

基于专利数据的聚苯醚产业分析

冯 刚

(国家知识产权局专利审查协作中心化学处, 北京 100083)

摘要 基于聚苯醚(PPE)专利数据,从专利申请的时间分布、地区分布、主要申请人、技术构成等角度详细剖析了PPE专利技术的整体发展态势。研究表明,PPE产业的发展重点在于PPE的合成和改性PPE,美、日、德三国全面垄断了从PPE合成到PPE改性的关键技术,在各个方面形成技术壁垒。建议国内企业和研究机构形成产业合力,尽快实现PPE的规模化生产,并在已有的技术基础上,继续推进和加快改性PPE的研发步伐。

关键词 聚苯醚 专利 产业分析

聚苯醚(PPE)是20世纪五六十年代首先由美国通用电气公司开发出来的一种热塑性通用工程塑料,其具有极佳的高温耐蠕变性、物理力学性能和电绝缘性能,且兼具吸湿性低、耐燃自熄性好、耐化学药品性、成型收缩率和热膨胀系数小等优点,但由于PPE的玻璃化转变温度高、熔融流动性差,导致其加工温度很高、能耗较大^[1]。为此采用物理或化学方法对PPE改性,以降低PPE的加工温度或进一步赋予其新的性能,逐渐成为PPE产业的关键技术之一。改性PPE由于在改善了加工性能的同时,还保留PPE的上述突出优点,因而逐渐发展成为五大通用工程塑料之一,在汽车、电子、机械、军工等领域得到了非常广泛的应用^[2-4]。

目前,限于研发和产能,国内PPE市场的消费量和增长速度还远远低于其他四类通用工程塑料,虽然我国PPE及改性PPE的年消费量超过10万吨,但绝大部分依赖国外进口,可用于高端领域的PPE更是受制于人。一方面,尽快实现上游PPE原料的自主生产以打破国外的长期垄断,降低PPE价格,实现PPE的稳定供货;另一方面,加大科研投入,以掌握下游改性PPE产品的核心技术,已经成为当前我国PPE产业发展刻不容缓的首要任务。

笔者以涉及PPE的专利数据为分析样本,从专利申请的时间分布、地区分布、申请人状况、技术构成等角度详细剖析了PPE专利技术的整体发展状况,在此基础上为国内PPE产业的发展提出了建议。

1 专利申请整体概况

分析整体申请情况时,以数据库EPDOC和WPI作为信息来源。检索涉及的关键词主要为:polyphenylene oxide、polyphenylene ether、PPO、PPE等。检索涉及的分分类号主要为:C08G65/44、C08G71/12、C08G65/48B、4J005/AA26、A05-H07等。检索采用分类号结合关键词的方式进行,将检索结果合并至EPDOC中,得到37136件申请;将检索结果合并至WPI中进行去重处理后得到17287件申请,以此作为下述分析的数据样本。限于数据库更新时间,该检索截至2010年5月。

1.1 时间分布

图1反映了从1955~2010年间PPE行业专利申请状况

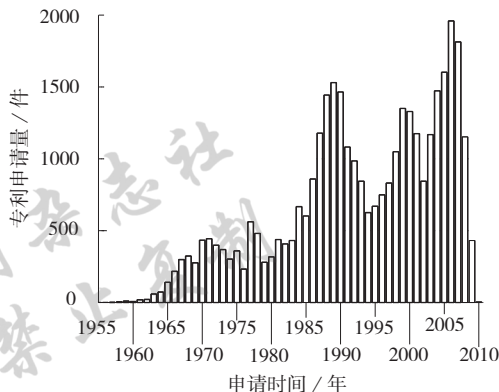


图1 专利申请量的申请时间分布

的整体发展脉络。从图1可以看出,自20世纪50年代末PPE实现工业化生产以来,专利申请量呈逐年上升的趋势,其中,分别在1970年、1990年、2000年和2006年出现四次明显的增长峰。这表明随着PPE合成工艺的成熟,PPE及其合金在越来越多的领域有了用武之地,其需求量和消费量的增加,使得该领域的投资和科研越加活跃。此外,PPE自初步实现工业化生产至今已经有近50年的时间跨度,但PPE行业依然能够长盛不衰,这也说明PPE的性能优异,是目前其他通用工程塑料所无法替代的。

1.2 地区分布

图2显示了各地区的专利申请情况。从图2可以看出,日本(JP)、美国(US)和德国(DE)的申请量分别为11056件、6504件和2549件,遥遥领先于其他地区的申请量。这与日、美、德三国较早进入PPE研发领域有关。美国的通用电气,日本的旭化成、三菱瓦斯、住友化学等公司,以及德国的巴斯夫,先后于20世纪60年代末和70年代末实现了PPE原料的工业化生产,并继而开发其合金产品,这些大公司在PPE领域的深入研究和积累,使得这三国的专利申请量大大高于其他地区的申请量。

1.3 主要申请人

表1详细列出了PPE领域专利申请量排名前15位的申

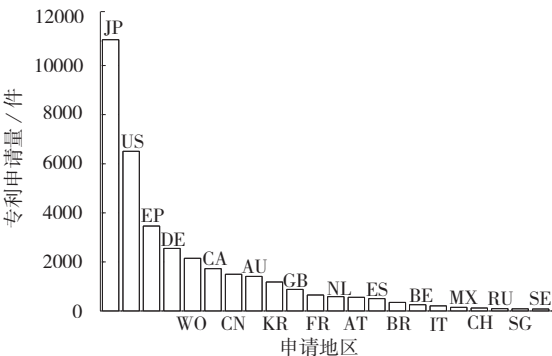


图2 专利申请量的地区分布

请人,这15家公司分属美国、日本、德国和荷兰。其中,通用电气公司可以称得上是“PPE之父”,该公司于20世纪50年代末率先合成出PPE,并于1965年首次实现万吨级PPE的工业化生产,经过几十年的技术积累,通用电气公司在PPE行业已经具有举足轻重的地位。20世纪80年代以来,德国的巴斯夫,日本的旭化成、三菱瓦斯、住友化学等公司也纷纷加入PPE市场的角逐。需要注意的是,通用电气公司中负责PPE研发和专利申报的通用电气公司塑料集团(GE塑料)已于2007年9月被沙特基础工业公司收购,从而成立了沙伯基础创新塑料知识产权有限公司。从表1还可以明显看出,这15家公司中,日本的公司占12家,充分反映了日本在PPE行业雄厚的整体实力。

表1 主要申请人

排名	公司代码	公司名称	专利申请量/件	国别
1	GENE	通用电气公司	1884	US
2	ASAH/ASAF	旭化成株式会社、旭化成陶氏有限公司	1700	JP
3	MITP/MITU	三菱油化株式会社、三菱化学株式会社	602	JP
4	SUMO	住友化学株式会社	578	JP
5	BADI	巴斯夫集团	520	DE
6	MATW/MATU	松下电工株式会社	492	JP
7	MITN	三菱瓦斯化学株式会社	389	JP
8	TORA	东丽株式会社	364	JP
9	IDEK	出光兴产株式会社	269	JP
10	KANF	钟渊株式会社	258	JP
11	MITK	三井东压化学株式会社	213	JP
12	SABI-N	沙伯基础创新塑料知识产权有限公司	171	NL
13	JAPS	JSR株式会社	162	JP
14	HITB	日立化成株式会社	162	JP
15	DAIL	大赛璐化学工业株式会社	156	JP

1.4 技术概况

图3示出PPE领域专利申请的分类号分布情况。由图3可知,PPE领域专利申请主要涉及如下技术:PPE共混物(C08L71)、PPE的合成及化学改性(C08G65)、使用有机配料(C08K5)、与聚苯乙烯的共混物(C08L25)、与未指明的高分子化合物的共混物(C08L101)、使用无机配料(C08K3)、含有高分子物质的制品或成型材料的制造(C08J5)、与聚酰

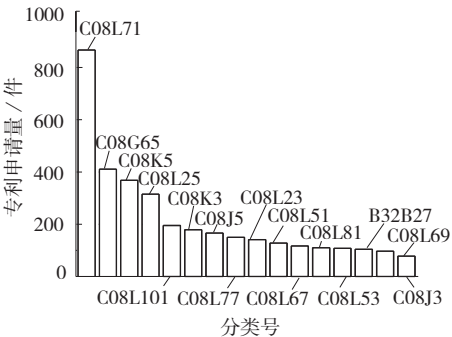


图3 专利申请量的分类号分布

胺的共混物(C08L77)、与聚烯烃的共混物(C08L23)、与接枝聚合物的共混物(C08L51)、与聚酯的共混物(C08L67)、与含硫聚合物的共混物(C08L81)、与嵌段共聚物的共混物(C08L53)、由合成树脂组成的层状产品(B32B27)、高分子物质的处理或配料的工艺过程(C08J3)、与聚碳酸酯的共混物(C08L69)。

其中,涉及C08L71的申请共计867件,表明PPE的共混改性(即合金化)是国外PPE领域角逐最为激烈的技术方向。同时,涉及C08L25、C08L101、C08L77、C08L23、C08L51、C08L67、C08L81、C08L53、C08L69的申请量依次为315件、195件、150件、141件、128件、117件、110件、108件和78件,综合反映了与PPE进行合金化的聚合物品种主要有聚苯乙烯、聚酰胺、聚烯烃、聚酯、接枝或嵌段共聚物、聚碳酸酯、聚砜及聚硫醚等,其中涉及PPE/聚苯乙烯合金(C08L25)和PPE/聚酰胺合金(C08L77)的申请量较高,这与市场上PPE/聚苯乙烯合金和PPE/聚酰胺合金的高消费量相一致。这两种PPE合金均属于目前PPE合金中的大宗产品,其中,PPE/聚苯乙烯合金属于第一代PPE合金,自1966年由美国通用电气公司以牌号Noryl推向市场以来,因其优异的力学性能、耐热性、阻燃性、尺寸稳定性及加工成型性,至今在市场上仍占有重要地位。PPE/聚酰胺合金同样是由美国通用电气公司于20世纪80年代,为改进Noryl合金耐油性和耐溶剂性差等缺点而开发出的第二代PPE合金,此后,德国巴斯夫,日本旭化成、住友化学、三菱瓦斯等公司也竞相开发这一产品,分别开发出Syron®、Jupiac®、Luranyl®等牌号。

其次,涉及PPE的合成及化学改性(C08G65)的申请量为411件,显示出PPE领域的另一个研究热点。PPE通常是由2,6-二苯酚在铜胺催化剂存在下经缩合反应制得,为了改善PPE的加工性能或赋予其新的功能,还可以通过化学改性在PPE分子结构中引入新的功能基团。相对于PPE合金化领域“千军万马”的场面,PPE合成工艺则主要集中于沙伯基础创新塑料知识产权有限公司(原通用电气塑料集团)、旭化成、三菱瓦斯、巴斯夫等少数企业手中,这411件申请中的绝大部分属于这些垄断企业,技术壁垒的构建也使得这些企业相应成为占据垄断地位的PPE原料供应商。

此外,在制备PPE合金时,常常需要配合加入有机或无

机助剂以改善或赋予合金相应性能,如加入导电炭黑提高合金的导电性、加入含磷阻燃剂提高合金的阻燃性等,因而涉及有机或无机填充改性(C08K5和C08K3)的申请量也相对较多,分别为368件和179件。

2 对国内PPE行业发展的建议

2.1 形成产业合力,尽快实现PPE国产化

目前,国内改性PPE的市场需求越来越大,但国内PPE树脂基本依赖进口,由此限制了国内PPE产业的进一步发展,同时我国PPE产业技术落后,研发机构又较为分散,如能形成产业合力,在PPE合成这一关键技术上尽快实现突破,必将给国内PPE产业的发展注入强大动力。需要指出的是,国内并不缺乏一些有实力的企业和科研机构,如掌握了PPE合成工艺的中国蓝星、能够制备高效催化剂的浙江大学,如果将它们的相关技术结合以实现产业化,必将缩短PPE树脂国产化的时间。如有可能,最好能够整合国内PPE企业和科研机构以构建PPE产业联盟,在专利技术、市场、研发等方面共同应对国外申请人的强势地位。

2.2 积极开展改性PPE相关技术的研究

相对于PPE合成工艺而言,国内申请人在改性PPE技术上的突破较为容易,如能以技术门槛相对较低、成本和风险相对较小的改性PPE作为基点,进而跟进PPE合成工艺的研究,从而“以点带面”地实现国内PPE产业的全面发展,不啻为国内PPE产业较佳的发展模式。

2.3 充分借助国家产业政策

国家已经将万吨级PPE工业化技术开发及产业化列入“十一五”国家科技支撑计划重点项目,此外,《中国至2050年先进材料科技发展路线图》中也明确列入了高性能工程塑料的研究和开发^[5],我国PPE产业应当好好把握这些政策机遇,积极自主创新,争取在关键技术上尽快取得突破。

2.4 积极消化吸收国外失效专利技术

通用电气、旭化成、三菱瓦斯等国外公司的部分中国专利其专利保护期限已经或即将届满,其中不乏仍具有市场前景的技术,如果国内企业和研究机构能够时刻关注国外主要企业的失效专利技术,在自身已有技术的基础上,通过对失效专利技术的充分消化和吸收,必将对我国PPE企业的技术创新和改造起到良好的助推作用。

参考文献

- [1] 汪多仁.合成树脂与工程塑料生产技术[M].北京:轻工业出版社,2001:47-50.
- [2] 钱伯章.聚苯醚树脂的发展现状[J].化工新型材料,2007,35(12):30-31.
- [3] 刘志富,纪立春,李坤.聚苯醚国内外现状[J].精细化工原料及中间体,2005(9):19-21.
- [4] 苑会林,钱丹.国产聚苯醚及其合金的研究进展[J].塑料工业,2007,35(9):1-3.
- [5] 中国科学院先进材料领域战略研究组.中国至2050年先进材料科技发展路线图[M].北京:科学出版社,2009:70-87.

ANALYSIS OF POLYPHENYLENE OXIDE INDUSTRY BASED ON PATENTS

Feng Gang

(Chemistry Department, Patent Examination Cooperation Center of SIPO, Beijing 100083, China)

ABSTRACT Patents on polyphenylene oxide(PPE) were analyzed and studied based on the application date, area, major applicant, and technical characteristic. It showed that PPE industry focused on modified PPE, while America, Japan and Germany had controlled the complete techniques of PPE from the polymerization to the modification, therefore technical barriers had been mounted. It was suggested that the domestic enterprises and research institutions must combine to achieve the industrial production of PPE, and continually promote the research and development for modified PPE.

KEYWORDS polyphenylene oxide, patent, industry analysis

有序多孔聚合物薄膜制备有进展

中科院兰州化学物理研究所先进润滑与防护材料研发中心日前在有序多孔聚合物薄膜制备方面取得新进展。研究人员提出了制备有序表面多孔聚酰亚胺薄膜的简易方法。首先将聚酰胺酸(PAA)/二甲基甲酰胺(DMF)溶液与二氧化硅微球混合,然后在真空下干燥,从而得到有序表面PAA/二氧化硅复合薄膜。通过热亚胺化和去除二氧化硅,得到二维有序表面多孔聚酰亚胺薄膜。研究人员还考察了制得的聚酰亚胺薄膜的润湿性,发现该聚酰亚胺薄膜的有序表面结构可将薄膜的润湿性从亲水性变为疏水性。(中聚)

氰特宣布扩大其聚合物添加剂产品的产能

2011年1月,氰特化工宣布在西弗吉尼亚州柳树岛启动将大幅提高其光稳定剂产品产能的项目。

据聚合物添加剂全球业务总监 Domenico Romanino 介绍,用于塑料和涂料的高性能紫外线稳定产品的需求在全球范围内持续增长,公司正在扩大用于生产 CYASORB THT 和 CYASORB CYNERGY SOLUTIONS 稳定剂产品的几条生产线来满足客户的需求并为他们创造价值。这一产能扩大项目预计2012年初完成。(鸿)

2011全球乙烯丙烯需求和产能将快速增长

据SRI咨询公司咨询师Mike Devanney表示,2011年全球乙烯需求有望在2010年的基础上增长约5%,总需求将达到约1.15亿t;而丙烯需求将增长约5%,为7350万t。据析迈公司称,2011~2012年全球乙烯产能有望增长约4.5%,为1.4亿t/a。中东地区的乙烯产能将快速增长,2014年前的年均增速将达到17%;而亚洲地区次之,年均增速为5%。

(中色)