有机硅产业专利态势分析

崔 军,蔡林歆,朱 芳,马 进 (国家知识产权局专利局化学发明审查部,北京100088)

摘要:基于2013年之前公开的相关专利文献,对全球和中国范围内的专利申请进行统计,分别从专利申请量、区域分布、技术主题、申请人等角度,综合运用定量和定性分析的研究方法,深入分析了有机硅产业的专利态势。

关键词: 有机硅, 硅树脂, 硅橡胶, 硅油, 硅烷偶联剂

中图分类号: TQ219 文献标识码: A doi:10.11941/j.issn.1009-4369.2015.02.012

有机硅被列为"十二五"重点鼓励发展的行业,它具有一系列优越的性能,不仅是七大战略性新兴产业之一新材料产业的重要组成部分,而且是其它产业不可或缺的配套材料,在发展战略性新兴产业中具有举足轻重的作用。近年来,全球有机硅工业保持5%~8%的速度增长,有机硅市场需求十分强劲,我国有机硅材料的消费量增长尤为迅速,总生产量和使用量已经处于世界第一水平,有机硅行业已发展为在国民经济中占有重要地位的技术密集型新型产业。

但是,我国有机硅行业在迎来空前发展机遇的同时,也面临着上游产品产能持续扩张、规模化程度低、整体技术水平同世界先进水平存在明显差距,以及上下游一体化程度较低,下游产品开发不足,缺乏核心竞争力等问题。另外,有机硅的专利申请量主要集中于几家跨国公司,国内企业在关键、共性技术上受制于人,严重影响了我国企业在有机硅领域的国际竞争力。

本课题组在调研我国有机硅相关重点企业及分析产业现状的基础上,根据有机硅产业链的特点,从有机硅上游关键原料生产技术和下游应用两个方面,选择有机硅单体、硅烷偶联剂、硅油、硅树脂和硅橡胶 5 个技术分支作为研究对象,对全球和中国范围内的专利申请进行统计,分别从专利申请量、区域分布、技术主题、申请人等角度,综合运用定量和定性分析的研究方法,对所得数据进行了深入剖析。旨在摸清全球

范围内有机硅的发展趋势和研发热点,掌握有机硅领域的专利竞争态势,及时发现我国在发展有机硅产业过程中可能存在的问题。中国专利数据检索至 2013 年 6 月 18 日,全球专利数据检索至 2013 年 9 月 9 日。

1 全球有机硅产业专利整体状况

1.1 全球专利申请趋势

截至 2013 年 9 月 9 日,全球申请总量 68 872项。有机硅相关的技术出现较早。1954 年, 有机硅专利申请开始出现; 1960 年之前, 专利申请量基本都维持在50项以下,技术处于 萌芽阶段。1961年开始,有机硅技术进入第一 个高速发展期,专利申请量从103项跃升至 1972年的511项。1973~1982年、专利申请量 保持稳定,基本维持在800项以下。1983年开 始,专利申请量再次快速增长;至1989年,专 利申请量跃升至 2 083 项。1990~1994 年,专利 申请量基本保持在2200项左右。1995年开始、 专利申请量进入第3个快速增长期,从2517项 增长到 2006 年的 3 530 项。2007 年至今, 专利 申请量基本保持在3500项/年左右。从申请量 整体变化来看, 有机硅技术的专利申请呈阶梯式 增长态势 (见图1)。

收稿日期: 2014-12-12。

作者简介: 崔军 (1963—), 男, 国家知识产权局化学发明 审查部副部长。E-mail: zhufang@ sipo. gov. cn.

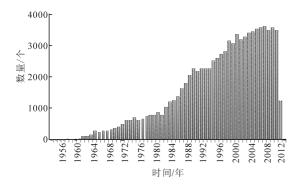


图 1 有机硅全球专利历年申请量

图 2 为利用历年的专利申请量和申请人数量制作的有机硅专利技术生命周期。

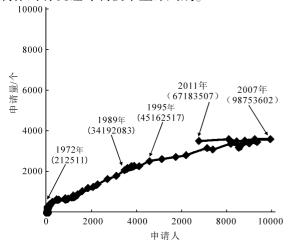


图 2 有机硅全球专利技术生命周期图

由图 2 可以看出,1972 年之前,专利申请迅速增长,专利申请人数量少,技术的集中度较高,技术处于萌芽期。1973~2007 年,专利申请量和专利申请人数量同时增长,技术整体处于成长期;但是1995 年后,申请量的增速有所放缓。2008 年开始,专利申请量保持稳定,专利申请人数量逐年减少,说明经过竞争和整合,一些实力较弱的申请人逐渐退出竞争,技术集中度不断上升,技术发展进入成熟期。

1.2 全球专利申请区域分布

为了研究有机硅专利申请的区域分布,说明 主要技术来源,我们对有机硅专利申请的数据按 首次申请的公开区域进行统计分析(见图3)。

由图 3 可见,日本的专利申请最多 (38 415 项);其次是美国 (15 088 项);中国排在德国之后 (5 145 项)。可以看出,在中国公开的首次专利申请量远低于美国和日本,说明国内申请人整体上对技术的专利保护与美国、日本相比仍有



图 3 有机硅全球专利申请优先权所属区域分布

日本申请量从 1985 年开始快速增长,到 1990 年基本维持在 1 400 项以上。美国专利申请量从 1985 年开始稳定增长,近几年专利申请量基本维持在 600 项左右。中国的专利申请量在 1999 年之前基本维持在 50 项以下;从 2000 年开始,申请量高速增长,到 2011 年超越美国当年申请量,达到了 1 067 项,可以看出中国近期的专利技术发展较快。

1.3 全球专利申请技术领域分布

为了解全球专利申请的技术分布,我们对专利申请涉及的技术领域进行了统计分析(见图4)。

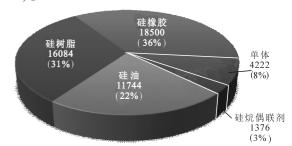


图 4 全球专利申请技术领域分布

由图 4 可见,全球专利申请中,硅橡胶的专利申请量最多,为18 500项,占 36%;硅树脂的专利申请量为16 084项,占 31%;硅油的专利申请量为11 744,占 22%;单体和硅烷偶联剂的专利申请量较少,分别为4 222项和1 376项。由此可以看出,全球专利技术主要关注硅橡胶、硅树脂和硅油等下游产品。

单体技术相关专利申请比例在 1996 年之后 出现了下降,其它技术领域的专利申请量占比基 本保持不变。近几年硅油和硅橡胶的专利申请比 例下降明显,硅树脂的专利申请量比例逐渐上 升,说明技术研发者的关注点在逐渐转移。

1.4 全球专利主要申请人分析

1.4.1 申请人排名分析

全球专利申请人排名日本信越排名第一,申请量为5 047项;排名第二的是美国道康宁,申请量为4 768 项;排名第三的是美国 GE,为2 152项。从申请量上看 GE 与信越及道康宁有较大差距。法国欧莱雅和日本东芝有机硅的申请量相差不大,分别为1 477项和1 414项。日本花王、钟渊、东丽、资生堂和德国瓦克等主要申请人分别排名第6~10位,专利申请量在1 000项左右。全球申请量排名前5的申请人中,日本6家,美国3家,法国和德国各1家,无中国申请人。由此看出,日本企业在有机硅方面的技术实力较强。

1.4.2 申请人集中度分析

信越、道康宁、GE、欧莱雅和东芝有机硅 5 位申请人专利申请量总和占全球专利申请量的 21%,主要申请人专利申请量所占比重处于较高 的水平。

研究不同规模申请人的申请量,发现申请量 在 101 项以上的申请人的申请量总和为47 514 项,占 69%;申请量在 20~100 项以上的申请 人的申请量总和为16 067项,占 23%,表明有机 硅领域专利申请的技术集中度非常高。

研究全球申请量排名前6位的申请人专利的技术领域分布发现,信越、道康宁和GE的专利技术构成比较相似,都是以硅橡胶和硅树脂为主,硅油和硅烷偶联剂的专利申请量占比都较小,单体技术早期就已经发展成熟,因此所占比例更小。瓦克和东芝有机硅的专利申请分布也以硅树脂和硅橡胶为主,但是基本没有与硅烷偶联剂相关的专利申请。

从各公司的技术分布可以看出, 硅橡胶和硅树脂因应用领域广泛, 是有机硅下游产品发展的主要关注对象。欧莱雅的专利申请主要以硅油为主, 硅橡胶其次, 硅树脂方面专利申请量较少, 没有单体和硅烷偶联剂方面的专利申请。这主要是由于欧莱雅的主营业务以化妆品为主, 而硅油在化妆品领域的应用最广泛。

有机硅全球专利申请量从 1956 年开始持续保持增长,近五年专利申请量保持稳定,专利申请人数量逐渐减少,表明经过前期竞争,一些实力较弱的申请人逐渐退出该领域,行业整体技术

集中度不断上升,技术发展进入成熟期。全球专 利申请主要分布于日本、美国、德国和中国:近 几年, 日、美、德专利申请量有所下降, 中国专 利申请量高速增长。硅橡胶、硅树脂和硅油3种 下游产品是全球专利申请主要布局的技术领域, 硅烷偶联剂和单体相关技术的专利申请较少。日 本信越、东芝有机硅、花王、钟渊、东丽、资生 堂,美国道康宁、GE 和迈图,法国欧莱雅和德 国瓦克是全球申请量排名前10的申请人。可见 日本的企业申请人技术实力较强, 中国缺少具有 较强技术实力的申请人。申请量大于101项的申 请人其申请量总和占69%,表明有机硅领域专 利的集中度非常高。与整体申请量的技术领域分 布相似, 硅橡胶、硅树脂和硅油是主要申请人的 关注点, 且技术研发者的关注点逐渐转移到硅树 脂上;单体和硅烷偶联剂方面因技术发展较成 熟,专利申请量较低。此外,在以日化产品为主 营业务的申请人中, 硅油申请量明显高于其它 领域。

2 中国有机硅产业专利整体状况

2.1 中国专利申请趋势

中国专利申请由国内申请和国外来华申请两部分构成,为全面了解中国专利申请量的变化趋势,我们从中国专利申请、国内申请和国外来华申请三个角度对历年的专利申请量进行分析。

在1991年之前,有机硅的专利量较少,基本处于20件以下。1992~2001年,申请量逐渐上升,从1992年的29件上升到2000年的184件。从2002年起专利申请量开始高速增长,2011年专利申请量达到历史最高水平845件。由于部分专利申请未公开,2012年专利申请量略低于2011年,为759件。经数据统计,2008年以后的专利申请量占整个中国专利申请量的54%,可以看出近期中国有机硅专利技术的研发非常活跃。

国内申请量的变化趋势与中国专利量的整体 趋势相似,2001年之后的国内申请量一直保持 快速增长态势。国外来华申请量在1992年之前 维持在较低水平,自1993年开始,专利申请量 稳步增长,2001年开始增速加快;2005年以后 专利年申请量基本维持在300件左右,2008年 后,国内申请量开始超过国外来华申请量。

2.2 中国专利申请区域分布

2.2.1 国内申请和国外来华申请比例

分析国内申请和国外申请量的比例可以看出,国内申请和国外来华的申请量基本相当,但是国外来华申请量(3 474件)略高于国内(3 405件)。趋势部分的分析已表明,国外来华申请量经过一段时期的增长后近几年保持稳定,结合国外来华申请量的占比情况,说明国外申请人非常重视在中国的专利申请,并且目前已基本完成布局。

2.2.2 国内专利申请区域分布

分析国内申请的区域分布发现,江苏、广东、浙江、上海、北京和山东的专利申请量明显高于国内其它地区。江苏和广东的专利申请量尤其突出,分别为638件和632件;浙江和上海的专利申请量分别为319件和306件,位列第三和第四。北京的专利申请量为277件,排名第五。山东的专利申请量略低于北京,为245件。以上6个省市的专利申请量总和占国内申请量的73%,为国内申请的主要分布地区。

2.2.3 国外来华专利申请区域分布

国外来华申请的区域分布为:日本和美国的专利申请量分别为1 204件和1 157件,明显高于其它国家的来华申请。德国的来华申请量排第三位,为 579 件;法国来华申请 233 件。日本和美国申请人相对较重视在中国的专利申请布局。以上四个国家的来华专利申请量总和占国外来华申请量的 92%,日本信越、美国道康宁、德国瓦克和法国罗地亚(蓝星收购前)分别是这四个国家来华申请的主力。

2.3 中国专利申请技术领域分布

中国专利申请技术领域的分布为: 硅橡胶和 硅树脂的专利申请量为2 910件和2 314件, 分别 占 42%和 34%, 明显高于其它技术领域。硅油 申请量为1 340件, 占 20%。单体和硅烷偶联剂 申请量较低,分别为 218 件和 97 件。

国内申请中,硅橡胶申请量1875件,占55%;硅树脂859件,占25%;硅油的申请也较多,为476件。国外来华申请中,硅树脂申请量1455件,占42%;硅橡胶申请量1034件,占30%;硅油申请量864件。单体和硅烷偶联剂的申请量在国内申请和国外来华申请中比例都较

低。由此可以看出,硅橡胶、硅油和硅树脂3种 有机硅下游产品相关的专利技术是国内和国外来 华申请共同的重点,只是在侧重点上略有不同。

2.4 中国专利主要申请人分析

2.4.1 申请人排名分析

美国道康宁的专利申请量排名第一,为692件,远远高于其它申请人。日本信越和德国瓦克的申请量比较接近,分别排名第二和第三位,为291件和272件。中国蓝星的专利申请量为192件,其中一部分来源于被收购的法国罗地亚的来华申请。美国宝洁专利申请量排名第五,为182件。其它主要申请人包括德国赢创、法国莱雅、美国GE、美国3M创新和美国迈图。排名前10的申请人中只有蓝星一个中国申请人,并且其专利申请量统计包含了罗地亚的来华申请,其国内申请只有40件。其它主要申请人来自美国、日本、德国和法国,这些来华申请人同时也是全球专利的主要申请人。

排名前 10 的申请人中,美国公司有 5 家,说明美国申请人重视在华专利布局;日本虽然在全球主要专利申请人中占据数量较多,但在中国只有信越株式会社一个主要申请人,表明日本企业相对于美国申请人不够重视中国的市场。蓝星公司虽然排名第四,但其实际的国内专利申请量较少,这从一方面反映了中国专利申请人的技术实力相对较弱,缺少有竞争力的申请人。

2.4.2 申请人活跃度分析

中国专利排名前 10 的申请人基本被国外来 华申请人占据,单独分析国外来华主要申请人的 意义不大,因此我们从中国申请和国内申请两个 角度分析主要申请人近期专利申请的活跃度。表 1 是中国主要专利申请人的活跃度统计。

由表1可以看出中国专利申请人中,信越、3M创新、赢创和迈图近期在中国的专利申请非常活跃。道康宁、瓦克和蓝星相对较活跃。宝洁、莱雅和GE有机硅方面的中国专利申请活跃度较低,其中GE申请量下降与迈图申请量增长有关,2006年GE有机硅业务整体转让给美国阿波罗投资公司,阿波罗基于此创立迈图。国内申请人因其前期的专利申请量基数较小,近期的专利申请统计活跃程度较高。

表 1	中国主要申请人	专利田语法队员
1X I	- 中国工女中均入	、マツ H H ID 以 /:

	往年平均	近五年平均	活跃度				
	1985 ~ 2007	2008 ~ 2012	伯以及				
国外来华申请人							
道康宁	19. 5	48.8	2. 5				
信越	6.0	30.8	5. 2				
瓦克	8.3	16.4	2.0				
蓝星	5. 7	12.4	2. 2				
宝洁	7.4	2. 4	0.3				
赢创	3.3	12.4	3.8				
莱雅	4.8	2. 8	0.6				
迈图	2. 6	9.4	3.7				
GE	3.8	0.4	0. 1				
3M 创新	1.6	7. 4	4. 6				
国内申请人							
浙江大学	1.4	3.6	2.6				
蓝星 (国内)	0.8	4. 4	5.6				
杭州师范大学	0.4	5. 6	14. 3				
中科院化学研究所	0.7	3.6	5. 5				
山东大学	0.6	3. 4	5.6				
华南理工大学	0.3	4. 6	17. 6				
北京化工大学	0. 2	5	28.8				
天津大学	0.0	5	-				
江苏宏达新材料	0. 2	4. 4	20. 2				
华东理工大学	0.3	3. 4	11. 2				

2.5 小结

中国专利申请量近期保持快速增长,其中国 内申请专利量增长更快速, 国外来华申请量在 2006年之后保持稳定。国内专利申请主要集中 在江苏、广东、浙江、上海、北京和山东, 区域 集中度较高; 国外来华专利申请主要来源于日本 和美国, 德国和法国的来华申请量也相对较高。 硅橡胶、硅油和硅树脂3种有机硅下游产品相关 的专利技术是国内和国外来华申请共同的重点, 国外来华申请更关注硅树脂, 国内则更加侧重于 硅橡胶:单体和硅烷偶联剂方面的专利申请量都 比较少。美国道康宁、GE、3M创新、宝洁和迈 图,日本信越、德国瓦克和赢创、法国莱雅和中 国蓝星是排名前10位的申请人。主要申请人中, 美国占据5家,说明美国申请人重视在华专利布 局。日本只有一位申请人,与其全球专利量排名 中的情况相比,对中国市场不太重视。中国只有 蓝星一位申请人,表明中国申请人技术实力相对 较弱,缺少有竞争力的申请人。国内申请人近期 专利申请的活跃度很高。国外来华申请人中信 越、3M 创新、赢创和迈图近期在中国的专利申请非常活跃; 道康宁、瓦克和蓝星相对较活跃; 宝洁、莱雅和 GE 活跃度较低。

3 重要技术领域专利状况分析

有机硅的重要技术领域主要为上游的单体制备以及下游的硅烷偶联剂、硅油、硅树脂和硅橡胶。由于单体制备技术在有机硅行业中处于基础性地位,同时也是决定下游产品质量的关键因素。由于篇幅关系,下游制品中,只以市场份额最大的硅橡胶为例具体展开介绍。

3.1 单体制备技术专利状况分析

截至 2013 年 9 月,检索到全球专利申请 4 222项,中国专利申请 218 件。下面从趋势、区域、申请人和技术分支等方面分别对单体制备 技术全球专利和中国专利进行分析。

3.1.1 专利申请趋势

3.1.1.1 全球专利申请趋势

单体的发展大致可分为四个阶段:其中1961~1972年稳速增长,由1961年的7项增加到1972年的94项;1973~1984年趋于稳定,1974年专利申请量为57项,一直至1984年,申请量的变化不大;从1985年开始至1993年,申请量呈现快速增长态势,由1985年的95项快速增加到1993年的165项;1994年之后,申请量基本保持在120项以上,虽然略有波动,但基本趋于稳定。

3.1.1.2 中国专利申请趋势

在2002年之前,中国单体制备技术领域的年专利申请量较少,未超过5件,这一时期我国单体制备技术发展尚处于萌芽阶段;2003~2006年是该技术发展较快的时期,申请量增长较快;2008~2011年,该技术发展迅猛,尤其在2011年申请量达到最大,为35件;近几年单体技术中国专利申请保持增长态势。

为了更清晰的对比国内和国外来华申请人的申请状况,对二者历年的申请量变化进行统计分析,发现在2000年之前,国内专利申请量较低;自2001~2007年开始增长,是该技术发展较快的时期;2008~2012年,专利申请量快速增长,技术发展迅猛,2011年申请量达到峰值35件。国外来华申请,从1985年开始到2002年,每年均有一定申请量。2003年申请量有所上升,之

后申请量一直保持平稳态势。整体上,近几年国 内申请保持高速增长,国外来华申请量维持稳 定。

3.1.2 专利申请区域分布

3.1.2.1 全球申请区域分布

分析全球专利申请区域分布,可以看出日本的专利量最高,1425项;美国第二,986项;德国第三,595项。其中日本、美国和德国三国的专利数量占采集到专利申请总量的67%,表明单体制备技术的专利申请主要来源于这三个国家,也反映了日本、美国和德国在单体制备技术领域的强大实力。中国排名第四,专利量为381项,但与日、美、德相比还有较大差距。

3.1.2.2 中国申请区域分布

在单体制备技术的中国专利申请中,国内申请占主导地位,约占整个申请量的62%(136项);国外来华申请占38%。其中德国的来华申请量最大,为38件,占17%;其次是美国,29件,占13%;其它依次还有法国(4%),日本(2%)等。

3.1.3 申请人分析

3.1.3.1 全球专利主要申请人分析

对采集到的全球范围专利数据按照申请人进行了统计排名。其中排在前 10 位的申请人分别是信越 (441 项), 道康宁 (346 项), 瓦克 (165 项), GE (151 项), 拜耳 (85 项), 智索 (82 项), 德古萨 (70 项), 罗地亚 (69 项, 蓝星收购), 日本东芝有机硅 (52 项) 和韩国先进科技学院 (51 项)。排名前 10 位的公司中 3 个日本公司, 2 个美国公司, 3 个德国公司, 1 个法国公司和 1 个韩国公司。表明日本、美国、德国的技术实力较强。

对采集到的全球单体制备技术专利申请的数据,按照申请量划分不同的等级进行分析发现,拥有100项以上专利申请的申请人的专利申请数量占总量的22%;拥有21~100项专利申请的申请人的专利申请量占总量的21%。拥有6~20项专利申请的申请人的申请量占总量的21%,拥有2~5项专利申请的申请人的专利申请量占总量的23%,拥有2项以下专利申请的申请人的专利申请量占总量的13%。由此可以看出,在单体制备技术领域存在一些较大申请量的公司,有一定的集中度,另外,参与研究的申请人

较多。

3.1.3.2 中国专利主要申请人分析

在中国申请专利的排名前 10 位的申请人为瓦克 (33 件)、道康宁 (23 件)、蓝星 (16 件)、江苏宏达新材料 (16 件)、中国科学院过程工程研究所 (11 件),杭州师范大学 (9 件)、浙江大学 (9 件)、浙江新安化工、中国石油天然气和 GE 各有 7 件。前 10 的申请人中有 7 个申请人为国内申请人,申请量为 75 件,而国外的 3 家公司的申请量为 63 件,国内在申请量的数量上略占优,但是排名前两位的瓦克和道康宁均是有机硅领域的主要申请人,二者的申请量远大于国内申请人。

3.1.4 中国专利申请技术领域分布

以单体制备技术中国专利申请为研究样本,对其专利申请相对集中分布的主要技术领域进行了分析,发现在单体制备技术中,甲基单体占74%(161项),苯基单体占比18%(40项),乙烯基单体(5项)和烯丙基单体(3项)分别占约2%,其它(9项)占4%。由此可以看出,甲基单体是专利申请的重点。

其中,在国外来华申请中有65件涉及甲基单体,9件涉及苯基单体以及1件涉及乙烯基单体。而在国内申请中有96件涉及甲基单体,25件涉及苯基单体,4件涉及乙烯基单体,另有3件涉及烯丙基单体。

甲基单体的制备受到持续关注,近期专利申请量较高;而苯基单体的制备在2002年之前关注极少,2003年之后逐渐有专利申请,表明苯基单体是近期研发的重点方向。

3.1.5 单体制备技术路线分析

3.1.5.1 单体制备技术的重点专利分布

工业上,合成有机氯硅烷的方法主要有有机 金属化合物法、加成法、缩合法、再分配法和直 接法5种。其中,前4种为间接合成法,即需通 过预制的氯硅烷转化而得,而直接法合成有机氯 硅烷的工序最简单,且不用溶剂,很快成为制取 有机氯硅烷最重要的方法,是目前工业化合成甲 基单体的方法。但是,它也存在产物组分复杂, 且不易制取高级烷基硅烷等缺点。金属有机化合 物法产物组分较少,并能制备混合烃基硅烷,但 需大量溶剂,易燃易爆;加成法和缩合法对合成 碳官能硅烷特别有用,但不能制取用量最大的甲 基氯硅烷;再分配法对解决单体生产中的不平衡、 实现综合利用及降低成本有利。而对综合性生产 厂来说,直接法是必不可少的,但还需辅以其它 方法,方能满足实际生产和降低成本的要求。

由于加成法在目前的甲基单体和苯基单体的工业化生产中应用较少,本文拟通过专利信息对单体(甲基单体、苯基单体)生产的其它4种方法进行技术发展路线的分析,找到单体制备技术演进情况,以便全面了解技术发展脉络,为企业技术开发提供参考。

通过单体制备技术的全球专利申请4 222项, 单体的发展历程,结合重点申请人、引用频次、 同族数量和产业专家意见,重点选取了80多项 具有代表性的专利进行分析, 并形成了单体制备 技术的发展路线图, 主要涉及直接法、格氏法、 缩合法、再分配法制备有机硅单体。直接法合成 甲基单体已有70余年的历史,生产工艺非常成 熟。对于直接法的改进,通常涉及原料的改良、 催化剂的选择、副产物/杂质的处理。格氏法, 可以生产多种苯基单体, 道康宁公司在这方面拥 有多件重要专利,并且已在中国布局。对于缩合 法, 其可用于合成苯基单体和乙烯基单体。杭州 师范大学对于热缩合法合成苯基单体做了大量工 作,但是由于纯化困难,若需工业化,仍需要进 行改进。再分配法对于硅烷的回收利用意义重 大, GE、蓝星、信越、瓦克在该方向都有关键 技术。另外, 我们还可以看出各个公司重点关注 的领域。通用电气在20世纪70~90年代在原料 和催化剂方面进行了大量的布局。道康宁从20 世纪70年代开始,特别关注副产物/杂质的处理 以及格氏法,并且近年来,道康宁仍然在这两方 面进行持续性的申请。信越在本世纪初到现在一 直对原料和催化剂方面进行重点关注。瓦克对直 接法中原料的改良、催化剂的选择、副产物/杂 质的处理均进行了重点关注。

3.1.5.2 直接法制备技术的发展路线

1941 年, GE 公司的 E. G. Rochow (US2380995)首先提出了由氯甲烷和硅粉在铜催化剂作用下反应直接合成甲基氯硅烷的技术。次年,穆勒(R. Müller)也取得了专利。此法具有原料易得、工序简单、效率高、且易于连续化大生产等优点。直接法在合成苯基氯硅烷方面也占有重要的地位,推动了有机硅工业进入新纪元,

一经问世,很快取代了格林雅法,成为工业上生 产甲基氯硅烷的唯一方法。

对于甲基氯硅烷的合成,如何提高直接法中主产物二甲基氯硅烷(Me₂SiCl₂)的含量,一直是各国研究的热点,也是直接法生产的技术关键。经由严格控制硅粉和氯甲烷杂质含量,使用高活性硅粉催化剂以及多组分助催化剂,流化床结构及流态化技术的进展,产物中 Me₂SiCl₂的含量已获得大幅度的提高。

通过选用高性能的触体(硅粉、催化剂和助催化剂)、合理结构的流化床反应器以及适用的工艺条件(反应温度、接触时间、系统压力、原料净化等)均可提高直接法的技术经济指标。目前技术朝着多种手段综合改进的方式发展,使用单一措施无法解决所有问题。

直接法制备甲基单体的技术发展路线, 主要 涉及原料、催化剂、副产物/杂质3方面。其中. 原料涉及硅粉、氯甲烷。对于硅粉, 技术发展从 硅粉的纯化逐渐向粒径分布、硅表面含氧量等表 面处理等方向发展。对于氯甲烷, 主要专利涉及 通过控制氯甲烷分压精确控制反应温度,以及用 污染的 HCl 循环制备氯甲烷的专利。催化体系 是直接法研究的重点,国内外主要申请人均有深 入研究。从20世纪40年代铜系催化剂开始、逐 渐演变为80年代添加助催化剂的四元铜系催化 体系,后来又发展为五元体系。其中助催化剂的 种类、用量的选择非常重要。对于副产物/杂质, 主要关注的改进点在于高低沸物、残留物、含氢 硅烷以及粉尘的处理。近年重点关注点在于高沸 物和残留物的处理。对于高沸物的处理,目前主 要采用路易斯酸催化,通过 HCl 或 H2来裂解高 沸物。对于残留物处理, 主要涉及磁选器分离和 残留物的回收利用。总而言之,在直接法制备单 体的技术中, 针对催化剂的改进是目前研发的热 点,主要涉及助催化剂种类的选择和优化、以及 助催化剂的表面处理等。其次从节能环保、降低 能耗的角度, 氯甲烷循环利用、高沸物处理以及 残留物分离目前也比较受关注的研究方向。

3.1.6 小结

有机硅单体制备技术申请量趋势整体稳步增长,其中全球专利申请量趋于稳定,中国专利申请量继续增长。全球申请中,日本和美国申请量居于前列,中国申请量虽然排名第4,但申请量

远低于美国和日本。日本、美国、德国的技术实力较强,全球排名前10的申请人中有3个日本公司,2个美国公司,3个德国公司。中国申请中,以国内申请人为主,国外来华申请中,联邦德国数量最多,其次为美国、法国和日本。甲基单体制备技术的申请在单体制备技术领域的申请量最多,而苯基单体的制备技术是单体制备技术领域近几年的重点研究方向。甲基单体的制备技术中,改进点主要在于原料、催化剂的改进,副产物的综合利用等,但道康宁、瓦克和信越的关注侧重点不同。道康宁采用格氏法实现了苯基单体生产的工业化,国内主要使用直接法生产苯基单体,热缩合法的研究也有一定基础。

3.2 硅橡胶专利状况分析

截至2013年9月,检索到涉及硅橡胶的全球专利申请量共18500项。从中国专利数据库(CNPAT)中检索并经过人工去噪后得到涉及硅橡胶并且申请人的申请量大于或等于3件的中国专利共1717件。在上述数据基础上分别对全球以及中国专利申请趋势、区域分布、申请人、技术分布等角度对该领域进行分析。

3.2.1 专利申请趋势

3.2.1.1 全球专利申请趋势

1955~2001年全球专利申请量基本呈逐年上升的趋势,2001年达到第一峰值915项,说明这个阶段是硅橡胶技术发展较快的时期,技术处于稳步积累的阶段。2001年后的申请量一直小幅波动,没有明显增长,始终维持在900件左右,2011年申请量达到顶峰947件。这表明全球范围内,硅橡胶领域的技术研发逐渐趋于稳定。

同时,为了了解硅橡胶领域的产业界对技术发展的关注程度,我们对硅橡胶领域的发明人状况按时间进行了排序,结果发现,硅橡胶领域发明人数量在 1955 ~ 1970 年期间数量很少,1971 ~ 2007 年(除了 2006 年下降)一直处于快速增长态势,特别是 1997 年之后,增长迅速;2007 年之后,发明人数量开始呈现下降趋势;由此可见,近年来硅橡胶领域的技术研发趋于平缓。

3.2.1.2 中国专利申请趋势

1993~2003年间, 硅橡胶中国专利申请量 呈波浪式上升趋势, 但申请量均低于 60件。 2004年申请量有大幅度增长, 首次突破百件大 关。2004~2012年间,除了2009年申请量有所回落外,其余均呈现稳步增长的趋势,并于2012年达到目前的顶峰209件。

为了更清晰的对比国内和国外来华申请人的 申请状况,我们对二者历年的申请量变化进行统 计分析。在硅橡胶领域中国专利申请中, 国内申 请量为869件,占51%,国外来华申请量为848 件,占49%。国内申请量与国外来华申请量基 本持平。从上图所示硅橡胶技术中国专利国内和 国外来华申请量变化来看,在1993至2002年这 一阶段中, 国内硅橡胶处于研发的起步阶段, 基 础比较薄弱,发展缓慢,国内申请长期维持在年 申请量15以下的低水平,远远低于同期全球的 硅橡胶申请量, 也低于同期国外来华的申请量, 这反映出我国硅橡胶技术整体落后于国外。在这 阶段中, 国外来华的申请量呈现波浪增长, 1996 年达到第一个峰值 26 件, 2000 年达到第二个峰 值 47 件,相较于同期超过 500 项的全球硅橡胶 申请量可以看出,这个阶段国外技术虽然处于逐 步增长的阶段, 但出于当时中国市场的开放程度 以及中国的经济发展程度, 国外企业对我国的专 利战略布局尚处于试探阶段,并未大规模开展。 在2003~2007年的这一阶段中,国内申请量稳 步增长,而国外申请量于2004年大幅增长,并 在随后四年内稳定增长,2007年时达到目前的 最高峰值96件,是同年国内申请量的两倍以上。 90 年代末期至20世纪初期,中国有机硅产业的 上游硅单体的产量和工艺水平大大提高,从而也 推动了下游产业硅橡胶的发展, 而国外企业不愿 看到中国有机硅工业的成长和发展,于2002年 和2003年对中国进行了倾销,同时开始了大规 模的专利战略布局。在2008~2012年的阶段中, 国内申请量快速增长,上述趋势是因为 2006 年 对美、日、英、德执行的反倾销税,促进了国内 上游硅单体产能和工艺的进一步增加,国内单体 的成本在下降,并且由于"十一五"期间随着 我国建筑、电子电器、汽车、玩具和工艺品等行 业的快速发展,对硅橡胶的需求量迅速扩大,市 场需求导致了企业以及研究院所对硅橡胶的研发 越来越重视,从而促进了硅橡胶技术的发展以及 专利申请量的提高。相反地, 国外来华申请量则 逐步开始萎缩, 国外来华申请量在 1993~2008 年之间均高于国内申请量,但 2009 年申请量萎

缩至45件,此后国外来华年申请量均低于国内申请量。

3.2.2 专利申请区域分布

3.2.2.1 全球专利申请区域分布分析

为了研究硅橡胶专利技术的区域分布情况,我们对所采集的数据按照最早优先权所属国家进行了统计,优先权所属国家反映了申请人首次申请所属的区域,折射了专利技术的起源国家,其数量也反映了这个国家在硅橡胶领域的研究实力。分析发现,硅橡胶领域的主要首次申请国家和地区是日本,共计9714项,占总申请量的49%;其次是美国,共计3695项,占总申请量的18%;然后是中国(1573项,8%)、德国(1497项,8%);欧洲、法国、韩国、英国、世界知识产权组织、苏联的申请量均为总申请量的5%以下,其它国家的申请量总和为3%。由此可见,硅橡胶领域的发明创造比较集中,主要是在日本、美国、欧洲(包括德国、法国、英国等)、中国完成,韩国也有一定的创新能力。

3.2.2.2 中国专利申请区域分布分析

硅橡胶领域国专利申请中国内申请和国外来 华申请基本上各占一半,国内申请为51%,国 外来华申请为49%。来自中国的申请人申请量 排名第一,为869件,占总申请量的51%;其 次是来自日本的申请人,325件,占总申请量的 19%;来自美国的申请人,284件,占总申请量 的16%;来自联邦德国的申请人,153件,占总 申请量的9%;来自其它国家的申请人,共86 件,占总申请量的5%。由此可以看出,硅橡胶 中国专利申请人主要来自中、日、美和德国,地 区分布非常集中,可见,美日德这三个国家对在 中国的专利布局是非常重视的。

同时,为了了解硅橡胶领域各主要申请人来源国家和地区的技术发展状况,课题组还对各主要申请人来源国家和地区的历年申请量进行统计分析发现,日本 1994 年起在中国硅橡胶领域开始专利布局,期间经历了四个阶段,第一个阶段为 1994~1999 年,年申请量均少于 5 件,认为这个阶段为日本在中国专利布局的初始阶段;第二个阶段为 2000~2003 年,年均申请量保持在10 件左右,认为这个阶段为日本在中国专利布局的发展阶段;第三个阶段为 2004~2007 年,

申请量增长势头很快, 年申请量突升至40件左 右,认为这个阶段为日本在中国专利布局的重点 阶段; 第四个阶段为 2008 年至今, 申请量有所 下降,其中2009年降至12件,其它年份的申请 量在 20~30 件之间,由于 2012 年和 2013 年的 数据并不完整, 所以尚目无法判断其具体趋势, 因此认为这个阶段为日本在中国专利布局的调整 阶段。美国和日本的历年专利申请量变化比较类 似, 专利申请量在 2000 年和 2004 年均有突增, 2009 年专利申请量有较大的下降。德国历年申 请量的变化比较平稳, 2003 年首次突破 10 件, 2005 年达到峰值 21 件, 之后有所下降。2002 年 之前,中国的历年申请量都较低,2003年之后 稳步增长, 2005 年首次超越日本、美国、联邦 德国,成为在中国申请量最大的国家,2008年 后申请量大幅增加,远高于其它国家。

3.2.3 申请人分析

3.2.3.1 全球专利主要申请人分析

硅橡胶领域申请量排名前10位的申请人,分别是信越(1863项),道康宁(1628项),GE(682项),东芝有机硅(669项),瓦克(419项),钟化(372项)、欧莱雅(331项)、东丽(291项),拜尔(217项)、罗地亚(205项)。排名前10位的公司中有4个日本公司,2个法国公司,2个德国公司、2个美国公司。由此可见,全球范围内日本公司在硅橡胶领域处于领先地位,占据技术优势。

我们对采集到的全球硅橡胶专利申请的数据,按照申请量划分不同的等级,对申请人进行分析。申请量大于101项的申请人其申请量总和为9181项,占全球申请总量的40%;申请量在21~100项的申请人其申请总量4241项,占全球申请总量的18%;申请量在20项以下的申请人其申请总量7455项,占全球申请总量的42%。由此可以看出,在硅橡胶领域存在申请量较大的公司,其申请总量占据将近一半的比例。

另外,对全球专利申请量排名前5的申请人的申请总量所占比例进行统计分析,可以看出前5位申请人信越、道康宁、GE、东芝有机硅和瓦克的申请量总和占全球专利申请总量的28.4%。

由此可见, 硅橡胶领域技术集中在少数规模 较大的申请人手中。

3.2.3.2 中国专利主要申请人分析

道康宁在中国的申请量为258 项,远超于其它申请人。在中国申请量排名第二至四位的分别是信越、瓦克和蓝星,分别为133、117 和94 项,远超申请量并列排行第五的迈图与GE。从中也可看出,全球五大有机硅公司,都十分重视在中国的专利布局。在前10 名申请人中,仅有蓝星和山东大学属于国内的申请人,其中蓝星的大部分专利还源自对罗地亚的收购,可见,硅橡

胶领域的专利申请中,虽然超过一半的申请是由 国内申请人所有,但国内申请人对硅橡胶领域的 技术研发并不集中,技术分布比较分散。

表 2 为硅橡胶领域中国专利申请量排名前 10 位的国外来华和国内申请人及申请量统计。

由表 2 也可看出,国外来华申请人的前 10 位均是国际知名企业,国内申请人申请量排名第一位为蓝星,后 9 位的申请量均不高,远低于国外来华申请人的申请量。

表 2 硅橡胶领域中国专利申请量排名前 10 位的国外来华和国内申请人及其申请量

国外来华申请人	申请量	国内申请人	申请量
道康宁	258	蓝星	94
信越	133	山东大学	21
瓦克	117	天津大学	18
迈图	33	成都硅宝	18
GE	33	清华大学	17
宝洁	31	吴江朗科化纤	16
3M 创新	22	烟台德邦	13
博士伦	20	佛山市金银河	13
庄臣及庄臣视力保护	17	中国科学院化学研究所	13
莱雅	16	江苏天辰硅材料	13

硅橡胶领域拥有3件以上专利申请的申请人 共有310个,其中排名前5位的申请人的申请总 量为668件,占总申请量的38%,也就是说前 1.61%的申请人占据了38%的申请量,可见该 领域中存在一些较大申请量的公司,相关技术较 高程度地集中在少数申请人手中(见图5)。

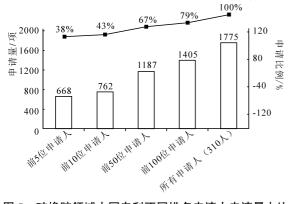


图 5 硅橡胶领域中国专利不同排名申请人申请量占比 3.2.4 中国专利申请技术领域分布

硅橡胶由于其优异的性能,在电子电器、汽车工业、土木建筑等行业中得到广泛应用,而随

着高新技术的发展,人们对硅橡胶的使用性能提 出了更高的要求、比如良好的力学性能、粘接性 能、导电性、导热性能等。但不同领域中的硅橡 胶对性能的需求不同,即使是同一种性能,不同 应用领域中的需求标准也不同。因此, 无论是单 纯按照应用领域还是单纯按照性能来对硅橡胶专 利申请的技术进行划分,均无法完整体现硅橡胶 领域的特点。为此,本次研究硅橡胶领域的 1713篇中国专利申请,通过人工阅读筛选的方 式,将硅橡胶专利申请技术进行了领域-性能的 二维分解。该二维分解的目的在于通过对领域和 该领域所需性能的研究,使国内申请人了解硅橡 胶的重要应用领域的主要竞争对手以及竞争对手 关注的性能, 达到该性能采取的技术手段, 并进 而如何避开竞争对手权利要求的保护范围, 实现 相同或更好的性能。

硅橡胶领域中,重点关注的性能有:稳定性能,其中包括耐高温性、耐低温性、耐溶剂性、耐侯性等;机械性能,其中包括硬度、强度、耐

变形性、弹性等;粘合性能,其中包括粘接性、剥离性;热学性能,其中包括导热性、隔热性;电学性能,其中包括电绝缘性、导电性介电性、抗静电性等;光学性能,其中包括透明性、透光性、折光性等;流体性能,其中包括流动性、流平性、流变性等;环保性能,其中包括低成本、污染少等;感官性能,其中包括手感、色泽、气味等;工艺,其中包括工艺流程的简化优化等。

无论在哪个领域,涉及稳定性的申请量都比较大,这是因为硅橡胶本身具有优良的耐高低温、耐老化、耐侯性等特点,因此大部分专利申请中都会提及该性能并做描述。除了稳定性能外,在电子电器领域,涉及机械、粘合、热学、电学、光学性能的申请量比较大;在汽车工业和土木建筑领域,主要关注的性能是机械性能和粘合性能;在电力电缆领域,涉及机械、电学和阻燃性能的申请量较多;在医疗器械领域,主要关注机械性能和感官性能;在个人护理领域,主要关注感官性能。就领域而言,电子电器领域硅橡胶的申请量是最大的。

道康宁在中国的硅橡胶专利布局十分密集, 涉及了所有领域以及大部分的性能。信越在中国 的硅橡胶专利布局重点在于电子电器领域,而在 工业部件和纺织用品领域的专利申请量非常低。 瓦克的申请中涉及的性能比较集中,主要是稳 定、机械和粘合,涉及其它性能的申请量较少。 蓝星的申请中,较多涉及电子电器领域、汽车工 业、土木建筑领域,性能主要涉及稳定、机械、 粘合、热学、工艺和环保。

3.2.5 小结

全球硅橡胶申请共计 19 801 项,申请量呈 稳步发展趋势。对于同一申请人申请量大于或等于 3 的中国专利申请共计 1 717 件,呈稳步攀升 态势,国外来华和国内申请在数量上平分秋色。

全球专利申请中, 日本和美国的申请量居于前 列,中国的申请量排名第三,但是数量远低于日 本和美国,而且起步较晚。此外,硅橡胶领域的 发明创造地区集中度较高。国外来华申请日本数 量最多,其次为美国、联邦德国。全球五大有机 硅公司重视对中国的布局。国内申请人对硅橡胶 领域的技术研发集中度不高,技术分布比较分 散。硅橡胶的申请主要涵盖电子电器、汽车工 业、土木建筑、电力电缆、医疗器械、个人护 理、工业部件、纺织工业这几个领域的应用,并 涉及稳定、机械、粘合、热学、工艺、环保、感 官、电学、阻燃、光学、流体及其它性能。其中 电子电器领域硅橡胶的申请量是最大的。道康宁 在中国的专利布局十分密集: 信越侧重于电子电 器领域; 瓦克侧重于稳定、机械和粘合性能的研 究: 蓝星较多涉及电子电器、汽车工业和土木建 筑领域。

4 结束语

有机硅全球专利申请主要分布于日本、美国、德国和中国;近几年日、美、德专利申请有所下降,中国专利申请量高速增长。在未来的发展中,中国有机硅产业还应当进一步加强关键技术研究,例如,在单体方面,应当全面提高甲基单体的生产技术指标,特别是催化剂改进、提高副产物综合利用率和氯回收利用率、降低综合能耗,重点加强催化剂和副产物利用方面的专利布局。此外,加强苯基单体、乙烯基单体等特种单体关键技术的研究,重点关注格氏法专利壁垒。硅橡胶产品开发应重视电子电器和汽车工业领域的应用。其中电子电器领域应用的硅橡胶产品要特别重视机械、粘合、电学、热学和光学性能的改进,汽车工业领域应用的硅橡胶产品要特别重视机械、粘合、环保和热学性能改进。

Patent Analysis of Silicone Industry

CUI Jun, CAI Lin-xin, ZHU Fang, MA Jin

(Dept of Invention of Chemical Examination, State Intellectual Property Office, Beijing 100088)

Abstract: Based on the related public patents before 2013, the statistics of the patent applications in global and China were analyzed. The patents in silicone industry were discussed in terms of patent filings, regional distribution, technical topics, and the applicants.

Keywords: silicone, silicone resin, silicone rubber, silicone fluid, silane coupling

有机硅产业专利态势分析



作者: 崔军, 蔡林歆, 朱芳, 马进, CUI Jun, CAI Lin-xin, ZHU Fang, MA Jin

作者单位: 国家知识产权局专利局化学发明审查部,北京,100088

刊名: <u>有机硅材料 ISTIC</u> 英文刊名: Silicone Material

年,卷(期): 2015(2)

引用本文格式: <u>崔军. 蔡林歆. 朱芳. 马进. CUI Jun. CAI Lin-xin. ZHU Fang. MA Jin</u> 有机硅产业专利态势分析 [期刊论文]-有机硅材料 2015(2)