27/04(2006.01)i; A61L 27/56(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) C22C; A61L 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;DWPI;EPODOC;CNKI: 多孔, 镁, 钛, 铁, 氢氟酸, 烧结, porous, Mg, magnesium, Ti, titanium, Fe, iron, HF, hydrofluoric, sinter+		
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 104689368 A (上海交通大学) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 权利要求1-5	1-10
Y	CN 104232972 A (上海交通大学) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 说明书[0004]-[0015]段	1-10
Y	CN 103589888 A (上海交通大学) 2014年 2月 19日 (2014 - 02 - 19) 说明书实施例1-2	1-10
A	CN 104294076 A (北京航空航天大学) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 全文	1-10
A	CN 103834826 A (沈阳工业大学) 2014年 6月 4日 (2014 - 06 - 04) 全文	1-10
A	EP 2149414 A1 (TNO) 2010年 2月 3日 (2010 - 02 - 03) 全文	1-10
☐ 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 4月 6日		国际检索报告邮寄日期 2016年 4月 29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 吕哲 电话号码 (86-10)62085021

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/071982

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	104689368	A	2015年 6月 10日	CN	105039771	A	2015年 11月 11日
CN	104232972	A	2014年 12月 24日	无			
CN	103589888	A	2014年 2月 19日	CN	103589888	B	2015年 4月 15日
CN	104294076	A	2015年 1月 21日	无			
CN	103834826	A	2014年 6月 4日	无			
EP	2149414	A1	2010年 2月 3日	WO	2010014009	A2	2010年 2月 4日
				WO	2010014009	A3	2010年 9月 23日