(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
2018 年 10 月 18 日 (18.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/188338 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 41/87 (2006.01) *C04B 35/447* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/111794

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 20 日 (20.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710242976.3 2017年4月14日 (14.04.2017) CN

(71) 申请人: 华 南 理 工 大 学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(72) 发明人: 王 迎 军 (WANG, Yingjun); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。 郭晓恒(GUO, Xiaoheng); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。 赵 娜 如 (ZHAO, Naru); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(74) 代理人: 广 州 粤 高 专 利 商 标 代 理 有 限 公 司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦B塔4416室, Guangdong 510620 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, 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。

(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,

(54) **Title:** WHITLOCKITE COATING CONSTRUCTED ON SURFACE OF CALCIUM PHOSPHATE-BASED BIOCERAMIC SUBSTRATE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **发明名称**: 一种在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建的白磷钙石涂层及其制备方法

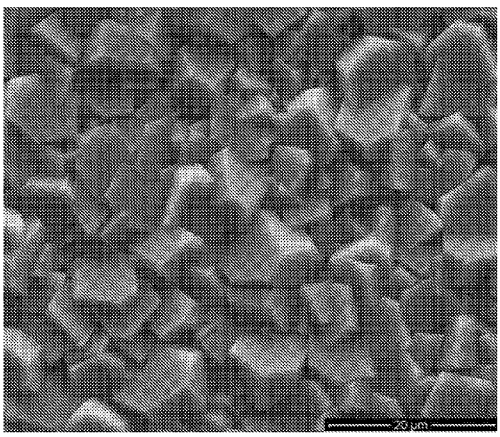

图 2

(57) **Abstract:** Disclosed are a method for constructing a whitlockite coating on the surface of a calcium phosphate-based bioceramic substrate and a resulting coating, the preparation method comprising the following steps: first preparing pure calcium phosphate-based bioceramic power, and then pre-firing, shaping and calcining the pure calcium phosphate-based bioceramic power to obtain a calcium phosphate-based bioceramic substrate, placing same in a solution containing Mg2+, then transferring same to a high-temperature high-pressure reaction kettle for a hydrothermal reaction, and then cleaning and drying same to obtain a whitlockite coating.

(57) **摘要**: 在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建白磷钙石涂层的方法及得到的涂层，制备方法包括以下步骤：先制备出纯净的磷酸钙类生物陶瓷粉末，然后将纯净的磷酸钙类生物陶瓷粉末预烧、成型、煅烧，得磷酸钙类生物陶瓷基体，将其置于含Mg^{2+}的溶液中，再转移至高温高压反应釜中进行水热反应，后清洗、干燥，得到白磷钙石涂层。

WO 2018/188338 A1

[见续页]

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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

发明名称：一种在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建的白磷钙石涂层及其制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明属于生物医用材料制备领域，尤其涉及一种在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建的白磷钙石涂层及其制备方法。

[3] 背景技术

[4] 白磷钙石（$Ca_{18}Mg_2(HPO_4)_2(PO_4)_{12}$）是一种磷酸钙类矿物，主要存在于生物骨与牙齿中，是生物骨中含量第二多的无机矿物，仅次于羟基磷灰石。

[5] 目前，关于白磷钙石的研究并不是很多，一方面由于其在体内存在周期较短，并且检测比较困难，另一方面是现阶段合成高纯度的白磷钙石相对比较困难。有研究者利用 $CaCl_2$、$MgCl_2$ 和 Na_2HPO_4 作为原料，在 100℃ 的条件下进行反应制备白磷钙石，也有研究者将 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 逐滴加入磷酸盐的水溶液中制备白磷钙石，但是这两种方法制备出来的白磷钙石均有杂质相的生成，难以合成纯净的白磷钙石。当然，随着科研人员对白磷钙石的认识逐渐加深，其制备方法也有了新的突破，Ki 等人利用 $Ca(OH)_2$-$Mg(OH)_2$-H_3PO_4 三元系统，在过量 Mg^{2+} 和 pH=4.2 的条件下，合成了纯净的白磷钙石；也有 CN 1035699855 A 的专利利用含 Ca 离子和除 Ca 离子以外其他阳离子溶液为原料，加入磷酸，之后老化包括磷酸供给材料的阳离子水溶液制备白磷钙石粉末。这两种方法在一定程度上突破了关于白磷钙石粉末的合成，但是由于其复杂的操作条件与精准的实验要求，使得合成过程变得困难。另外，关于高纯的白磷钙石涂层的制备方法不曾报道。

[6] 磷酸钙类生物活性陶瓷，具有良好的生物相容性、骨传导性、骨诱导性、生物降解性，被广泛用于生物骨修复领域。由于磷酸钙的结构与白磷钙石具有一定的相似性，白磷钙石是在磷酸钙的结构上增加了 $(HPO_4)^{2-}$ 与 Mg^{2+}，使得在磷酸钙表面构建白磷钙石涂层材料成为一种新型表面涂层构建方法。本发明基于磷酸钙陶瓷与白磷钙石陶瓷结构上的相似性，提出一种在磷酸钙陶瓷表面构建白

磷钙石涂层的制备方法，有效的实现了关于白磷钙石涂层的制备，同时实现了精确调控白磷钙石涂层晶体形貌与尺寸大小。

[7] 发明内容

[8] 本发明的目的在于克服现有相关技术存在的问题，提供一种在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建的白磷钙石涂层及其制备方法。该方法能调控白磷钙石涂层晶体的形貌与尺寸大小。

[9] 为实现上述目的，本发明采用如下的技术方案。

[10] 本发明的目的通过下述方案实现。

[11] 一种在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建白磷钙石涂层的方法，包括以下步骤：

[12] （1）磷酸钙类生物陶瓷基体的制备：先制备出纯净的磷酸钙类生物陶瓷粉末，然后将纯净的磷酸钙类生物陶瓷粉末预烧、成型、煅烧，得磷酸钙类生物陶瓷基体；

[13] （2）在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建白磷钙石涂层：将步骤（1）所得的磷酸钙类生物陶瓷基体置于含 Mg^{2+} 的溶液中，再转移至高温高压反应釜中进行水热反应；

[14] （3）对样品的后处理：将步骤（2）水热反应后的样品从反应釜中取出来，清洗，干燥，样品表面得白磷钙石涂层。

[15] 优选的，步骤（1）中制备纯净的磷酸钙类生物陶瓷粉末的方法为化学沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、固相反应法、醇化合物法或前驱体法。

[16] 优选的，步骤（1）所述的磷酸钙生物陶瓷为磷酸三钙（α型、β型）、羟基磷灰石、磷酸四钙和磷酸二钙等钙磷类生物陶瓷中的一种以上。

[17] 优选的，步骤（1）所述预烧的烧成温度为700-900℃，保温时间为2-4 h。

[18] 优选的，步骤（1）所述成型的方法为干压成型、等静压成型、可塑成型、注浆成型或挤出成型。

[19] 优选的，步骤（1）所述煅烧的烧成温度为900-1100℃，保温时间为2-4 h。

[20] 优选的，步骤（2）所述含 Mg^{2+} 的溶液为模拟体液（SBF）、含 Mg^{2+} 的磷酸盐缓冲液、氯化镁溶液或硝酸镁溶液等可溶性含 Mg^{2+} 的水溶液。

[21] 优选的，步骤（2）所述含 Mg^{2+} 的溶液的 pH 为 5.4-7.4；所述含 Mg^{2+} 的溶液

与磷酸钙类生物陶瓷基体的体积质量比为 0.3-2.4 L/g ；所述水热反应的温度为 80-120 ℃ ，时间为 6 h-5 d 。

[22] 优选的，步骤（3）所述清洗是将样品依次用丙酮与去离子水进行洗涤；所述的干燥为将样品置于40-50℃的干燥烘箱中进行干燥。

[23] 由以上所述的一种在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建白磷钙石涂层的方法制备的白磷钙石涂层。

[24] 与现有技术相比，本发明具有如下优点：

[25] 本发明在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建白磷钙石涂层的方法有效的解决了关于纯净的白磷钙石涂层的制备，同时很好的调控了白磷钙石涂层的晶体形貌与晶体尺寸大小，对于拓展生物医用材料的应用有重大的推动意义。

[26] 附图说明

[27] 图1为本发明实施例1中白磷钙石涂层的X射线衍射（XRD）图。

[28] 图2为本发明实施例1中白磷钙石涂层的场发射扫描电子显微镜（SEM）图。

[29] 图3为本发明实施例2中白磷钙石涂层的场发射扫描电子显微镜（SEM）图。

[30] 图4为本发明实施例3中白磷钙石涂层的场发射扫描电子显微镜（SEM）图。

[31] 具体实施方式

[32] 为了更好的理解本发明，下面结合实施例对本发明作进一步说明，但是本发明要求保护的范围并不局限于实施例表示的范围。

[33] 实施例 **1**

[34] 利用化学沉淀法，按照 Ca/P 摩尔比为 1.5 称取 21.2535 g$Ca(NO_3)_2$•$4H_2O$ 与 $(NH_4)_2HPO_4$ 于 A 、 B 两个烧杯中， 分别加入去离子水充分溶解，用体积比为 1:1 的氨水调节 B 杯缓冲液 pH 值为 9.0 ，将 B 杯的溶液逐滴加入 A 杯中，并且不断搅拌，同时利用体积比为 1:1 的氨水控制滴加过程中的 pH 值为 6.8 ，滴加完毕后，连续搅拌 12 h ，随后用去离子水洗涤沉淀 3 次，将沉淀转入 80 ℃的烘箱中烘干，从而 制备出纯净的磷酸钙生物陶瓷粉末，将其进行预烧处理，烧至 900 ℃ ，保温时间 3 h ，随后将预处理后的磷酸钙生物陶瓷粉末进行成型处理，采用干压成型 ，即将 0.05 g 的磷酸钙生物陶瓷粉末装入模具中，在 1.0 MPa 的压力下，保压 2 min ，得到 磷酸钙生物陶瓷基体，将其进行煅烧处理， 烧至 1100 ℃

，保温时间为 3 h；将样品置于 pH 为 7.4 的 模拟体液（SBF）中， 其中 SBF 按照以下方法配制：在 700 ml 去离子水中依次加入 8.035 g NaCl， 0.355 g $NaHCO_3$， 0.225 g KCl， 0.231 g $K_2HPO_4•3H_2O$， 0.311 g $MgCl_2•6H_2O$， 1 M 的 HCl 溶液 39 ml， 0.292 g $CaCl_2$， 0.072 g Na_2SO_4, 不断搅拌，待样品完全溶解，加去离子水至 900 ml，加入 0.618 g tris 和 1 M 的 HCl 溶液，过程中控制溶液 pH 在 7.42-7.45，至 tris 加完，调节 pH 为 7.4， 加去离子水至 1000 ml，整个过程控制温度为 36.5 ℃。 随后 转移至高温高压的反应釜中，在 120 ℃ 的条件下进行水热反应， 控制 SBF 与 磷酸钙生物陶瓷基体的体积质量比为 2.4 L/g，反应时间为 4 d，将水热反应后的样品从反应釜中取出来， 依次用丙酮与去离子水进行洗涤处理， 将 样品置于 45 ℃ 的干燥烘箱中进行干燥处理，样品表面得白磷钙石涂层。 本实施例所得的白磷钙石涂层的 X 射线衍射（XRD）见图 1，白磷钙石涂层的 X 射线衍射峰与标准卡片一一对应，结晶性良好，强度较高，由此表明成功制得纯净白磷钙石涂层。 本实施 例 制备的白磷钙石涂层的形貌一致、晶粒尺寸大小均一，表现为六边板状形貌，它的场发射扫描电子显微镜（SEM）图见图 2。

[35] 实施**例 2**

[36] 利用化学沉淀法，按照 Ca/P 摩尔比为 1.5 称取 21.2535 g $Ca(NO_3)_2•4H_2O$ 与 $(NH_4)_2HPO_4$ 于 A 、 B 两个烧杯中， 加入去离子水充分溶解，用体积比为 1:1 的氨水调节 B 杯缓冲液 pH 值为 9.0，将 B 杯的溶液逐滴加入 A 杯中，并且不断搅拌，同时利用体积比为 1:1 的氨水控制滴加过程中的 pH 值为 6.8，滴加完毕后，连续搅拌 12 h，随后用去离子水洗涤沉淀 3 次，将沉淀转入 80 ℃的烘箱中烘干，从而 制备出纯净的磷酸钙生物陶瓷粉末，将其进行预烧处理，烧至 800℃，保温时间 2 h，随后将预处理后的磷酸钙生物陶瓷粉末进行成型处理，采用干压成型，即将 0.20 g 的磷酸钙生物陶瓷粉末装入模具中，在 2.0 MPa 的压力下，保压 3 min，得到 磷酸钙生物陶瓷基体，将其进行煅烧处理， 烧至 1000℃，保温时间为 2 h；将样品置于 pH 为 7.4 的 模拟体液（SBF）中，其中 SBF 按照以下方法配制： 在 700 ml 去离子水中依次加入 8.035 g NaCl， 0.355 g $NaHCO_3$， 0.225 g KCl， 0.231 g $K_2HPO_4•3H_2O$， 0.311 g $MgCl_2•6H_2O$， 1 M 的

HCl 溶液 39 ml， 0.292 g $CaCl_2$， 0.072 g Na_2SO_4, 不断搅拌，待样品完全溶解，加去离子水至 900 ml，加入 0.618 g tris 和 1 M 的 HCl 溶液，过程中控制溶液 pH 在 7.42-7.45，至 tris 加完，调节 pH 为 7.4，加去离子水至 1000 ml，整个过程控制温度为 36.5 ℃。 随后 将其 转移至高温高压的反应釜中，在 120℃ 的条件下进行水热反应， 控制 SBF 与 磷酸钙生物陶瓷基体的体积质量比为 0.6 L/g，反应时间为 2 d，将水热反应后的样品从反应釜中取出来， 依次用丙酮与去离子水进行洗涤处理， 将 将样品置于 40℃ 的干燥烘箱中进行干燥处理，样品表面得白磷钙石涂层。本实施 例 制备的白磷钙石涂层的形貌一致、晶粒尺寸大小均一，表现为三边板状形貌，它的场发射扫描电子显微镜（ SEM ）图见图 3。

[37] 实施**例 3**

[38] 首先利用化学沉淀法，按照 Ca/P 摩尔比为 1.5 称取 21.2535 g $Ca(NO_3)_2•4H_2O$ 与 $(NH_4)_2HPO_4$ 于 A 、 B 两个烧杯中，加入去离子水充分溶解， 用体积比为 1:1 的氨水调节 B 杯缓冲液 pH 值为 9.0，将 B 杯的溶液逐滴加入 A 杯中，并且不断搅拌，同时利用体积比为 1:1 的氨水控制滴加过程中的 pH 值为 6.8，滴加完毕后，连续搅拌 12 h，随后用去离子水洗涤沉淀 3 次，将沉淀转入 80 ℃的烘箱中烘干，从而 制备出纯净的磷酸钙生物陶瓷粉末，将其进行预烧处理，烧至 700℃，保温时间 4 h，随后将预处理后的磷酸钙生物陶瓷粉末进行成型处理，采用干压成型，即将 0.15 g 的磷酸钙生物陶瓷粉末装入模具中，在 2.0 MPa 的压力下，保压 2 min，得到 磷酸钙生物陶瓷基体，将其进行煅烧处理， 烧至 900℃，保温时间为 4 h；将样品置于 pH 为 7.4 的 模拟体液（ SBF ）中，其中 SBF 按照以下方法配制： 在 700 ml 去离子水中依次加入 8.035 g NaCl， 0.355 g $NaHCO_3$， 0.225 g KCl， 0.231 g $K_2HPO_4•3H_2O$， 0.311 g $MgCl_2•6H_2O$， 1 M 的 HCl 溶液 39 ml， 0.292 g $CaCl_2$， 0.072 g Na_2SO_4, 不断搅拌， 待样品完全溶解，加去离子水至 900 ml，加入 0.618 g tris 和 1 M 的 HCl 溶液，过程中控制溶液 pH 在 7.42-7.45，至 tris 加完，调节 pH 为 7.4，加去离子水至 1000 ml，整个过程控制温度为 36.5 ℃。 随后 将其 转移至高温高压的反应釜中，在 80℃ 的条件下进行水热反应， 控制 SBF 与 磷酸钙生物陶瓷基体的体积质量比为 0.3 L/g，反应时间为 5 d，将水热反应后的样品从反应釜中取出来， 依次用丙酮与去离

子水进行洗涤处理， 将 样品置于 50℃ 的干燥烘箱中进行干燥处理，样品表面得白磷钙石涂层。本实施 例 制备的白磷钙石涂层的形貌一致、晶粒尺寸大小均一，表现为球状形貌，它的场发射扫描电子显微镜（ SEM ）图见图 4 。

[39] 上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所做的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

[权利要求 1] 一种在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建白磷钙石涂层的方法，其特征在于，包括以下步骤:

（1）磷酸钙类生物陶瓷基体的制备：先制备出纯净的磷酸钙类生物陶瓷粉末，然后将纯净的磷酸钙类生物陶瓷粉末预烧、成型、煅烧，得磷酸钙类生物陶瓷基体;

（2）在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建白磷钙石涂层：将步骤（1）所得的磷酸钙类生物陶瓷基体置于含 Mg^{2+} 的溶液中，再转移至高温高压反应釜中进行水热反应;

（3）对样品的后处理：将步骤（2）水热反应后的样品从反应釜中取出来，清洗，干燥，样品表面得白磷钙石涂层。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（1）中制备纯净的磷酸钙类生物陶瓷粉末的方法为化学沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、固相反应法、醇化合物法或前驱体法。

[权利要求 3] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（1）所述的磷酸钙生物陶瓷为磷酸三钙、羟基磷灰石、磷酸四钙和磷酸二钙中的一种以上。

[权利要求 4] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（1）所述预烧的烧成温度为700-900℃，保温时间为2-4 h。

[权利要求 5] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（1）所述成型的方法为干压成型、等静压成型、可塑成型、注浆成型或挤出成型。

[权利要求 6] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（1）所述煅烧的烧成温度为900-1100℃，保温时间为2-4 h。

[权利要求 7] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述含Mg^{2+}的溶液为SBF模拟体液、含Mg^{2+}的磷酸盐缓冲液、氯化镁溶液或硝酸镁溶液。

[权利要求 8] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（2）所述含Mg^{2+}的溶液的pH为5.4-7.4；所述含Mg^{2+}的溶液与磷酸钙类生物陶瓷基体的体积质量比为0.3-2.4 L/g；所述水热反应的温度为80-120℃，时间为6 h-5 d

。

[权利要求 9] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（3）所述清洗是将样品依次用丙酮与去离子水进行洗涤；所述的干燥为将样品置于40-50℃的干燥烘箱中进行干燥。

[权利要求 10] 由权利要求1-9任一项所述的一种在磷酸钙类生物陶瓷基体表面构建白磷钙石涂层的方法制备的白磷钙石涂层。

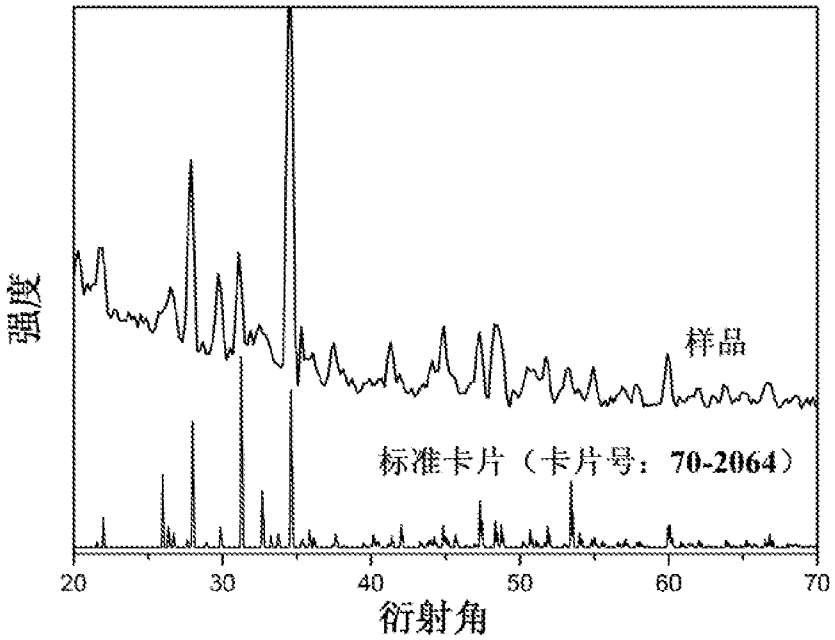

图 1

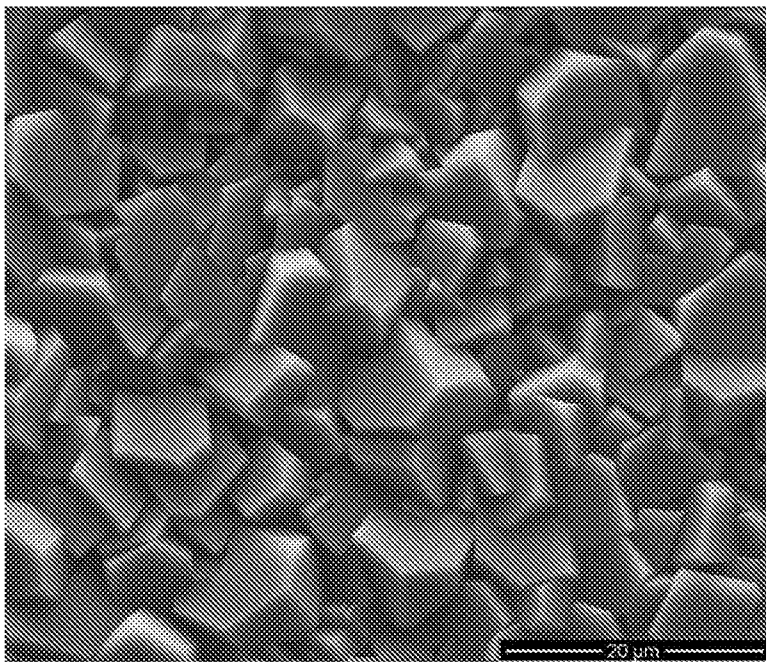

图 2

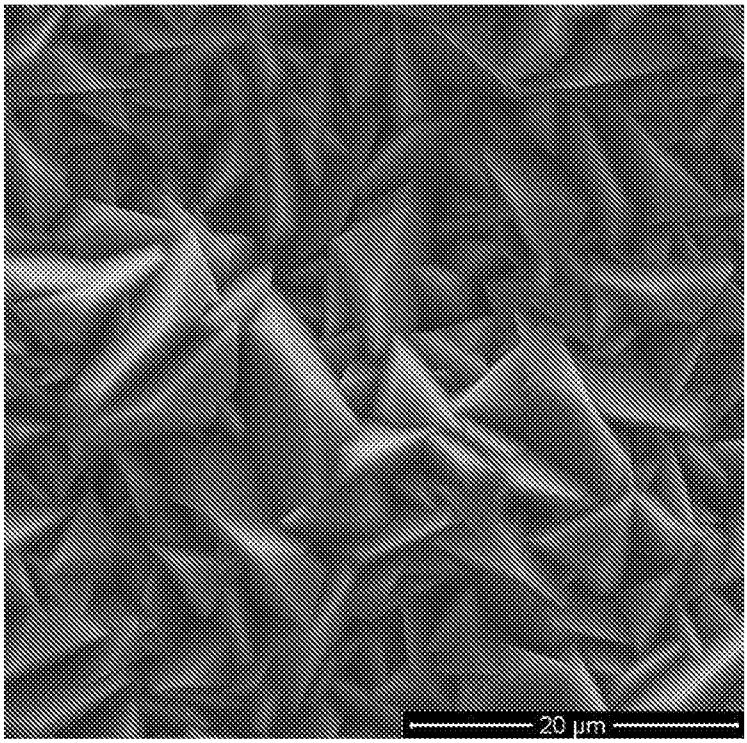

图 3

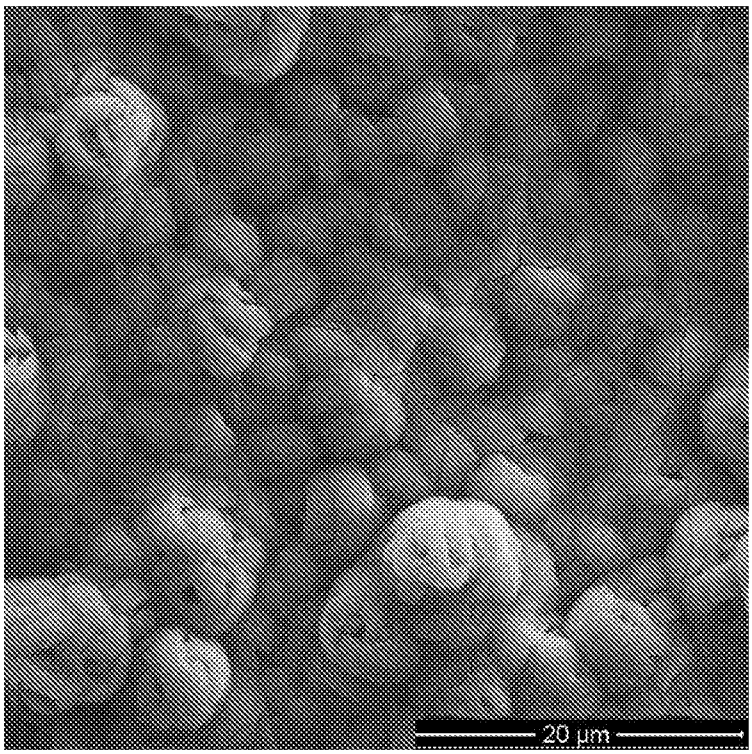

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/111794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 41/87 (2006.01) i; C04B 35/447 (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)

C04B

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)

CNPAT, CNKI, VEN, DWPI: 骨修复, 磷酸钙, 生物陶瓷, 白磷钙石, 涂层, 煅烧, 镁, 水热, 干燥, 模拟体液, bone repair, calcium phosphate, bioceramic, phosphorite, whitlockite, coating, calcination, magnesium, Mg, hydrothermal, dry, SBF, simulated body liquid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107141022 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 08 September 2017 (08.09.2017), claims 1-10	1-10
Y	CN 103693995 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 02 April 2014 (02.04.2014), claim 1	1-10
Y	王银海等. "纯钛表面微量元素协同掺杂仿生复合涂层的制备与表征", 硅酸盐学报, 39(11), 31 December 2011 (31.12.2011), ISSN: 0454-5648, page 1831, left-hand column, paragraph 1 to right-hand column, paragraph 3, and table 1, (WANG, Yinhai et al., "Preparation and Characterization of Trace Elements-codoped Biomimetic Composite Coatings on Pure Titanium Surface", Journal of The Chinese Ceramic Society)	1-10
A	CN 103569985 A (SNU R&DB FOUNDATION), 12 February 2014 (12.02.2014), entire document	1-10
A	CN 104195531 A (SHANDONG UNIVERSITY), 10 December 2014 (10.12.2014), entire document	1-10
A	JP 09175806 A (SANGI KK), 08 July 1997 (08.07.1997), entire 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 January 2018	25 January 2018
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 CONG, Feng Telephone No. (86-10) 62084943

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/111794

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107141022 A	08 September 2017	None	
CN 103693995 A	02 April 2014	CN 103693995 B	13 April 2016
CN 103569985 A	12 February 2014	KR 20140020605 A	19 February 2014
		KR 101423982 B1	13 August 2014
		US 2014044966 A1	13 February 2014
		US 9040156 B2	26 May 2015
		EP 2695856 A1	12 February 2014
CN 104195531 A	10 December 2014	CN 104195531 B	24 August 2016
JP 09175806 A	08 July 1997	JP 3880090 B2	14 February 2007
		JP H09175806 A	08 July 1997

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/111794

A. 主题的分类

C04B 41/87(2006.01)i；C04B 35/447(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)

C04B

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））

CNPAT,CNKI,VEN,DWPI:骨修复，磷酸钙，生物陶瓷，白磷钙石，涂层，煅烧，镁，水热，干燥，模拟体液，bone repair, calcium phosphate, bioceramic, phosphorite, whitlockite, coating, calcination, magnesium, Mg, hydrothermal, dry, SBF, simulated body liquid

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 107141022 A (华南理工大学) 2017年 9月 8日 (2017-09-08) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 103693995 A (华南理工大学) 2014年 4月 2日 (2014-04-02) 权利要求1	1-10
Y	王银海等. "纯钛表面微量元素协同掺杂仿生复合涂层的制备与表征" 硅酸盐学报, 第39卷，第11期，2011年 12月 31日 (2011-12-31), ISSN：0454-5648, 第1831页左栏第1段至右栏第3段、表1	1-10
A	CN 103569985 A (SEOUL大学校产学协力团) 2014年 2月 12日 (2014-02-12) 全文	1-10
A	CN 104195531 A (山东大学) 2014年 12月 10日 (2014-12-10) 全文	1-10
A	JP 09175806 A (SANGI KK) 1997年 7月 8日 (1997-07-08) 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	国际检索报告邮寄日期
2018年 1月 10日	2018年 1月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	丛丰
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084943

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/111794

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	107141022	A	2017年 9月 8日	无			
CN	103693995	A	2014年 4月 2日	CN	103693995	B	2016年 4月 13日
CN	103569985	A	2014年 2月 12日	KR	20140020605	A	2014年 2月 19日
				KR	101423982	B1	2014年 8月 13日
				US	2014044966	A1	2014年 2月 13日
				US	9040156	B2	2015年 5月 26日
				EP	2695856	A1	2014年 2月 12日
CN	104195531	A	2014年 12月 10日	CN	104195531	B	2016年 8月 24日
JP	09175806	A	1997年 7月 8日	JP	3880090	B2	2007年 2月 14日
				JP	H09175806	A	1997年 7月 8日