

(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) 公布日

国际公布号
W O 2017/118101 A 1

2017 年 7 月 13 日 (13.07.2017) W I P O I P C T

- (51) 国际分类号 : C2SD 9/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN20 16/099674
- (22) 国际申请日 : 2016 年 9 月 22 日 (22.09.2016)
- (25) 申报语言 : 中文 (74) 代理人 : 郑州联科专利事务所 (普通合伙) (ZHENGZHOU LIANKE PATENT AGENCY(COM-MON PARTNERSHIP)); 中国河南省郑州郑东新区黄河南路宏图街西 100 米璞居大厦 5 楼 ,Henan 450046 (CN)。
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 : 2016 10001969.X 2016 年 1 月 5 日 (05.01.2016) CN
- (71) 申请人 : 郑州大学 (ZHENGZHOU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国河南省郑州高新区科学大道 100 号 ,Henan 450001 (CN)。
- (72) 发明人 : 关绍康 (GUAN, Shaokang); 中国河南省郑州高新区科学大道 100 号 ,Henan 450001 (CN)。梅迪 (MEI, Di); 中国河南省郑州高新区科学大道 100 号 ,Henan 450001 (CN)。冯雅珊 (FENG, Yashan); 中国河南省郑州高新区科学大道 100 号 ,Henan 450001 (CN)。朱世杰 (ZHU, Shijie); 中国河南省郑州高新区科学大道 100 号 ,Henan 450001 (CN)。王俊 (WANG, Jim); 中国河南省郑州高新区科学大道 100 号 ,Henan 450001 (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, KW, 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。

[见续页]

(54) Title: COATING FOR IMPROVING CORROSION RESISTANCE AND BIOCOMPATIBILITY OF MEDICAL MAGNESIUM AND MAGNESIUM ALLOY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称 : 一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层及其制备方法

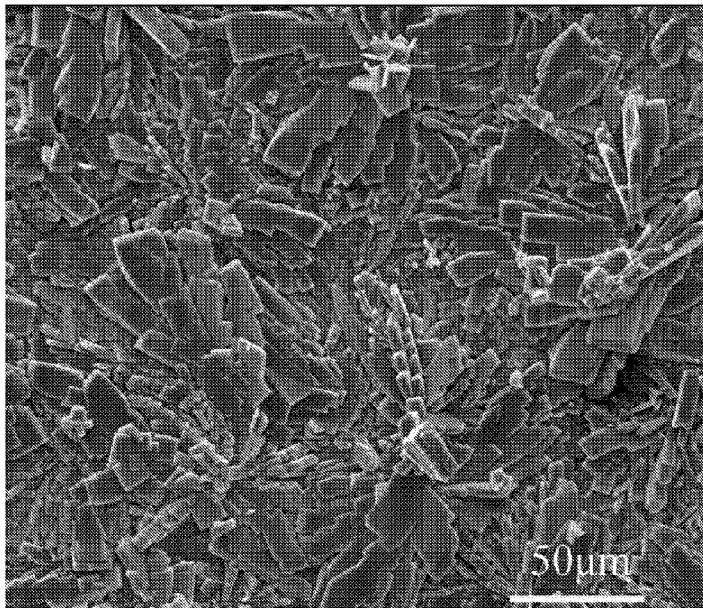


图 1

(57) Abstract: Provided are a coating capable of improving the surface corrosion resistance and biocompatibility of medical magnesium and magnesium alloys and a preparation method therefor. In the present invention, an electrolyte is composed of an aqueous solution containing a Zn^{2+} salt, a Ca^{2+} salt, a $H_2PO_4^-$ salt and $NaNO_3$. A zinc-calcium-phosphate-containing coating with good coverage is prepared on the surfaces of magnesium and a magnesium alloy with the electrolyte through an electrochemical deposition method. The coating of the present invention falls within non-stoichiometric $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ coatings, and is mainly applied to medical magnesium and magnesium alloys, especially for the surface treatment of a magnesium alloy for bone implant materials. The significant advantages thereof are that degradation can be achieved while the corrosion resistance of a magnesium matrix is improved, and the presence of the coating does not change the degradability of the matrix. At the same time, Zn^{2+} can be released during the degradation of the coating, the differentiation of osteoblasts can be promoted, and the activity of osteoclasts can be inhibited, such that the biocompatibility of the matrix is also improved. Thus, the coating has good application prospect in

magnesium alloy bone implant medical instruments.

(57) 摘要 :

[见续页]



WO 2017/118101 A1



(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))。

本发明提供了一种能够提高医用镁及镁合金表面耐蚀性和生物相容性的涂层及其制备方法。本发明以含 Zn^{2+} 盐、 Ca^{2+} 盐、 $H_2PO_4^-$ 盐及 $NaNO_3$ 的水溶液组成电解液。利用此电解液, 通过电化学沉积法在镁及镁合金表面制备出一种覆盖良好的含锌钙磷盐涂层。本发明所述的涂层属于非化学计量的 $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 涂层, 主要应用于医用镁及镁合金, 特别是骨植入材料用镁合金的表面处理, 其突出优势在于改善镁基体耐蚀性的同时能够实现降解, 涂层的存在并不会改变基体的可降解性。同时, 在涂层降解过程中会释放 Zn^{2+} , 能够促进成骨细胞的分化并抑制破骨细胞的活性, 使得基体的生物相容性也得到了提升。因此, 此涂层应用于镁合金骨植入医疗器械的前景良好。

一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物医用镁合金表面处理技术领域，具体涉及一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 镁合金由于具有生物可降解性和与人骨类似的弹性模量，因此被认为是一种极具潜力的可降解医用骨植入材料。

[0003] 但是，镁及镁合金在人体生理环境中腐蚀速度过快，不能很好地满足植入需求，且过快的腐蚀会导致 Mg^{2+} 的大量聚集，对周围细胞有一定的毒害作用。因此改善其腐蚀速率过高的问题是医用镁合金研究的热点。

[0004] 表面改性技术是针对镁合金降解过快问题的一种解决办法，除此之外，表面改性技术还能够一定程度上改善镁合金的生物相容性。常用的表面改性方法有微弧氧化法、溶胶凝胶法、化学转化法、等离子喷涂法和电化学沉积法等。其中电化学沉积法由于能够在较复杂的结构上制备涂层，因而受到了较为广泛的关注。

[0005] 使用电化学沉积法制备钙磷盐涂层是前期镁合金表面改性的研究热点，这是因为钙磷盐与人骨成分类似，能够诱导新骨的再生。但是由于复杂的人体环境，单纯依靠钙磷盐的诱导很难达到很好的效果，因此离子掺杂的钙磷盐涂层就被开发了出来，目前应用较多的是氟掺杂钙磷盐涂层、锶掺杂钙磷盐涂层等锌元素能增强骨中成骨细胞的吸附和碱性磷酸酶活性，还能抑制体外破骨细胞的分化及活性，对骨折的愈合极为有利。

[0006] 本发明中所提及的 $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 晶体已有被用作钢铁防腐蚀剂的先例，但将其用于医用镁合金表面处理的实例较少。现已有部分关于采用磷化处理的方式在钛、铁等基体上制备 $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 涂层的研究，但磷化处理得到的涂层属于化学计量比涂层，降解性较差，由于镁及镁合金主要用作可降解植入材料，因此涂层也应能够降解，故常规的磷化方式并不适用。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层及其制备方法。

[0008] 为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法，其制备过程包括以下步骤：

(1) 以纯镁或镁合金作为基体材料，用砂纸打磨、清洗干净，备用；

(2) 配制电解液，所述电解液由含 Zn^{2+} 盐、 Ca^{2+} 盐、 H_2PO_4 盐及 $NaNO_3$ 的水溶液组成：电解液中 Zn^{2+} 浓度为 $0.8\sim 8\text{mmol/L}$ ， Ca^{2+} 浓度为 $30\sim 50\text{mmol/L}$ ， H_2PO_4 浓度为 $15\sim 35\text{mmol/L}$ ， $NaNO_3$ 浓度为 $0\sim 0.5\text{mol/L}$ ；

(3) 以经步骤 (1) 处理好的纯镁或镁合金基体材料为阴极，石墨片为阳极，待电解液加热至 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 恒温时，将阴极与阳极同时完全浸入步骤 (2) 的电解液中，阳极与阴极之间距离为 $3\sim 5\text{cm}$ ；

(4) 使用电化学沉积方法进行涂层制备，沉积时间为 $20\sim 60\text{min}$ 。

[0009] 进一步地，步骤 (2) 中，含 Zn^{2+} 盐为 $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 、 $Zn(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 中的一种或其组合。

[0010] 步骤 (2) 中，含 Ca^{2+} 盐为无水 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ 中的一种或其组合。

[0011] 步骤 (2) 中，含 H_2PO_4 盐为 $NH_4H_2PO_4$ 、 NaH_2PO_4 中的一种或其组合。

[0012] 步骤 (4) 中，电化学沉积方法指恒电位阴极沉积法、恒电流沉积法、单向脉冲电沉积法或双向脉冲电沉积法中一种或多种联用。但关于电化学沉积模式的设置方法及参数选择范围等均属于该领域基本常识，不在本专利权利要求范围内。

[0013] 所述镁合金为 Mg-Zn 系或 Mg-Al 系合金。

[0014] 上述的制备方法制得的提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层。

[0015] 本发明中所述的涂层，由于锌元素的存在，使得涂层形貌发生巨大改变。使用电沉积方法制备的不含锌钙磷盐涂层一般呈现针状或片状，此类涂层晶体与基体接触面积小，导致结合强度低。本发明中的含锌钙磷盐涂层晶体属于单斜晶体，呈现块状，排列紧密，与基体接触面积大，结合强度较高。

[0016] 本发明中所述的涂层晶体在试样表面排列紧密，电化学测试表明带涂层试样的自腐蚀电位得到提高，自腐蚀电流密度得到降低。镁合金的耐蚀性得到了提高。

[0017] 本发明中所述的涂层 (Ca+Zn) /P 摩尔比呈现非化学计量现象。非化学计量涂层能够随着在生理环境中时间的延长而逐渐降解，不会影响镁合金作为可降解骨植入材料的降解性质，且在降解过程中涂层会逐渐释放 Zn^{2+} ， Zn^{2+} 能对骨折愈合起到持续的有利作用。相比于磷化处理方法制备的涂层，本发明中的涂层具有更好的降解性和生物相容性。

附图说明

[0018] 图 1 为实施例 1 中涂层的 SEM 形貌图；
图 2 为实施例 1 中涂层的 EDS 图；
图 3 为实施例 1 中带涂层试样的 XRD 图；
图 4 为实施例 1 中制备涂层前后试样的极化曲线图。

具体实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明做进一步的解释说明，但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0020] 实施例 1

一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法，包括以下步骤：

(1) 基底材料的预处理：将待处理的 Mg-Zn-Ca 合金切割为 25mmX 10mmX4mm 的矩形块，以其为基底材料，用 100#、200#、400#、600# 和 800# 金相砂纸依次对其表面进行机械打磨，在体积比为 1 :1 无水乙醇/丙酮混合溶液中进行超声（频率 40kHz）清洗 10min 以除去表面污渍，取出后自然风干；

(2) 配置电解液：将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 NaNO_3 溶于水制得电解液，且电解液中各组分浓度为： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 40mmol/L、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2mmol/L、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 28mmol/L、 NaNO_3 0.1mol/L；

(3) 以经步骤 (1) 处理好的镁合金基底材料为阴极，石墨片作为阳极，待电解液加热至 80℃ 恒温时，将阴极与阳极同时完全浸入步骤 (2) 的电解液中，二者放置位置相互平行且间距为 5cm；

(4) 使用双向脉冲电沉积法进行电沉积，脉冲频率 10Hz，正向峰值电流 10mA/cm²，占空比 10%，反向峰值电流 20mA/cm²，占空比 4%，沉积时间 40min；

(5) 沉积结束后取出试样，去离子水冲洗后在空气中干燥即可获得一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层。

[0021] 电沉积后的涂层的 SEM 形貌图如图 1 所示，可以看出，涂层晶体在试样表面紧密排列，晶体呈现块状。图 2 为此涂层的 EDS 图，可以发现涂层中不存在 Mg 元素，说明涂层很好地覆盖了基底材料，且此涂层具备一定的厚度；涂层中含 Zn、Ca、P 等元素，其中 Zn、Ca 比约 2:1，(Zn+Ca)/P 摩尔比为 1.28。涂层试样的 XRD 图谱如图 3 所示，说明采用此工艺沉积得到的涂层主要成分为 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，结合 EDS 中的结果可以发现，EDS 中的 (Zn+Ca)/P 摩尔比为 1.28 明显小于化学式所显示的比例 1.5，说明涂层属于非化学计量比涂层。

[0022] 在 Kokubo' s 模拟体液 (SBF) 中测试涂层试样的腐蚀性能 (参照 GB/T 24916-2009 标准进行), 结果如图 4, 结果表明腐蚀电位提高了 70mV, 腐蚀电流密度提高了两个数量级, 说明涂层能够有效减缓基体的腐蚀速率。

[0023] 实施例 2

一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 基底材料的预处理: 将待处理的 Mg-Zn-Y-Nd 合金切割为 25mm X 10mm X 4mm 的矩形块, 以其为基底材料, 用 100#、200#、400#、600# 和 800# 金相砂纸依次对其表面进行机械打磨, 在体积比为 1 :1 无水乙醇/丙酮混合溶液中进行超声 (频率 40kHz) 清洗 10min 以除去表面污渍, 取出后自然风干;

(2) 配置电解液: 将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 和 NaNO_3 溶于水制得电解液, 且电解液中各组分浓度为: 无水 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 30mmol/L、 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.8mmol/L、 NaH_2PO_4 15mmol/L、 NaNO_3 0.1mol/L;

(3) 以经步骤 (1) 处理好的镁合金基底材料为阴极, 石墨片作为阳极, 待电解液加热至 90°C 恒温时, 将阴极与阳极同时完全浸入步骤 (2) 的电解液中, 二者放置位置相互平行且间距为 3cm;

(4) 使用单向脉冲电沉积法电沉积, 脉冲频率 10Hz, 峰值电流 10mA/cm², 占空比 10%, 沉积时间 30min;

(5) 沉积结束后取出试样, 去离子水冲洗后在空气中干燥即可获得一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层。

[0024] 实施例 3

一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 基底材料的预处理: 将待处理的 AZ31 合金切割为 25mm X 10mm X 4mm 的矩形块, 以其为基底材料, 用 100#、200#、400#、600# 和 800# 金相砂纸依次对其表面进行机械打磨, 在体积比为 1 :1 无水乙醇/丙酮混合溶液中进行超声 (频率 40kHz) 清洗 10min 以除去表面污渍, 取出后自然风干;

(2) 配置电解液: 将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 和 NaNO_3 溶于水制得电解液, 且电解液中各组分浓度为: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 50mmol/L、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8mmol/L、 NaH_2PO_4 27mmol/L、 NaNO_3 0.5mol/L。

[0025] (3) 以经步骤 (1) 处理好的镁合金基底材料为阴极, 石墨片作为阳极, 待电解液加热至 75°C 恒温时, 将阴极与阳极同时完全浸入步骤 (2) 的电解液中, 二者放置位置相互

平行且间距为 4cm;

(4) 使用恒电流电沉积法电沉积，电流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，沉积时间 60min;

(5) 沉积结束后取出试样，去离子水冲洗后在空气中干燥即可获得一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层。

[0026] 实施例 4

一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法，包括以下步骤：

(1) 基底材料的预处理：将待处理的高纯镁切割为 $25\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的矩形块，以其为基底材料，用 100#、200#、400#、600# 和 800# 金相砂纸依次对其表面进行机械打磨，在体积比为 1 : 1 无水乙醇/丙酮混合溶液中进行超声（频率 40kHz）清洗 10min 以除去表面污渍，取出后自然风干；

(2) 配置电解液：将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶于水制得电解液，且电解液中各组分浓度为： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 34mmol/L、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1mmol/L、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 35mmol/L;

(3) 以经步骤 (1) 处理好的镁合金基底材料为阴极，石墨片作为阳极，待电解液加热至 60°C 恒温时，将阴极与阳极同时完全浸入步骤 (2) 的电解液中，二者放置位置相互平行且间距为 4.5cm;

(4) 使用恒电位阴极电沉积法进行电沉积，电压为 -3V，沉积时间 45min;

(5) 沉积结束后取出试样，去离子水冲洗后在空气中干燥即可获得一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层。

1. 一种提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法，其特征在于，涂层的制备包括以下步骤：

(1) 以纯镁或镁合金作为基体材料，用砂纸打磨、清洗干净，备用；

(2) 配制电解液，所述电解液由含 Zn^{2+} 盐、 Ca^{2+} 盐、 H_2PO_4 盐及 $NaNO_3$ 的水溶液组成：电解液中 Zn^{2+} 浓度为 $0.8\sim 8\text{mmol/L}$ ， Ca^{2+} 浓度为 $30\sim 50\text{mmol/L}$ ， H_2PO_4 浓度为 $15\sim 35\text{mmol/L}$ ， $NaNO_3$ 浓度为 $0\sim 0.5\text{mol/L}$ ；

(3) 以经步骤 (1) 处理好的纯镁或镁合金基体材料为阴极，石墨片为阳极，待电解液加热至 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 恒温时，将阴极与阳极同时完全浸入步骤 (2) 的电解液中，阳极与阴极之间距离为 $3\sim 5\text{cm}$ ；

(4) 使用电化学沉积方法进行涂层制备，沉积时间为 $20\sim 60\text{min}$ 。

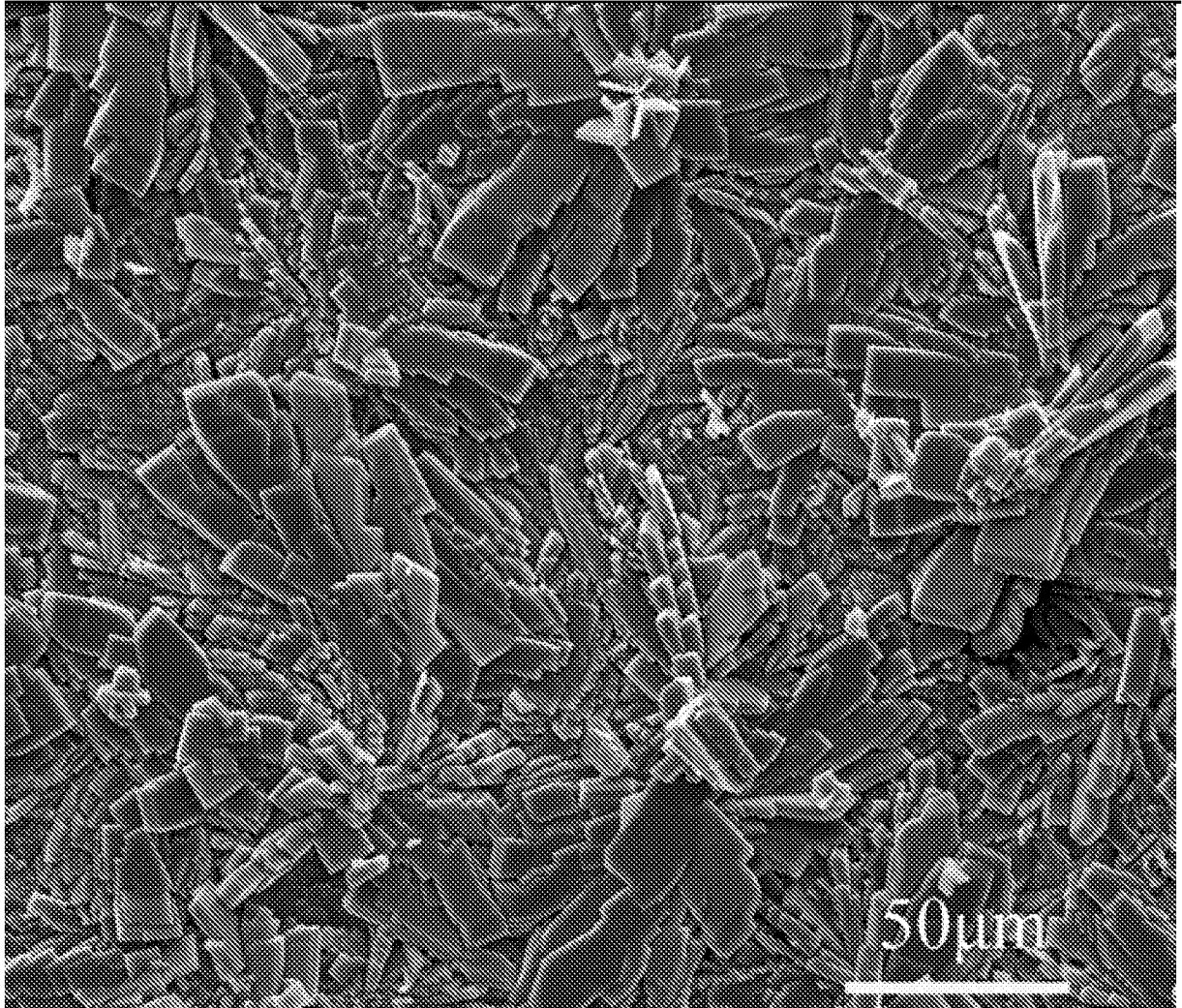
2. 如权利要求 1 所述的提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法，其特征在于：步骤 (2) 中，含 Zn^{2+} 盐为 $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 、 $Zn(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 中的一种或其组合。

3. 如权利要求 1 所述的提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法，其特征在于：步骤 (2) 中，含 Ca^{2+} 盐为无水 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ 中的一种或其组合。

4. 如权利要求 1 所述的提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法，其特征在于：步骤 (2) 中，含 H_2PO_4 盐为 $NH_4H_2PO_4$ 、 NaH_2PO_4 中的一种或其组合。

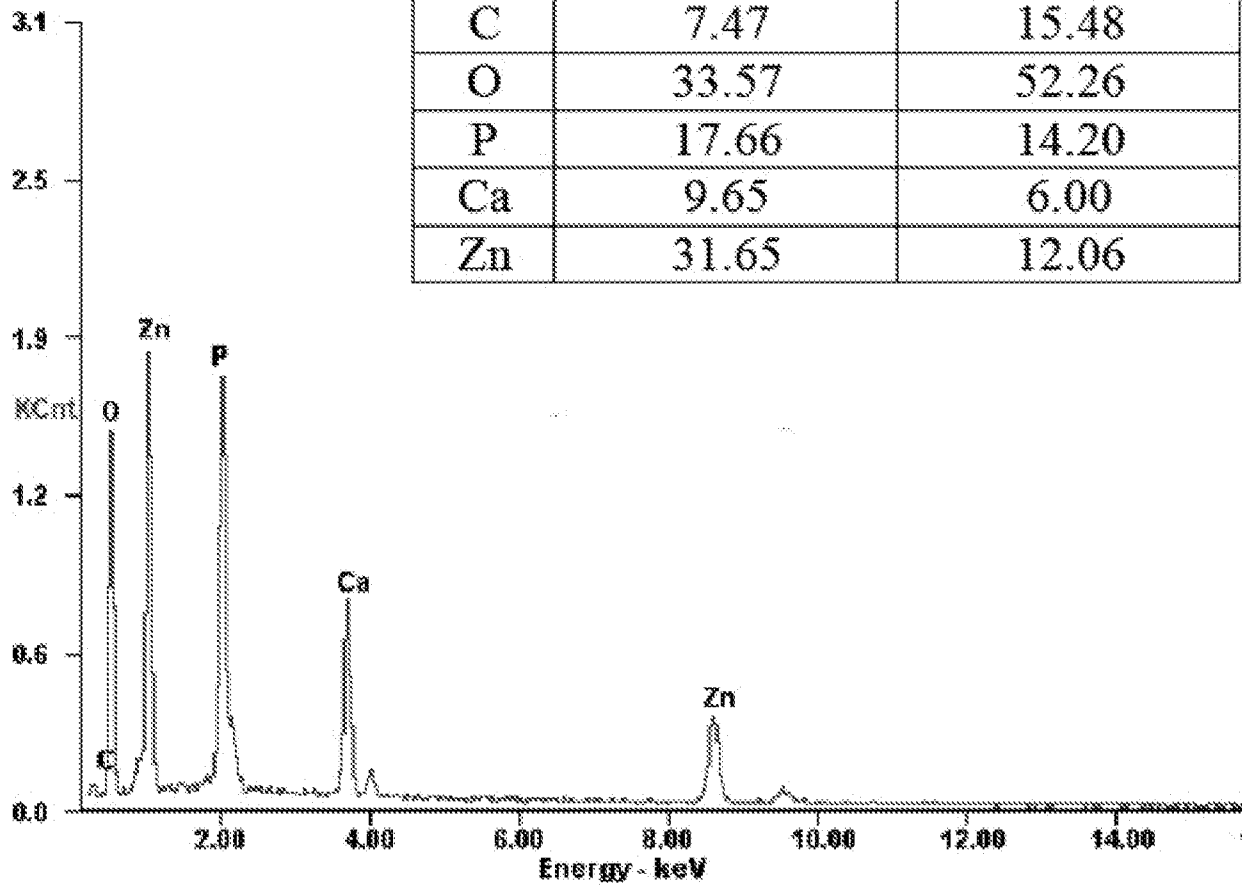
5. 如权利要求 1~4 任一所述的提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层的制备方法，其特征在于：所述镁合金为 Mg-Zn 系或 Mg-Al 系合金。

6. 利用权利要求 5 所述的制备方法制得的提高医用镁及镁合金耐蚀性和生物相容性的涂层。

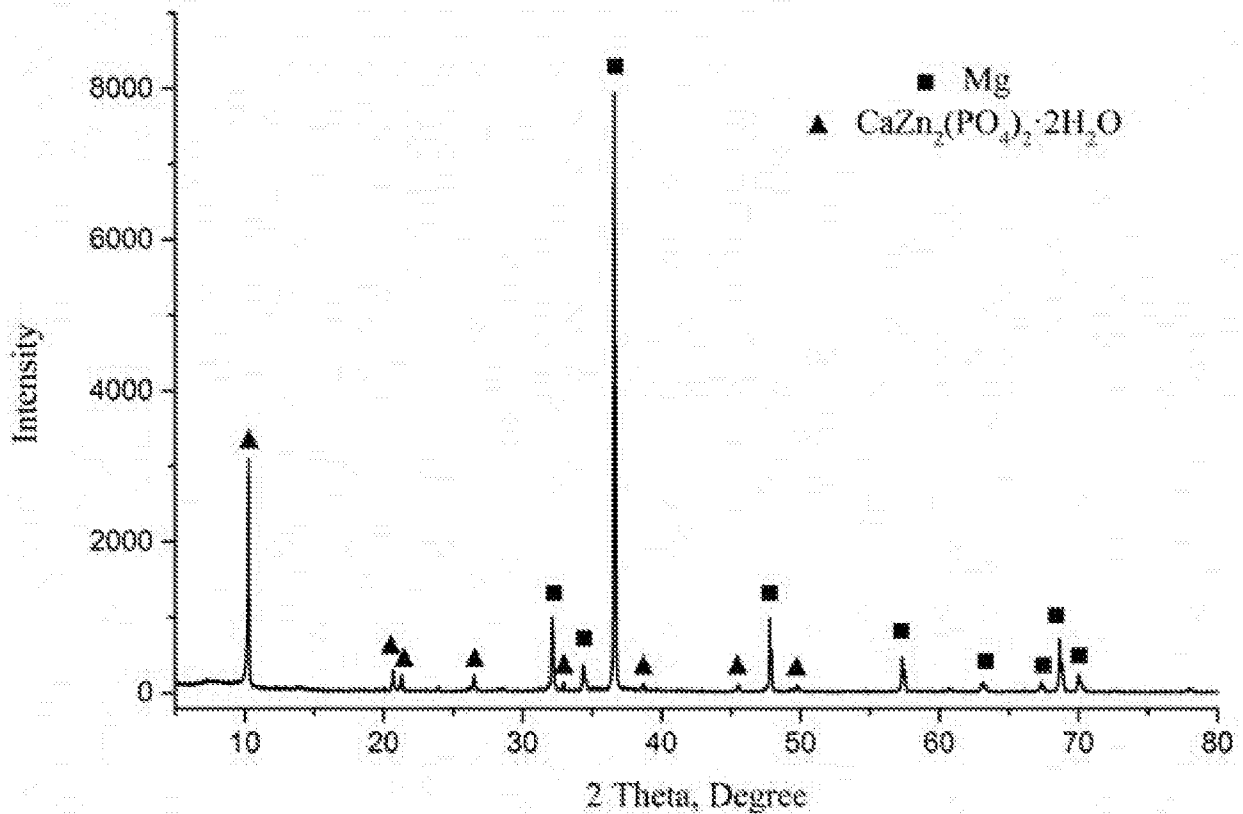


【图号】 图 1

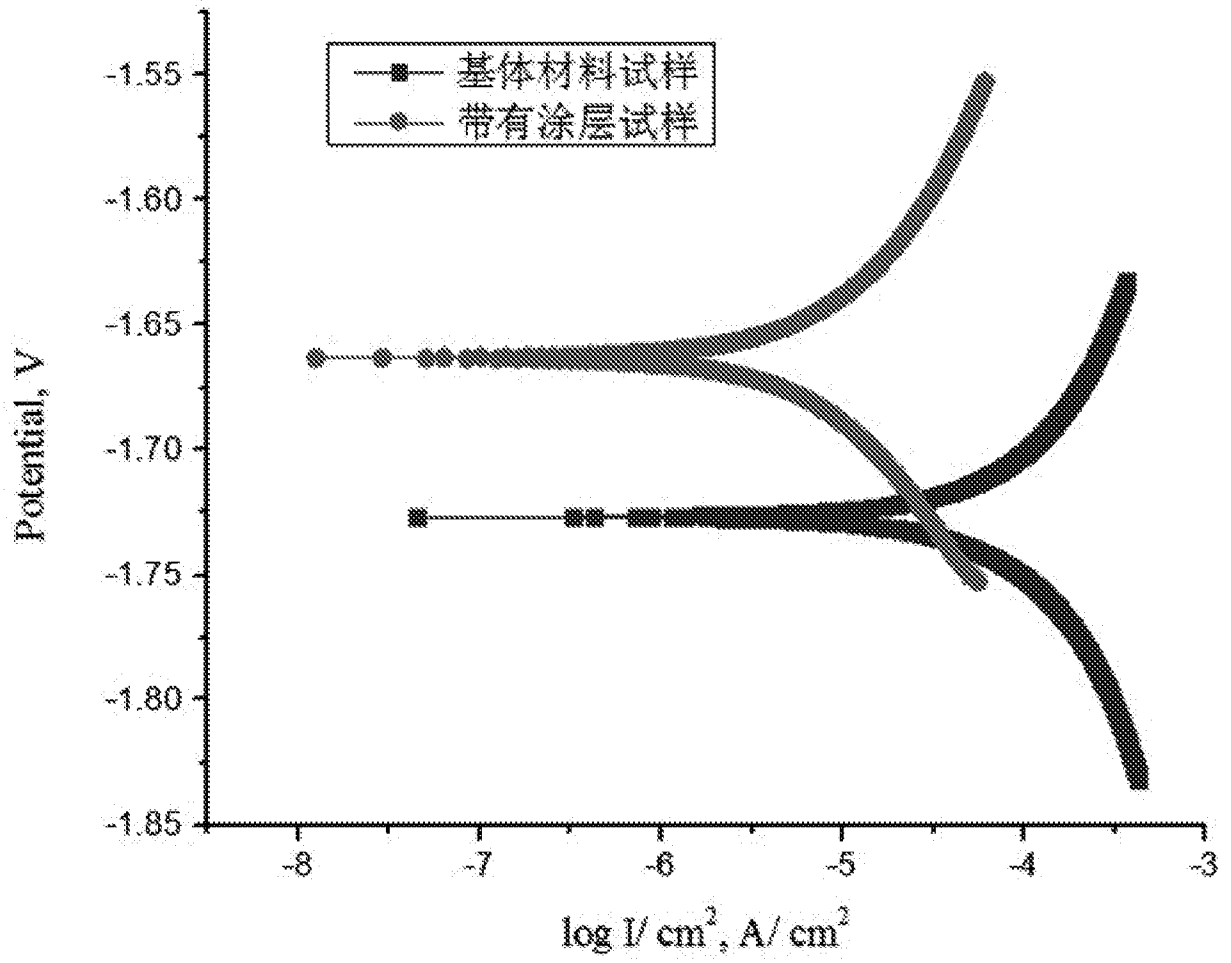
元素	重量百分率/%	原子百分数/%
C	7.47	15.48
O	33.57	52.26
P	17.66	14.20
Ca	9.65	6.00
Zn	31.65	12.06



【图号】 图 2



【图号】 图 3



【图号】 图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN20 16/099674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C25D 9/12 (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)		
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; EPODOC; WPI: Zn, Ca, P, electrodeposit+, electroly+, coat+, zinc, calcium, phosphor+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105603484 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY) 25 May 2016 (25.05.2016) claims 1-7	1-6
X	JIANG, Yuansheng et al. "Synthesis and Characterization of Zn- substituted Hydroxyapatite coatings by Electrochemical Deposition" Journal of Materials and Engineering, vol. 29, no. 05, 20 October 2011 (20.10.2011), page 721, section 2.1	1-6
A	CN 1316274 A (XIAMEN UNIVERSITY) 10 October 2001 (10.10.2001) the whole document	1-6
A	CN 101302638 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY) 12 November 2008 (12.11.2008) the whole document	1-6
A	WO 2010055231 A2 (REIMS CHAMPAGNE ARDENNE UNIVERSITY et al.) 20 May 2010 (20.05.2010) the whole document	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"&" document member of the same patent family
"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		Date of mailing of the international search report
20 November 2016		23 December 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 ZHU, Feng Telephone No. (86-10) 62084540

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN20 16/099674

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105603484 A	25 May 2016	None	
CN 1316274 A	10 October 2001	CN 1162188 C	18 August 2004
CN 101302638 A	12 November 2008	None	
WO 2010055231 A 2	20 May 2010	FR 2938271 A I	14 May 2010
		FR 2938271 B I	02 September 2011
		WO 2010055231 A 3	29 July 2010
CN 105603484 A	25 May 2016	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>C25D 9/12 (2006. 01) i</p> <p>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</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>C25D</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS, CNKI, EPODOC, WPI: 电化学沉积, 电沉积, 电解, 涂层, 涂覆, 锌, Zn, 钙, Ca, 磷, P, electrodeposit+, electroly+, coat+, zinc, calcium, phosphor+</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">类 型*</th> <th style="width:70%;">引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th style="width:20%;">相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">PX</td> <td>CN 105603484 A (郑州大学) 2016 年 5 月 25 日 (2016 - 05 - 25) 权利要求 1-7</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>江源胜等. "电化学沉积法制备和表征锌掺杂羟基磷灰石涂层" 材料科学与工程学报, 第29卷, 第05期, 2011年 10月 20日 (2011 - 10 - 20), 第721页第2.1节</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>CN 1316274 A (厦门大学) 2001 年 10 月 10 日 (2001 - 10 - 10) 全文</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>CN 101302638 A (郑州大学) 2008 年 11 月 12 日 (2008 - 11 - 12) 全文</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>WO 2010055231 A2 (UNIV REIMS CHAMPAGNE ARDENNE 等) 2010 年 5 月 20 日 (2010 - 05 - 20) 全文</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105603484 A (郑州大学) 2016 年 5 月 25 日 (2016 - 05 - 25) 权利要求 1-7	1-6	X	江源胜等. "电化学沉积法制备和表征锌掺杂羟基磷灰石涂层" 材料科学与工程学报, 第29卷, 第05期, 2011年 10月 20日 (2011 - 10 - 20), 第721页第2.1节	1-6	A	CN 1316274 A (厦门大学) 2001 年 10 月 10 日 (2001 - 10 - 10) 全文	1-6	A	CN 101302638 A (郑州大学) 2008 年 11 月 12 日 (2008 - 11 - 12) 全文	1-6	A	WO 2010055231 A2 (UNIV REIMS CHAMPAGNE ARDENNE 等) 2010 年 5 月 20 日 (2010 - 05 - 20) 全文	1-6
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 105603484 A (郑州大学) 2016 年 5 月 25 日 (2016 - 05 - 25) 权利要求 1-7	1-6																		
X	江源胜等. "电化学沉积法制备和表征锌掺杂羟基磷灰石涂层" 材料科学与工程学报, 第29卷, 第05期, 2011年 10月 20日 (2011 - 10 - 20), 第721页第2.1节	1-6																		
A	CN 1316274 A (厦门大学) 2001 年 10 月 10 日 (2001 - 10 - 10) 全文	1-6																		
A	CN 101302638 A (郑州大学) 2008 年 11 月 12 日 (2008 - 11 - 12) 全文	1-6																		
A	WO 2010055231 A2 (UNIV REIMS CHAMPAGNE ARDENNE 等) 2010 年 5 月 20 日 (2010 - 05 - 20) 全文	1-6																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"I" 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)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <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</p> </td> <td style="width:50%; border:none;"> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" 同族专利的文件</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"I" 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)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <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</p>	<p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"I" 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)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <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</p>	<p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																			
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p style="text-align:center;">2016 年 11 月 20 日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p style="text-align:center;">2016 年 12 月 23 日</p>																		
<p>ISA/CN 的名称和邮寄地址</p> <p style="text-align:center;">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</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>		<p>受权官员</p> <p style="text-align:center;">朱峰</p> <p>电话号码 (86-10) 62084540</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/099674

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	105603484	A	2016年5月25日	无			
CN	1316274	A	2001年10月10日	CN	1162188	C	2004年8月18日
CN	101302638	A	2008年11月12日	无			
WO	2010055231	A2	2010年5月20日	FR	2938271	A1	2010年5月14日
				FR	2938271	B1	2011年9月2日
				WO	2010055231	A3	2010年7月29日