

# 茂金属催化剂相关技术中国专利分析

班青

(山东轻工业学院 化学与制药工程学院, 山东 济南 250353)

**摘要:**以涉及茂金属催化剂的中国专利数据为样本,从中国专利申请量、申请人、技术构成等多角度详细剖析了国内茂金属专利技术的整体发展状况。研究表明:我国茂金属催化剂产业分布很不均衡,主要集中于催化剂本身。建议国内企业进一步完善和加强茂金属催化剂在烯烃聚合领域的应用和茂金属聚烯烃产品开发方面的研究,促进茂金属催化剂的产业化应用。

**关键词:**茂金属;催化剂;专利;技术;分析

中图分类号:O627

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2011)06-0103-05

## Analysis on Chinese Patents in Related Techniques of Metallocene Catalysts

BAN Qing

(School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shandong Polytechnic University, Jinan, Shandong 250353, China)

**Abstract:** The overall development of domestic metallocene patent techniques was discussed in detail taking Chinese patents data about metallocene catalysts as samples and based on the quantity of application, applicants, and technical constituents. The study showed that the industrial distribution of metallocene catalyst industry was quite unbalanced and mainly focused on the catalyst itself. So, it suggested that the domestic enterprises should focus on the application of metallocene catalyst in the field of olefin polymerization and the research on development of the olefin polymerization products, promoting the industrialized application of metallocene catalysts.

**Key words:** metallocene; catalyst; patent; technique; analysis

由茂金属和助催化剂组成的烯烃聚合催化剂,具有活性中心单一、可适用单体多,催化剂的活性、聚合物的立构规整性、分子量及分子量分布可通过改变配体结构而得到控制等特点。如二环戊二烯基二氯化锆[bis(cyclopenta-dienyl) zirconium dichloride]与甲基铝氧(CH<sub>3</sub>AlO)组成的催化剂用于乙烯聚合,活性比齐格勒催化剂高数十倍。茂金属催化剂用于生产聚乙烯、聚苯乙烯等共聚物,可合成茂金属聚乙烯、茂金属聚丙烯和茂金属聚苯乙烯等一系列聚烯烃新产品。采用茂金属催化剂还可合成一些特定结构的聚合物,如间规立构聚丙烯、间规立构聚苯乙烯、环烯共聚物、旋光性低聚物、聚亚甲基环烯等<sup>[1-4]</sup>。

茂金属催化剂及其烯烃聚合物的发展历史仅20余年,产业化仅10余年,目前正处于发展起步阶段。未来几年,全球茂金属聚合物生产将步入高速增长期,对茂金属聚合物的需求将以每年超过20%的速度增长,因此茂金属聚合物的崛起将带动整个高分子工业发展<sup>[5-6]</sup>。由表1可以看出,茂金属聚乙烯的需求在不断上升。

表1 1999—2010年线性低密度聚乙烯的需求量表

Tab. 1 The demands of linear low density

polyethylene in 1999—2010 百万 t

产品类型	年份			
	1999	2001	2005	2010
线性低密度聚乙烯	11	13	18	27
茂金属线性低密度聚乙烯	1.5	3.0	5.0	11.0

利用专利设置技术壁垒,以技术优势抢占产品市场的竞争手法,是目前技术领先国家最擅长使用的手段<sup>[7]</sup>。自茂金属被成功应用于烯烃聚合领域,世界各大石化公司、科研院所都致力于对茂金属催化剂的开发

收稿日期:2011-10-19

基金项目:山东省自然科学基金项目(Y2008B11)。

作者简介:班青(1970—),女,山东聊城人,副教授,博士,主要从事聚烯烃催化剂方面的研究. E-mail: banqing@spu.edu.cn.

研究,并申请了大量的专利,以期占领并保护各自的研究领域及相关技术<sup>[8-10]</sup>。因此,对茂金属催化剂领域的相关专利进行分析研究,分析竞争对手专利权利要求的范围,绕过专利障碍、实施专利规避也是一种极为有效的应对措施。

本研究的数据来源是国家知识产权局中国专利数据库,所采集的数据截至 2011 年 10 月:涉及茂金属催化剂的专利申请共 1002 件,其中发明专利 996 件,实用新型专利 6 件,实用新型专利全部属于茂金属催化聚合物的包装材料。本研究主要针对发明专利进行分析。

## 1 茂金属催化剂中国专利申请总体趋势

### 1.1 专利申请和公开量趋势

图 1 为茂金属催化剂的专利申请趋势图。由图 1 可以看出,自 1985 年专利法实施以来,1985—1993 年茂金属催化剂领域的专利申请量一直缓慢增长,处于萌芽期;1994—1998 年申请量开始猛增,处于发展期;1999—2006 年的申请较平稳,属于成熟期。这与我国 1993 年专利法二次修改、同年加入了专利合作条约(patent cooperation treaty, PCT),从 1994 年开始正式受理 PCT 申请有关。值得说明的是:2011 年的申请,特别是国外申请,有相当一部分还未公开,这一年的数据没有太多的参考价值 and 可比性;2010 年的国外申请也有部分还未公开。后续分析中情况相同。

1985 年以来,涉及茂金属催化剂的专利申请共 1 002 件,其中发明专利 996 件,外观设计 0 件。技术含量高的发明专利申请量占到 99.6%。由于发明专利申请在一定程度上反映了科研开发的能力和水平,茂金属领域专利申请的持续增长,显示了该领域活跃的研发状况。从技术领域看,茂金属催化剂领域的申请多数是关于催化剂、催化技术等方面的核心技术,更适合用发明专利保护。

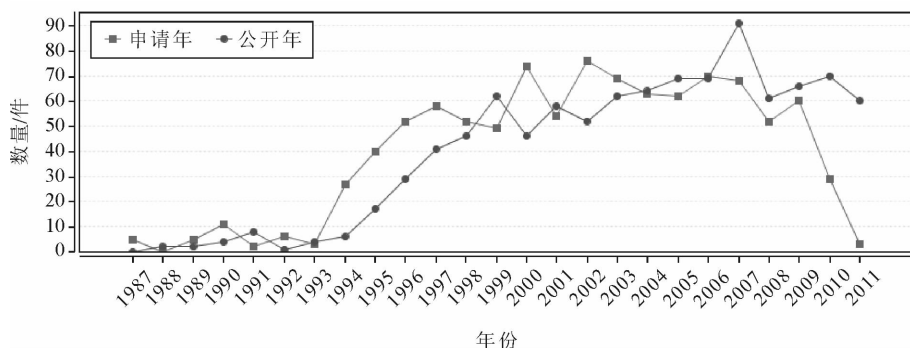


图 1 专利申请趋势图

Fig. 1 The trend chart of patent applications

从申请类型来看,国际申请 477 件,占 48%,国内申请 518 件,占 52%。国际申请包括 PCT 申请进入中国的和国外企业在中国直接申请的专利,国内外的申请量基本持平。而从年代申请趋势看,国内专利申请的增长趋势明显高于国外,说明国内的研发投入和研发水平都在不断增长。

### 1.2 申请人国省分布情况分析

对发明专利进行国内外申请区域分析(表 2)可以看出,专利申请主要集中在北京、上海、吉林等地,经济发达、技术先进、大型石化企业多是这些地区的特点。从对申请人的进一步分析可以看出,大部分专利申请集中在工矿企业、科研单位,个人申请很少,这与茂金属催化剂领域技术复杂、研发投入高、设备复杂等有关。

### 1.3 主要竞争者分析

从表 3、图 2 和图 3 可以看出,中国石油化工股份有限公司以 82 件的数量高居首位,远高于第二位埃克森化学专利公司的 47 件,申请人的集中也说明了技术集中度较高。排名前 5 的申请人,有 3 家属于国内的企业和科研单位,其发明人人数较多、专利活动年期长,说明我国在茂金属领域的申请量居领先地位,对该领域的研发投入较高。

表 2 国省综合状况分析表(前 10 国省)

Tab. 2 The analysis of comprehensive indices of countries and provinces (The first 10)

国省	专利数	发明专利数	PCT 发明专利数	个人	大专院校	科研单位	工矿企业	机关团体
上海	51	49	2	0	44	2	5	0
丹麦	16	9	7	0	0	0	16	0
内蒙古	21	21	0	9	2	10	0	0
加拿大	25	23	2	0	11	0	14	0
北京	217	217	0	0	104	66	47	0
南非	10	0	10	0	0	0	10	0
印度	18	0	18	0	0	0	0	18
台湾	19	19	0	0	0	10	9	0
吉林	43	43	0	0	42	0	1	0
四川	13	13	0	0	13	0	0	0

表 3 主要申请人综合指标分析表(前 10 申请人)

Tab. 3 The comprehensive indices of main applicants (The first 10 applicants)

申请人	专利件数	占本主题比例/%	活动年期	发明人数	平均专利年龄
中国石油化工股份有限公司	82	21.30	9	132	6.35
埃克森化学专利公司	47	12.21	10	108	14.81
中国科学院化学研究所	39	10.13	15	77	8.15
中国石油天然气股份有限公司	35	9.09	10	158	5.03
埃克森美孚化学专利公司	35	9.09	11	102	7.80
尤尼威蒂恩技术有限责任公司	34	8.83	9	103	7.88
弗纳技术股份有限公司	33	8.57	9	52	12.67
中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院	28	7.27	8	41	7.79
赫彻斯特股份公司	27	7.01	5	59	15.74
切弗郎菲利浦化学公司	25	6.49	7	50	4.04

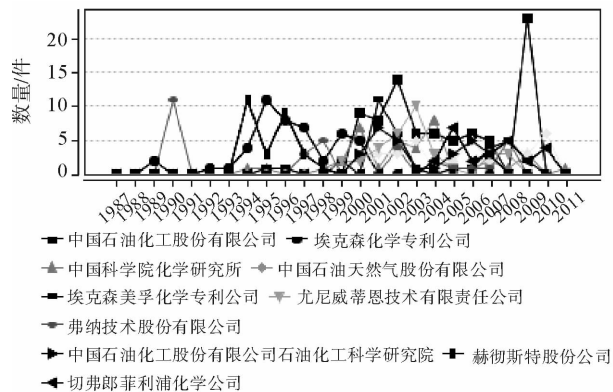


图 2 主要竞争者申报趋势分析图(前 10 申请人)

Fig. 2 The application tendency of the main competitors (the first 10 applicants)

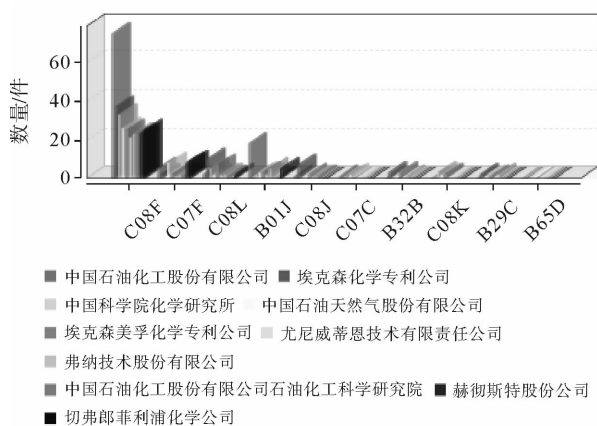


图 3 主要竞争者区域申请对比图

Fig. 3 The application areas of the main competitors

### 1.4 主要发明人分析

前 10 位发明人的申请量见表 4,主要发明人申报趋势见图 4,发明人的技术领域见图 5。前 10 位发明人的申请量没有明显差异,专利申请的技术领域也没有明显差异。说明茂金属技术尚处于发展期,没有形成具有垄断地位的发明人和申请人。除王亚明和姚小利在 2009 年出现申请高峰、阿巴斯·拉扎维在 1990 年和 2004 年申请高峰之外,其他申请人的申请都集中在 1995—2010 年之间,且年度申请量基本平衡。说明 1995—2010 年是茂金属催化剂技术的发展时期,技术研发是持续进行的,2011 年的数据还没有完全公开,不做讨论。大部分

发明人的技术领域集中在 C08F, 景振华、王亚明、姚小利、马忠林在 B01J 领域也有较多的专利申请。

表 4 主要发明人专利份额表(前 10 发明人)

Tab. 4 The patent shares of main inventors (the first 10 inventors)

发明人	李传峰	马忠林	王亚明	姚小利	景振华	阿巴斯·拉扎维	朱博超	胡友良	陈伟	韦少义
申请数量	32	32	32	29	28	24	23	22	22	21

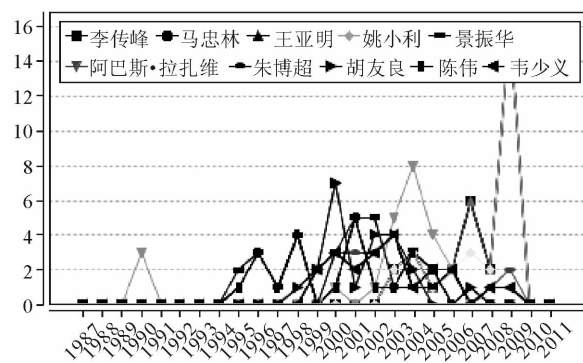


图 4 主要发明人申报趋势图

Fig. 4 The application tendency of the main inventors

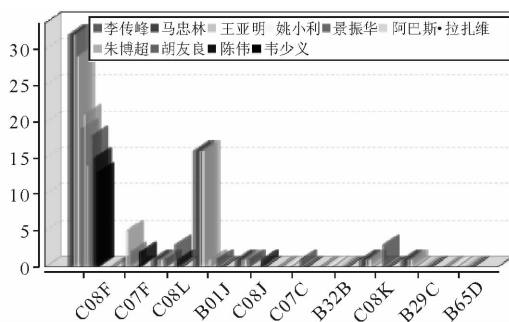


图 5 主要发明人技术差异分析图(前 10 发明人)

Fig. 5 The technical difference analysis of the main applicants

## 2 主要技术领域分析

由表 5 及图 6、图 7 可见,我国关于茂金属催化剂的研究主要是针对催化剂本身进行的,而对催化剂在烯烃聚合领域的应用和茂金属聚烯烃产品方面的研究较少,建议今后应加强这方面的研究,促进茂金属催化剂的产业化应用。各领域的年度申报趋势与茂金属催化剂领域专利申请总体趋势基本一致,有关催化剂应用方面的专利申请量在 1995—2010 年一直遥遥领先。

中国石油化工总公司 C08F 75 件, B01J 18 件, 远远高于其他申请人, 说明中国石油化工总公司在催化剂制备、催化剂应用方面居于技术领先地位。

表 5 茂金属催化剂中国专利的技术领域分布表

Tab. 5 The technical field distribution of Chinese patents of metallocene catalyst

技术领域	专利数/件	比例/%
催化剂	215	19.6
催化剂应用	692	63.1
茂金属聚合物产品应用	190	17.3

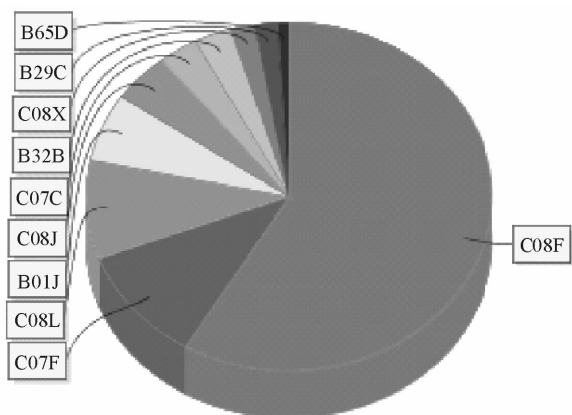


图 6 IPC 技术细分状况分析图(前 10 IPC 小类)

Fig. 6 The analysis of technical breakdown in IPC (The first 10)

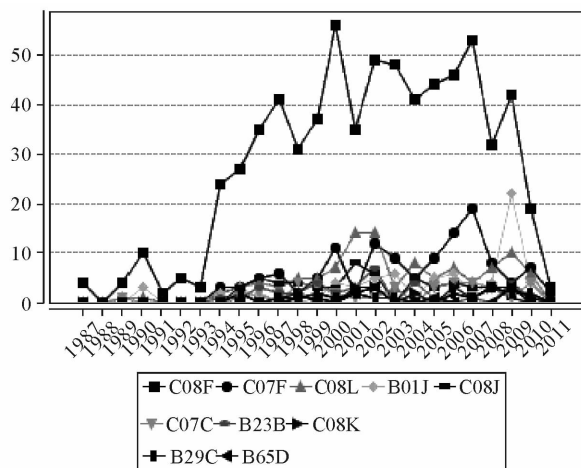


图 7 主要 IPC 技术申报趋势分析图(前 10 IPC 小类)

Fig. 7 The application tendency of main technology in IPC (The first 10)

### 3 结束语

与国外相比,我国在烯烃聚合用茂金属催化剂方面的研究还存在着较大差距,国内各大研究机构的研究水平亦参差不齐。由于茂金属催化剂的高活性、单活性中心能够“定制”产品的性能,因此茂金属催化剂仍将是未来聚烯烃催化剂研究领域的一个重要方向<sup>[11-13]</sup>。

结合目前我国茂金属催化剂研究的现状及专利状况,提出以下几点发展建议:继续研究开发新型茂金属催化剂,加快茂金属烯烃聚合物的产业化进程,缩小与国外公司在该研究领域和产业化方面的差距;开放负载型茂金属催化剂,降低茂金属聚合物生产成本;加强高性能茂金属聚烯烃产品的研发,以聚合物产品表征、加工及其市场应用为导向设计研究课题,以便为茂金属烯烃聚合物的应用奠定基础;加强产学研合作,使新的研究成果和专利技术尽快实现工业放大及产业化应用;加快催化剂的研究筛选,引进高通量筛选设备和技术,提高研发效率。

#### 参考文献:

- [1] KISSIN Y V, GOLDMAN A S. Chemistry and mechanism of alkene polymerization reactions with metallocene catalysts[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, 210(22): 1942-1956.
- [2] KAWAHARA N, SAITO J, MATSUO S, et al. Study on unsaturated structures of polyhexene, poly(4-methylpentene) and poly(3-methylpentene) prepared with metallocene catalysts[J]. *Polymer*, 2007, 48(26): 425-428.
- [3] KAMINSKY W, FUNCK A, HAEHNSEN H. New application for metallocene catalysts in olefin polymerization[J]. *Dalton Transactions*, 2009, 41: 8803-8810.
- [4] BUGADA D. Metallocene polypropylene resins for cast film applications[C]//SPE International Polyolefins Conference. Houston Texas, Feb. 25-28, 2007: 391-399.
- [5] RESCONI L, CAMURATI I. Metallocene catalysts for 1-butane polymerization[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207(24): 2257-2279.
- [6] KENJI M. Development of olefin polymerization catalysts[J]. *Shokubai*, 2008, 50(5): 433-434.
- [7] 冯刚. 聚苯醚产业中国专利分析[J]. *塑料工业*, 2010, 38(9): 1-4.  
FENG Gang. Analysis of china patents on polyphenylene oxide industry[J]. *China Plastics Industry*, 2010, 38(9): 1-4.
- [8] HIWARA M, MITANI M, FUJITA T. Olefin polymerization catalysts in these ten years[J]. *Shokubai*, 2008, 50(1): 31-34.
- [9] STEPHENS C H, POON B C, ANSEMS P, et al. Comparison of propylene/ethylene copolymers prepared with different catalysts[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(2): 1651-1658.
- [10] 李化毅, 张辽云, 李金阁, 等. Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO 催化乙烯和 ω-对甲苯基 α-烯烃共聚合的研究[J]. *高分子学报*, 2008(4): 371-377.  
LI Huayi, ZHANG Liaoyun, LI Jinge, et al. Copolymerization of Ethylene with ω-p-methylphenyl α-olefin Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO as a catalyst[J]. *Acta Polymrica Sinica*, 2008(4): 371-377.
- [11] 郝静君, 宋海斌, 崔春明. 吡咯茂钆络合物的合成及其催化的丙交酯聚合[J]. *中国科学(B辑:化学)*, 2009, 39(9): 959-964.  
HAO Jingjun, SONG Haibin, CUI Chunming. Synthesis and catalytic lactide polymerization of pyrrolyl-cyclopentadienyl samarium complexes[J]. *Science in China(Series B: Chemistry)*, 2009, 39(9): 959-964.
- [12] 吕春胜, 赵俊峰. 单环戊二烯基钛类茂金属催化剂的应用[J]. *工业催化*, 2008, 16(9): 1-5.  
LV Chunsheng, ZHAO Junfeng. Application of half-metallocene cyclopentadienyl-titanium catalysts[J]. *Industrial Catalysis*, 2008, 16(9): 1-5.
- [13] 李化毅, 张晓帆, 陈高涛, 等. 通过反应性单体法制备聚乙烯-接枝-聚甲基丙烯酸酯和聚乙烯-接枝-聚丙烯酸[J]. *高分子学报*, 2006(7): 848-854.  
LI Huayi, ZHANG Xiaofan, CHEN Shangtao, et al. Preparation of polyethylene-graft-polymethacrylates and polyethylene-graft-poly(acrylic acid) via reactive monomer method[J]. *Acta Polymrica Sinica*, 2006(7): 848-854.