

目 录

报告内容概要.....	1
第 1 章 概述.....	2
第 2 章 高性能橡胶总体专利分析.....	6
2.1 高性能橡胶全球/中国专利分析.....	6
2.2 溶聚丁苯橡胶专利分析.....	8
2.2.1 专利申请趋势.....	9
2.2.2 区域分布.....	10
2.2.3 申请人分析.....	11
第 3 章 溶聚丁苯橡胶重点技术专利分析.....	13
3.1 技术路线分析.....	13
3.2 溶聚丁苯橡胶补强领域专利分析.....	17
3.2.1“魔鬼三角”关键技术分析.....	18
3.2.2“魔鬼三角”核心专利分析.....	25
第 4 章 异戊橡胶重点技术专利分析.....	34
4.1 专利申请趋势.....	34
4.2 区域分布.....	36
4.3 技术主题分析.....	37
第 5 章 主要结论.....	43
5.1 针对高性能橡胶领域.....	43
5.2 针对溶聚丁苯橡胶.....	43
5.3 针对异戊橡胶.....	44

报告内容概要

目前我国合成橡胶产量、消费量均居世界首位，虽然已形成了相对完备的合成橡胶产业体系，但与发达国家相比，我国合成橡胶工业自主创新能力不强，在技术水平、生产规模、产品牌号、产品性能、知识产权保护等方面都存在较大差距。随着环境问题日益严重和汽车拥有量的不断上升，“绿色轮胎”的概念应运而生，由此作为“绿色轮胎”主要原料——高性能橡胶的需求量也不断增长，工信部发布的《新材料产业“十二五”发展规划》中多次提及扩大丁基橡胶，丁腈橡胶，异戊橡胶等高性能橡胶的生产规模，加快开发耐高低温硅橡胶和耐低温氟橡胶等品种。

本报告主要包括高性能橡胶的专利申请态势、专利的区域分布、重要申请人的专利布局，并对溶聚丁苯橡胶聚合技术的技术路线、涉及“魔鬼三角”的补强领域的专利以及异戊橡胶催化体系技术的专利进行了详尽的分析。本报告数据均采集自国家知识产权局专利检索与服务系统，数据截止时间为2010年12月31日。由于报告中专利文献的数据采集范围和专利分析工具的限制，加之水平有限，报告的数据、结论和建议仅供社会各界借鉴参考。希望社会各界进一步利用报告，同时欢迎社会各界多多批评指正。若有任何建议和意见，请您发送邮件至：chuzhanxing@sipo.gov.cn。感谢您的关注。

第1章 概述

高性能橡胶是具有某些突出物理性能的橡胶的总称，这些突出的物理性能通常指耐磨性，抗老化性，耐候性，抗静电性，耐溶剂性等等。高性能橡胶通常可以通过改变橡胶本身的化学结构和通过添加特殊助剂等来获得，例如一种橡胶本身不一定是高性能的，但通过添加抗静电助剂就赋予了该种橡胶突出的抗静电性能。高性能橡胶的品种很多，下面介绍溶聚丁苯橡胶（SSBR），异戊橡胶（IR），丁基橡胶（IIR），丁腈橡胶（NBR），氟橡胶和硅橡胶这六种橡胶的技术发展现状。

（1）溶聚丁苯橡胶

自 20 世纪 50 年代末溶聚丁苯橡胶问世以来，大致经历了三代的发展。第一代的产品是美国飞利浦公司和费尔斯通公司于 60 年代先后成功开发的采用有机金属锂引发阴离子聚合制得的溶聚丁苯橡胶。当时制得的溶聚丁苯橡胶产品回弹性、生热、耐磨性以及滞后损失性能均优于乳聚丁苯橡胶(ESBR)，但其加工性能及抗湿滑性能不佳。20 世纪 70 年代末期，随着聚合技术的不断进步，溶聚丁苯橡胶生产技术得到较快发展。通过对分子链端改性、乙烯基含量和序列分布的调整技术来改善溶聚丁苯橡胶产品的综合性能，比较均衡地解决了胎面胶的滚动阻力与抗湿滑性能这对矛盾，第二代溶聚丁苯橡胶产品的滚动阻力降低，抗湿滑性能和耐磨性提高。目前，国内外主要溶聚丁苯橡胶生产厂家都在重点开发与生产第二代溶聚丁苯橡胶。第三代溶聚丁苯橡胶是运用集成橡胶理念，通过分子设计和链结构的优化组合，最大限度地提高橡胶综合性能。

中国溶聚丁苯橡胶的研究开发始于 20 世纪 70 年代，经过多年的发展，生产能力得到了较大的发展。截止到 2011 年年底，中国有 4 套溶聚丁苯橡胶生产装置，总生产能力为 26.0 万吨/年，装置集中在中石化和中石油所属企业，除中石化北京燕山石油化工公司装置为国内技术外，其余 3 套装置均为引进技术。虽然中国溶聚丁苯橡胶的总生产能力占世界总产能的将近 20%，但由于产品质量不高、牌号较少，市场占有率较低。

目前，中国溶聚丁苯橡胶产品以第一代和第二代为主，主要应用于制鞋业，在轮胎中还很少正式使用。随着汽车工业的发展，对高性能轮胎的需求量增大，而高性能轮胎主要用胶为溶聚丁苯橡胶，因此，溶聚丁苯橡胶在轮胎制造中的需求量将进一步增加。中国也应加快该产品的开发和利用力度，以扩大溶聚丁苯橡胶品种牌号，调整产品结构的合理分布，满足不同用户的需求，还要拥有自主知识产权的核心技术，这样才能不受制于人。

（2）异戊橡胶

异戊橡胶的工业化生产开始于 20 世纪 60 年代,发展至今,基本上采用溶液聚合法,采用的催化体系主要是钛系,锂系和稀土系三种。主要的生产技术包括:俄罗斯的雅罗斯拉夫工艺、美国固特里奇工艺、意大利的斯纳姆及荷兰的壳牌工艺。目前工业上异戊橡胶主要采用 Ziegler Natta 催化剂体系的溶液聚合法来生产,一般以 $TiCl_4-AlR_3$ (R 多为异丁基) 钛系催化体系为主。工业上,溶液聚合生产技术已基本成熟,其进展除了进一步改进催化体系外,主要是稳定控制生产和节能,从而产生了本体聚合技术,为了实现节能目的,不使用溶剂、可节能 70%~80% 的本体聚合技术受到广泛重视。

2009 年以前,中国还没有异戊橡胶工业生产装置,所需产品全部依赖进口。但对异戊橡胶的研究早在 20 世纪 60 年代就开始了。中科院长春应化所在世界上最早公布了以稀土催化剂聚合双烯烃合成高顺式结构聚合物的研究成果。20 世纪 70 年代确立了由稀土羧酸盐、烷基铝和氯化物组成的三元催化体系及由氯化稀土配合物和烷基铝组成的二元催化体系合成异戊橡胶。

“十一五”期间,随着国内乙烯产能的增长,碳五资源大丰富,分离技术日益成熟和完善,国内异戊二烯实现了规模化生产,消除了制约异戊橡胶发展的原料瓶颈,异戊橡胶技术研发和应用全面提速,同时在稀土异戊橡胶技术研发方面获得重大突破^①,主要的研究单位是中科院长春应用化学研究所、中石油吉林石化分公司、中石化北京化工研究院燕山分院、青岛伊科思新材料股份有限公司等。

(3) 丁基橡胶

20 世纪 40 年代,丁基橡胶问世,生产方法主要有淤浆法和溶液法两种。淤浆法技术由美国埃克森美孚公司和德国拜耳公司垄断;溶液法由俄罗斯陶里亚蒂合成橡胶公司与意大利 Pressindustria 公司合作开发。目前,世界上只有美国、德国、俄罗斯、意大利等少数几个国家拥有丁基和卤化丁基橡胶的生产技术,其中美国埃克森美孚和德国朗盛的丁基、卤化丁基橡胶生产技术和新产品开发能力在世界上处于绝对领先地位^②。

中国从 20 世纪 60 年代开始聚异丁烯的合成研究,1966—1983 年,兰州石化公司石化研究院进行了淤浆和溶液聚合工艺合成丁基橡胶的研究与工业化开发,为淤浆法丁基橡胶的工业化积累了经验。燕山石化公司从 1983 年开始筹建丁基橡胶工业生产装置,1996 年与意大利 Pressindustria 公司签订了技术转让合同,于 1997 年动工,1999 年建成投产,2002 年达到设计生产能力。在试生产期间,燕山石化公司和北京化工大学对丁基橡胶装置进行联合攻关,开发出具有自主知识产权的丁基橡胶聚合新工艺,先后解决了产品门尼黏度波动大、降解、变色和不饱和度低等质量问题。

(4) 丁腈橡胶

丁腈橡胶于 1930 年在德国首先试制成功,在二战期间,NBR 生产不断扩大,期间将聚

^①梁晓霏等.异戊橡胶产业发展前景分析[J].石油化工技术与经济,2011(6):1-2

^②钱伯章.丁基橡胶的技术进展与国内外市场分析(上)[J].上海化工,2012(5):30-32

合技术由间歇聚合改为连续聚合。目前世界上生产厂家如拜尔、Goodrich 公司、瑞翁以及 JSR 都采用低温乳聚法。

1962 年,中国从前苏联引进热法乳液聚合技术开始 NBR 的生产,之后陆续引进日本技术扩产 NBR,引进的这些装置在建设和运行中仍然存在一些问题,如装置能耗偏高,成品水分含量超标,塑炼困难等,为了面对国际原料价格的起伏不定和国外产品的冲击,国内企业亟需消化吸收引进技术,加大科研开发力度,解决产品质量问题。

(5) 氟橡胶

氟橡胶最早由美国杜邦公司开发并成功商业化,但由于价格昂贵及当时消费水平限制,氟橡胶在工业上的实际应用较少。直到 20 世纪 50~70 年代初期,由于当时全球处于冷战时期的军备竞赛,使氟橡胶得到迅猛发展。在 20 世纪 60 年代中后期以后,多种新型高性能氟橡胶相继问世,并投入工业化生产与应用。氟橡胶的生胶发展经历了基础型氟橡胶、易加工型氟橡胶、低压缩永久变形氟橡胶、耐高温氟橡胶、耐低温耐流体氟橡胶等五个阶段。

中国自 20 世纪 60 年代开始研制氟橡胶,先后成功研制出以聚烯烃为主的氟橡胶和羧基亚硝基氟橡胶。20 世纪 80 年代又开发了全氟醚橡胶及氟化磷腈橡胶等。目前,国内氟橡胶主要生产企业有上海三爱富、中昊晨光、江苏梅兰等。随着中国汽车、航空航天、炼油精密设备等行业的快速发展,国内氟橡胶的需求量呈现出快速增长趋势,导致产能进一步发展^①。

(6) 硅橡胶

硅橡胶最早由美国通用公司以三氯化铁为催化剂合成,1945 年,硅橡胶产品 SR-73 和 SR-74 问世,1948 年,采用高比表面积的气相法白炭黑补强的硅橡胶研制成功,使硅橡胶的性能跃升到实用阶段。此后,随着合成加工技术的不断改进,如甲基乙基硅氧链的引入,集中交联,新的硫化助剂和硫化体系的应用,使硅橡胶的综合性能大大提高。

中国硅橡胶的工业化研究开始于 1957 年,陆续开发出甲基硅橡胶、乙基硅橡胶等高温硫化硅橡胶,双组分和单组分硫化硅橡胶,液体硅橡胶,亚苯基醚硅橡胶等。主要的研究院所是北京化工研究院,晨光化工研究院,武汉化工研究院等。

近 10 年来,伴随着亚太地区汽车及轮胎工业的快速发展,世界橡胶工业产能布局发生了重大变化,天然橡胶生产 92%集中在亚洲,其中泰国、印尼和马来西亚三国占全球的 70%。世界各国合成橡胶生产装置或有关闭、或有新建,在 2009 年后以新建为主,全球产能从 2000 年的 1 229 万吨/年增长到 2009 年的 1 237 万吨/年和 2010 年的 1 421 万吨/年。

目前世界合成橡胶生产能力的增减呈现两大特点,一是由欧美地区向亚太地区转移,生产能力增长尤以中国、东南亚、韩国最为突出;二是合成橡胶产能逐步向大型集团公司集中。其中,合成橡胶生产能力的增减也因产品品种而异。欧美地区乳聚丁苯橡胶产能大幅减少,溶聚丁苯橡胶明显增加。全球溶聚丁苯橡胶产能由 2000 年的 67 万吨/年增长至 2010 年的 117 万吨/年,增幅 53%。

^① 蔡昉.中国主要含氟聚合物现状和发展建议[J].化学工程师, 2009(7): 60

中国高性能橡胶主要消费领域在轮胎和制鞋工业，两者的消费量约占总消费量的 65%。其中轮胎工业占主要胶种消费总量的 40%。随着中国轮胎等工业的不断发展，对橡胶的需求量将不断增加，为高性能橡胶产业的发展提供了发展机遇。

第2章 高性能橡胶总体专利分析

合成橡胶的品种很多，应用领域也很广泛，但随着应用领域的不断扩展以及对橡胶本身性能的要求不断提升，人们对高性能橡胶的研究越来越多。

目前中国合成橡胶产业还存在高端产品靠进口为主，缺少创新产品，研究成果转化慢，具有国际影响力的企业太少等问题。

本章将对所选取的六种高性能橡胶进行总体的专利分析，主要涉及申请趋势，区域分布和申请人分析，本章的分析样本为六种高性能橡胶的全球专利申请 89256 项，中国专利申请 13214 件，截止日期为 2010 年 12 月 31 日。

2.1 高性能橡胶全球/中国专利分析

截至 2010 年 12 月 31 日，六种高性能橡胶的全球专利申请总量为 89256 项。其中异戊橡胶的专利申请量最大，占总量的 35%，溶聚丁苯橡胶的专利申请量最少，占总量的 6%。具体参见表 2-1-1。

异戊橡胶是最早研制出来的合成橡胶，因其与天然橡胶的性质类似，是天然橡胶的替代物，被大量地用于制造轮胎和其它橡胶制品，但异戊橡胶在某些方面的性能不如天然橡胶，一直以来，研究人员都在试图研究出性能更好的异戊橡胶，因此异戊橡胶比其它高性能橡胶的专利申请量要大一些。

溶聚丁苯橡胶是丁苯橡胶的一种，丁苯橡胶还包括乳聚丁苯橡胶，因其价格便宜，所以市场需求量大。但乳聚丁苯橡胶的性能，特别是抗湿滑性和抗滚动阻力方面不如溶聚丁苯橡胶，所以现在国外很多高档轮胎的胎面胶都使用溶聚丁苯橡胶，另外溶聚丁苯橡胶的应用领域不宽，主要是轮胎，胶鞋和胶管，因此溶聚丁苯橡胶的专利申请量并不多。

对于其它橡胶，有的需求量不大，但是应用的领域广泛，所以专利申请量也比较大，例如硅橡胶。

表 2-1-1 六种高性能橡胶的专利申请量、应用领域及主要申请人

品种	全球申请量			中国申请量			主要应用领域	主要申请人
	总量	聚合	加工及应用	总量	聚合	加工及应用		
溶聚丁苯橡胶	5741	1954	4712	1386	238	1102	轮胎, 胶鞋, 胶管	固特异, 普利司通, 旭化成, JSR, 瑞翁
异戊橡胶	31192	7136	26227	2333	551	2082	轮胎, 胶带, 胶板, 胶管, 医疗用具	普利司通, 住友橡胶, 横滨橡胶, 固特异, JSR
丁基橡胶	10294	803	10203	1041	84	1012	汽车内胎, 医用瓶塞, 防水卷材	横滨橡胶, 普利司通, 固特异, 住友橡胶, JSR
丁腈橡胶	18246	1808	17002	2047	199	1853	耐油橡胶制品	瑞翁, 横滨橡胶, 固特异, 普利司通, JSR
氟橡胶	9690	626	9212	3406	119	3312	汽车、石油、化工和机械等行业	大金, 杜邦, 施乐, 旭硝子, 3M, 信越化学
硅橡胶	16205	2384	15115	3001	188	2832	航空航天, 电子电器, 化工, 汽车, 仪表, 医疗卫生, 日常生活	信越化学, 道康宁, 瓦克化学, 通用电气

对六种高性能橡胶专利申请量区域分布进行分析, 数据表明, 从六种高性能橡胶的总量来看, 专利申请量最多的是日本 (约占全球总专利申请量的 50%), 其次是美国, 然后是中国、德国、俄罗斯和韩国。从六种高性能橡胶分别来看, 也基本如此, 日本最多, 美国次之, 其它四个国家根据橡胶的品种不同略有不同。由此可见, 日本和美国在高性能橡胶领域占有绝对的统治地位。具体参见图 2-1-1。

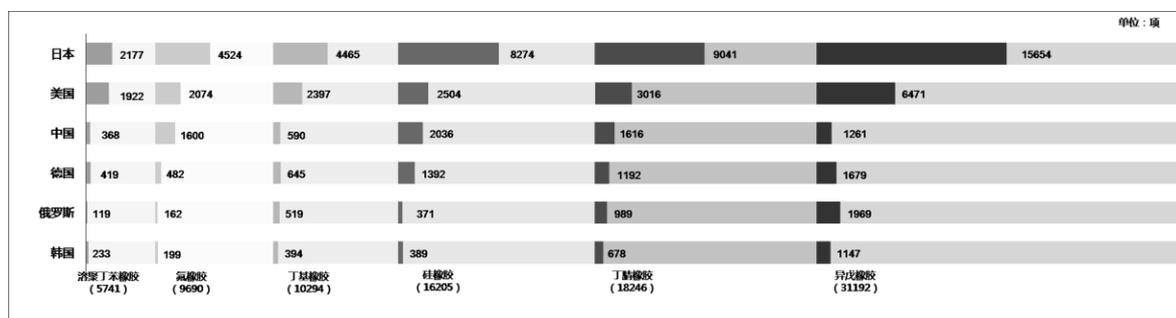


图 2-1-1 六种高性能橡胶专利申请量区域分布

六种高性能橡胶全球专利申请量排名靠前的申请人不近相同，作为通用型橡胶，溶聚丁苯橡胶，丁基橡胶，异戊橡胶和丁腈橡胶，主要申请人包括普利司通，固特异，JSR 等。作为特种橡胶，氟橡胶和硅橡胶，主要申请人包括信越化学和大金等，这个领域的申请人专业性较强，例如信越化学，主要从事有机硅的研发、生产和销售，大金则是主要从事和氟化学相关领域的研发、生产和销售。对于应用领域比较集中的高性能橡胶，例如溶聚丁苯橡胶、丁基橡胶和异戊橡胶，这些橡胶品种主要用于轮胎，因此其专利申请量排名靠前的申请人也都是大型轮胎企业，例如普利司通，固特异。作为原料橡胶的生产企业，如瑞翁和 JSR 这样的大型化工企业，在合成橡胶的研发能力上都比较强，但研发也有侧重，瑞翁在丁腈橡胶方面的技术比较先进，其在丁腈橡胶全球专利申请量排名第一。具体参见图 2-1-2。

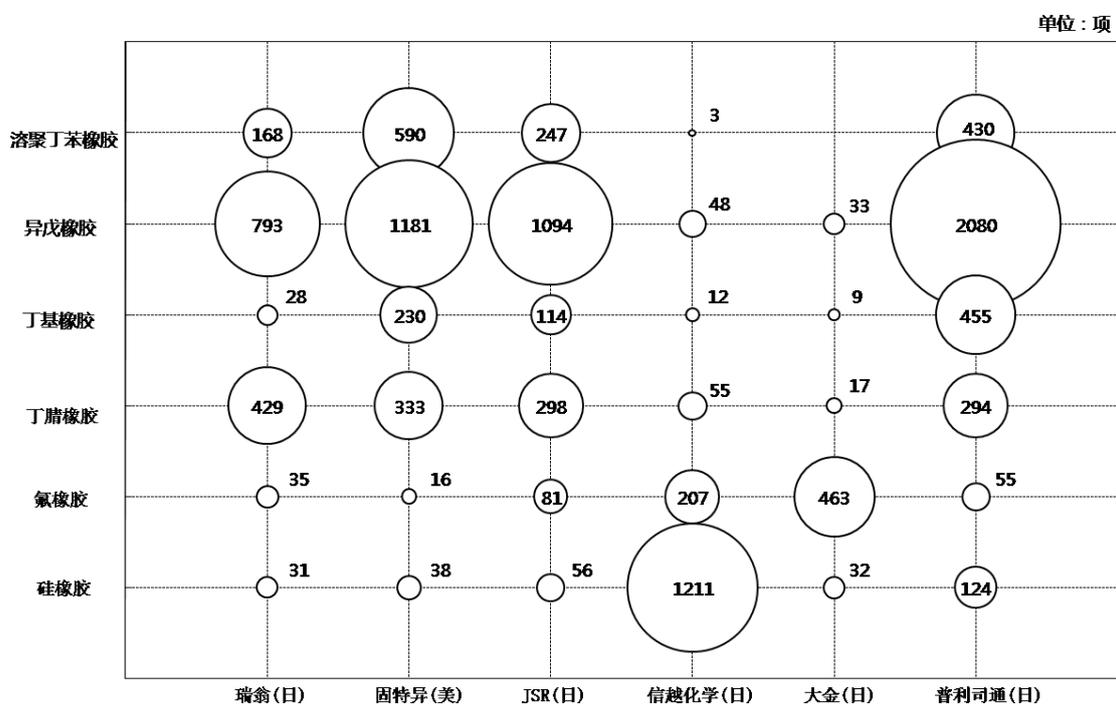


图 2-1-2 六种高性能橡胶全球专利申请人构成

2.2 溶聚丁苯橡胶专利分析

溶聚丁苯橡胶（solution-polymerized styrene-butadiene rubber, SSB_R）是丁二烯与苯乙烯在烃类溶剂中采用催化剂引发阴离子聚合制得的共聚橡胶，具有耐磨、耐寒、生热低、收缩性低、色泽好、灰分少、纯度高以及硫化速度快等优点，兼具有滚动阻力小、抗湿滑性和耐磨性能优异等优点，在轮胎工业，尤其是绿色轮胎、防滑轮胎、超轻量轮胎等高性能轮胎中具有广泛的应用。另外，由于溶聚丁苯橡胶具有触感好、耐候性好、回弹性好以及永久变形

小等优点，可用于制作雨衣、毡布、风衣及气垫床等，还可制作发泡均匀、结构致密的海绵材料。溶聚丁苯橡胶由于其良好的辊筒操作性、压延性、耐磨性以及高填充性，还广泛应用于制鞋业，用它制作的鞋，具有色泽鲜艳、触感良好、表面光滑、花纹清晰、不易走形以及硬度适中等特点。与乳聚丁苯橡胶（ESBR）相比，溶聚丁苯橡胶具有生产装置适应能力强、胶种多样化、单体转化率高、排污量小、聚合助剂品种少等优点，是目前世界各国重点研究和生产的新型合成橡胶品种之一，开发利用前景十分广阔^①。

2.2.1 专利申请趋势

溶聚丁苯橡胶领域的全球专利申请发展趋势基本和其聚合领域的发展趋势一致，都是经历了以下四个阶段，参见图 2-2-1。

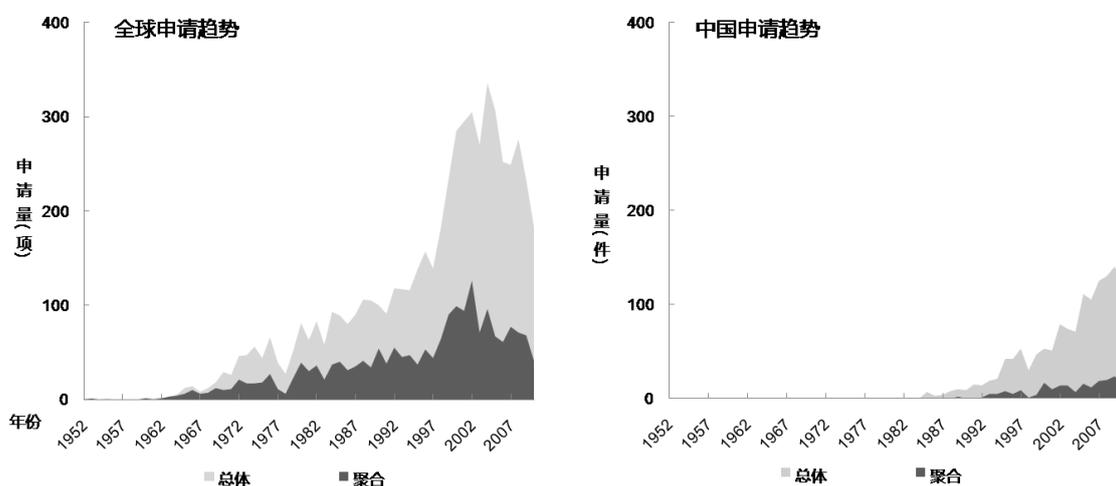


图 2-2-1 溶聚丁苯橡胶及其聚合领域全球和中国专利申请趋势

（一）技术萌芽期（20 世纪 50 年代末至 20 世纪 70 年代初）

20 世纪 50 年代末期，美国飞利浦公司采用有机金属锂引发阴离子聚合成功地开发了溶聚丁苯橡胶，并于 20 世纪 60 年代初由美国飞利浦公司和费尔斯通公司率先实现溶聚丁苯橡胶工业化，一直到 1971 年之前，每年全球专利申请数量只有几件。

（二）平稳增长期（20 世纪 70 年代初至 20 世纪 90 年代末）

这一时期全球专利申请量平稳增长，美国和日本继续在研发、申请方面独占鳌头，而最明显的是德国，专利申请量快速增长。这一时期与第二代和第三代溶聚丁苯橡胶相对应，研究的目的集中在解决滚动阻力与抗湿滑性能这对矛盾上。通过分子链端改性、乙烯基含量和

^①崔小明. 溶聚丁苯橡胶生产技术进展及市场分析（上）[J].上海化工,2012（6）.

序列分布的调整以及集成橡胶理念的运用，改善了溶聚丁苯橡胶的综合性能，

(三) 快速增长期（20 世纪 90 年代末至 21 世纪初）

这一时期申请量快速增长，溶聚丁苯橡胶技术发展也很快，对于第二代溶聚丁苯橡胶的改进仍然在继续，但研究的热点更多地集中在运用集成橡胶理念以及分子链、链端的改性技术，通过分子设计和链结构的优化组合，最大限度提高橡胶综合能力。

(四) 技术调整期（21 世纪初至今）

这一时期全球申请量有所下滑，技术进入调整时期，第二、三代溶聚丁苯橡胶的改进研究趋于平缓，第四代、第五代溶聚丁苯橡胶正在研发阶段。

溶聚丁苯橡胶领域在中国的专利申请，从 20 世纪 80 年代初期开始有零星专利出现，自 1993 年开始缓慢增长，这是由于 1992 年法国米其林公司提出“绿色轮胎”概念以来，“绿色轮胎”概念深得人心，各国争相发展，而由于溶聚丁苯橡胶轮胎节能的特点，成为发展“绿色轮胎”的重要突破方向，到了 2000 年，申请量开始大幅增长，在 2007~2009 年，申请量达到峰值，这与国外企业进驻中国，开始专利布局是分不开的，例如普利司通 2000 年进入中国建厂。

2.2.2 区域分布

全球溶聚丁苯橡胶领域的专利申请高度集中，溶聚丁苯橡胶的研发和技术创新主要集中在日本和美国，这两个国家的专利申请量占全球总申请量的 70%以上，在溶聚丁苯橡胶聚合领域也是如此，具体参见图 2-2-2。

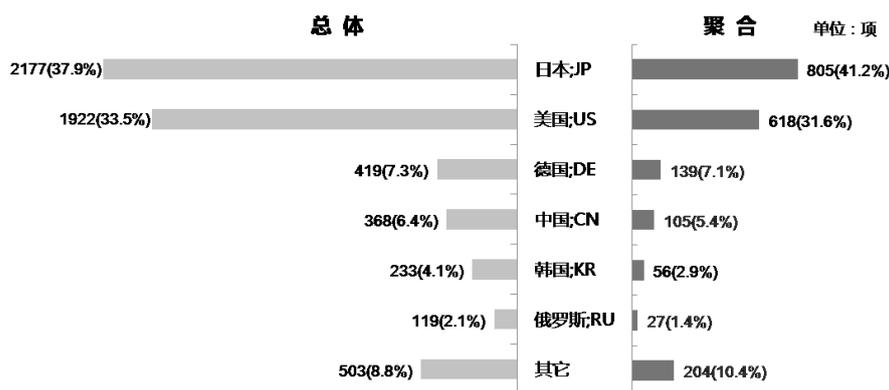


图 2-2-2 溶聚丁苯橡胶及其聚合领域全球专利申请量区域分布

日本在溶聚丁苯橡胶领域的专利申请量排名第一，占该领域全球总申请量的 37.9%，而在溶聚丁苯橡胶聚合领域的申请也是排名第一，占该领域全球总申请量的 41.2%。这与日本经济在“二战”后高速发展有关，普利司通、JSR、瑞翁、旭化成、住友橡胶和横滨橡胶等

跨国公司的发展势头强劲,这些轮胎企业或化工原料生产企业在合成橡胶研发方面实力非常强,而且日本的汽车产业也飞速发展,直接带动了合成橡胶产业的发展,尤其是高性能轮胎所用的原料,例如溶聚丁苯橡胶。

美国的专利申请量排名世界第二,占该领域全球总申请量的 33.5%。美国是最早成功开发溶聚丁苯橡胶并将其工业化的国家,在研发方面的投入很多,实力也很强大,拥有的大型跨国企业众多,如固特异、埃克森等。

德国的专利申请量排名世界第三,占该领域全球总申请量的 7.3%。德国是汽车制造大国,拥有顶级的汽车制造公司,如奔驰、宝马、大众等,这就刺激了其在高性能轮胎上的需求,带动了合成橡胶技术的发展。

中国的专利申请量仅次于德国,排名世界第四,占该领域全球总申请量的 6.4%。作为世界上最大的发展中国家,随着经济的发展,国力的增强,在科技、研发方面不断加大投入,并已取得极大成绩,随着我国企业,科研院所和大学的知识产权意识不断提升,专利申请量也在不断增长。

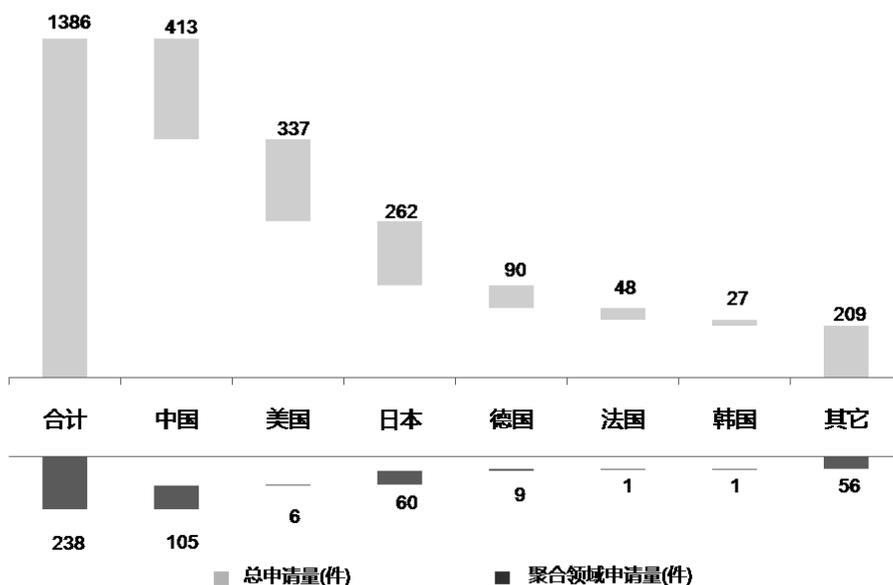


图 2-2-3 溶聚丁苯橡胶及其聚合领域中国专利申请的申请人国籍分布

2.2.3 申请人分析

由于溶聚丁苯橡胶主要用于制造轮胎胎面胶,因此在溶聚丁苯橡胶全球专利申请量排名前两位的申请人都是大型轮胎公司,美国固特异和日本的普利司通,这两个公司在高性能轮胎的研发方面投入也很多,在研究轮胎产品制造的同时,也兼顾原料本身的改性,因此这两

个公司在溶聚丁苯橡胶聚合领域的申请也比较靠前，分别是第七和第四位。在溶聚丁苯橡胶聚合领域领先的是日本旭化成和 JSR，其中 JSR 和普利司通的合作申请也很多，这也体现了原材料生产企业和下游用户的合作。

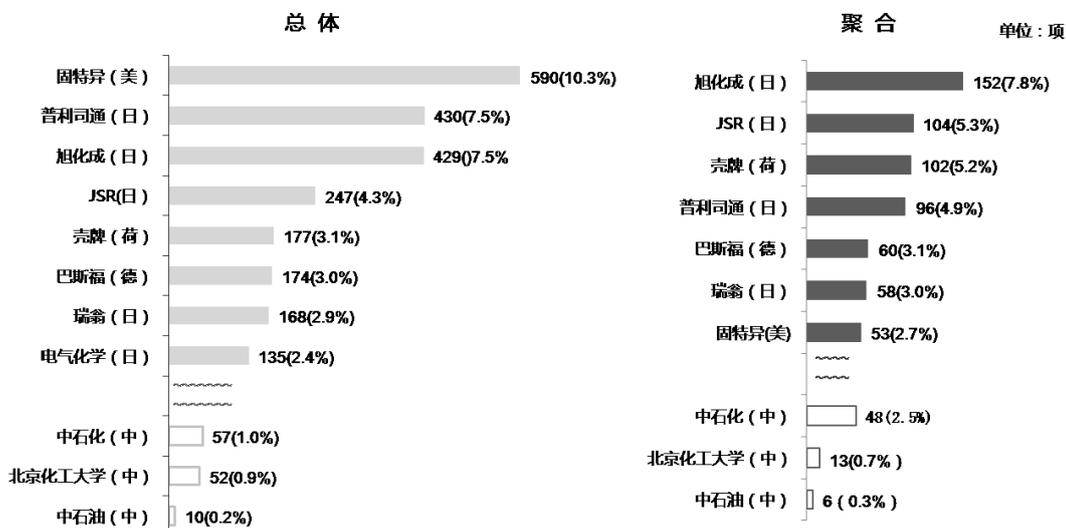


图 2-2-4 溶聚丁苯橡胶及其聚合领域全球主要申请人排名

中国溶聚丁苯橡胶领域的申请有很大一部分是外国企业的申请，包括普利司通，固特异和米其林这些轮胎巨头和旭化成、JSR、巴斯福这些合成橡胶的大型国际企业。除了这些外国企业，中国本土的中石化是该领域中申请量最多的中国企业，北京化工大学排名第二，中石化在溶聚丁苯橡胶聚合领域和北京化工大学的研发合作较多，他们的专利申请有一大部分都是合作申请，依托企业的设备和资金支持以及高校研发人员雄厚的基础理论知识，促成了溶聚丁苯橡胶在中国的快速发展。

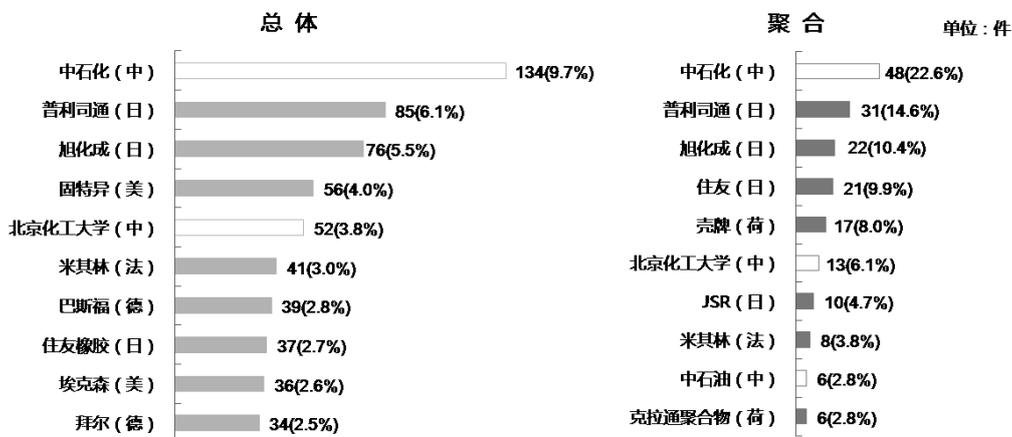


图 2-2-5 中国溶聚丁苯橡胶及其聚合领域主要申请人排名

第3章 溶聚丁苯橡胶重点技术专利分析

溶聚丁苯橡胶高性能轮胎的研发涉及溶聚丁苯橡胶聚合技术的研发、胶料补强体系的研究、多种胶料配合使用的改进、生产工艺（间歇工艺或连续工艺）的改进等诸多方面，其中溶聚丁苯橡胶聚合技术的研发以及胶料补强体系的研究最为重要。溶聚丁苯橡胶聚合技术是制备高性能轮胎的基础和根本，通过改进聚合技术，可赋予橡胶多种优良性能，且聚合技术的改进包括多种方法，多个方面，随着高聚物聚合技术的进步，改进的深度和广度均不断扩展，在提高轮胎性能方面有着巨大潜力。此外，可通过改进溶聚丁苯橡胶聚合技术来促进加工生产的顺利进行，提高填料在橡胶中的分散性以及橡胶中大分子与填料间的相互作用，从而使得橡胶具备高性能。胶料的补强体系是制备高性能轮胎的保证和促进，通过改进胶料的补强体系，可以最大限度地发挥胶料的优点，抑制缺点，并保证生产的顺利进行。由于补强体系的研究具有见效快，涉及面广等特点，现在已成为溶聚丁苯橡胶研究的热点，发展迅速。因此本章对溶聚丁苯橡胶的聚合领域及补强领域的专利申请进行分析。

3.1 技术路线分析

为了了解溶聚丁苯橡胶聚合技术的具体发展脉络和重点技术，对本领域的重要专利进行了筛选，从溶聚丁苯橡胶发展的三个阶段和各个主题分支的发展进程，给出了技术发展路线图和这些重要专利的目录。筛选时考虑的因素为申请人、申请年代、关键词和 DII 数据库中的被引频次、开拓性或关键性技术，然后以这些重要专利为起点绘制技术路线图

首先，参阅图 3-1-1，该图是从溶聚丁苯橡胶发展的三个阶段绘制的技术路线图。

溶聚丁苯聚合技术自产生以来，经历了三个主要技术阶段。20 世纪 50 年代末期，美国飞利浦公司采用锂引发阴离子聚合成功地开发了溶聚丁苯橡胶，并于 1964 年实现了工业化生产，图 3-1-1 中的 US3294768A 即为这一阶段的代表。但由于溶聚丁苯橡胶的加工性能较差，其应用并没有得到较快的发展。70 年代末期，对轮胎的要求越来越高，对橡胶的结构和性能也提出了更高的要求，加之聚合技术的进步，使溶聚丁苯橡胶得到较快的发展。

20 世纪 80 年代初期，荷兰壳牌公司和杜邦公司共同开发了新型溶聚丁苯橡胶产品，以及日本合成橡胶公司与普利司通公司共同开发了新型锡偶联溶聚丁苯橡胶等第二代溶聚丁苯橡胶产品，这标志着溶聚丁苯橡胶的生产技术已进入了新的阶段，图中的 GB2071117A 和 GB2110695 即为这一阶段的代表。第二代溶聚丁苯橡胶产品主要是通过包括偶联在内的链端改性以及合理调节苯乙烯与乙烯基链节含量及其序列分布，兼顾了橡胶的低滚动阻力和高抗湿滑性，从而更全面地适应了轮胎的节能和安全需求。

第三代溶聚丁苯橡胶是运用集成橡胶理念，通过分子设计和链结构的优化组合，最大限度地提高橡胶综合性能。目前，第三代溶聚丁苯橡胶主要特征有：（1）在大分子链中引入异戊二烯链段制成的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚集成橡胶 **SIBR**，固特异已开发出工业化产品；（2）含有渐变式序列结构分布的嵌段型溶聚丁苯橡胶。图中的 **US5047483A** 即为这一阶段的代表。

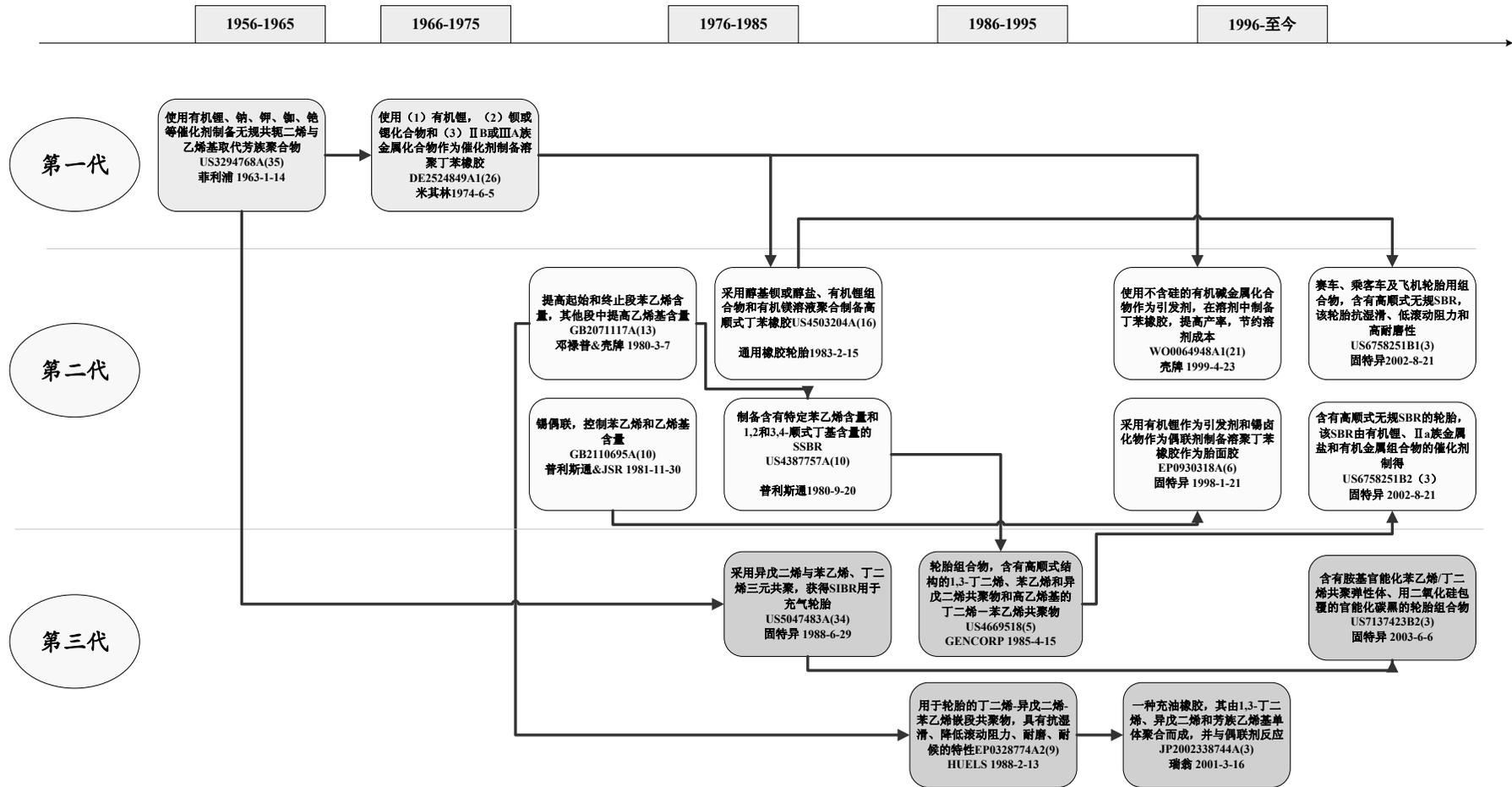


图 3-1-1 溶聚丁苯橡胶聚合领域技术发展路线图

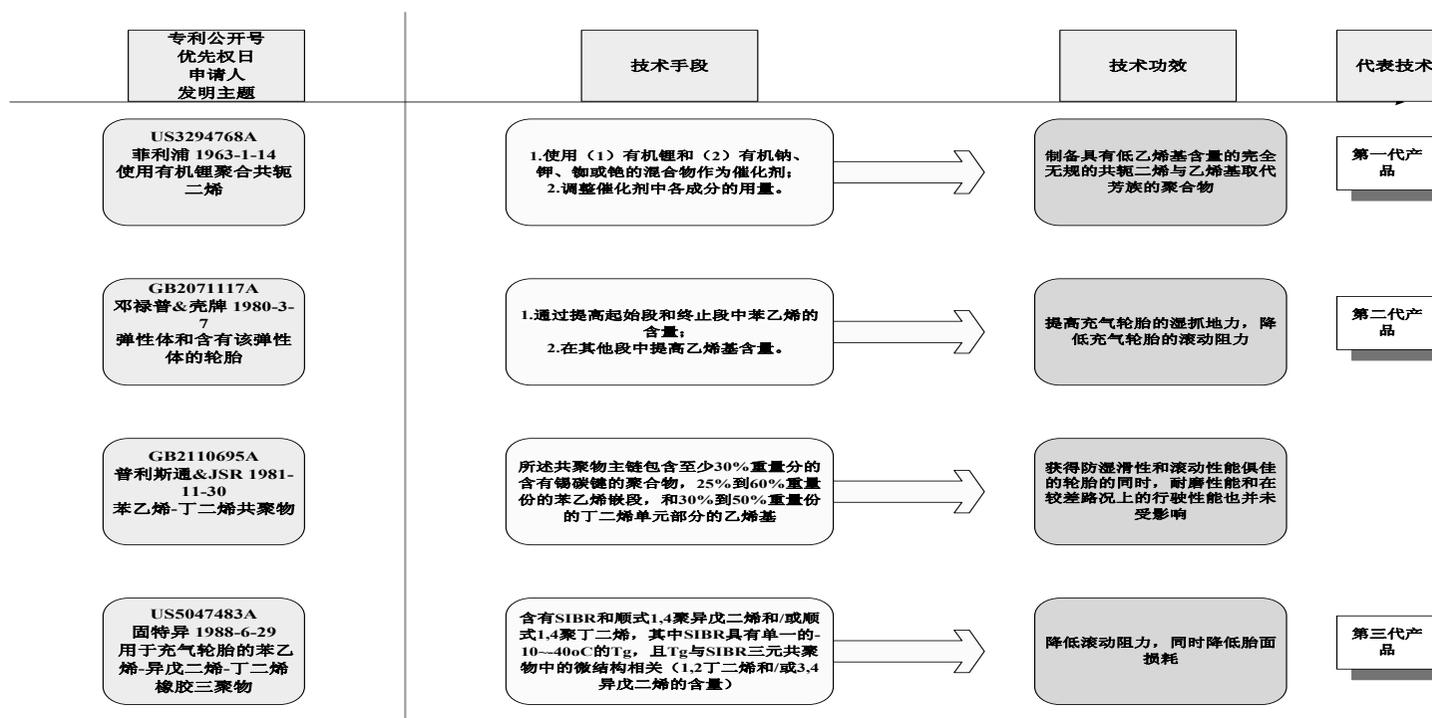


图 3-1-2 溶聚丁苯橡胶橡胶聚合领域关键技术节点重要专利分布

图 3-1-1 中关键技术节点重要专利分析列表见图 3-1-2。

通过这些重要专利及技术发展路线图,可以清晰的看出溶聚丁苯橡胶的发展脉络:在以有机锂为催化剂,使用烷烃或环烷烃为溶剂,采用阴离子活性聚合合成出溶聚丁苯橡胶之后,各大公司开始根据实际需要致力于溶聚丁苯橡胶的性能改性,所以第二代产品的特点是从实际需要的性能出发,在链端改性、调节苯乙烯与乙烯基含量等细节上进行研究,以使生产出的产品更加符合实际使用,特别是轮胎使用过程中性能的需要。在第二代产品的基础上,随着聚合技术的发展以及学术界对于理论的进一步研究,开始利用通过分子设计和链结构的优化组合,最大限度地提高橡胶综合性能,以制备更高性能的制品,尤其是轮胎。可以看出,专利技术的发展路线是以理论研究为基础,以市场需要为导向的。

3.2 溶聚丁苯橡胶补强领域专利分析

随着轮胎制造业的不断发展,对于溶聚丁苯橡胶的性能也提出了越来越高的要求,既要求有低的滚动阻力以利于节能,又要求有很高的抗湿滑性以保证车辆行驶安全,同时还要求有很好的耐磨性能和其他综合性能^①。为适应市场对橡胶性能越来越高的要求,在对溶聚丁苯橡胶本身进行化学改性的同时,仍需通过各种补强填料对其进行改性。从各大公司在溶聚丁苯橡胶领域的专利申请量即可看出补强技术对溶聚丁苯橡胶性能提高的重要性,以溶聚丁苯橡胶领域申请量最大的美国固特异为例,其在溶聚丁苯橡胶领域的申请量为 590 项(参见第二章图 2-2-4),这些专利申请中,有 400 项是涉及溶聚丁苯橡胶补强的,可见其对溶聚丁苯橡胶补强的重视程度,这也反映出使用填料对溶聚丁苯橡胶进行补强是提高轮胎性能的一个重要技术手段。

用于对溶聚丁苯橡胶进行填充补强的填料主要有炭黑、白炭黑、短纤维、金属氧化物等其他补强填料。到目前为止,炭黑依然是橡胶中使用最为广泛的填充补强剂,炭黑与溶聚丁苯橡胶的相容性较好,其对橡胶的力学性能进行补强的同时又降低了成本。虽然白炭黑与溶聚丁苯橡胶的相容性比炭黑差,随着应用白炭黑填充溶聚丁苯橡胶制备“绿色轮胎”技术的发展,白炭黑在在提高橡胶新制品性能方面的效果显著,白炭黑替代炭黑可改善湿路面刹车止滑性与胎面滚动阻力已成为不争的事实,制备的轮胎节油性能提高了 5%^②。再以固特异为例,在其涉及溶聚丁苯橡胶补强的 400 项专利中,有 323 项是关于使用白炭黑作为主要填料对溶聚丁苯橡胶进行补强的。

^①胡育林,梁滔,张华强,崔英,董静,马朋高.溶聚丁苯橡胶改性技术及国内发展趋势[J].橡胶工业,2011(8):505-511

^②马建华,吴友平.炭黑与白炭黑补强溶聚丁苯橡胶和乳聚丁苯橡胶胎面胶性能的对比研究[J].橡胶工业,2012(59):84-90

3.2.1 “魔鬼三角”关键技术分析

作为轮胎的“魔鬼三角”（魔幻三角），“降低滚动阻力”、“提高抗湿滑”和“提高耐磨性”是本领域一直致力于研究的方向。在通常情况下，这三种性能往往此消彼长，而白炭黑与溶聚丁苯橡胶结合使用，使这三种性能达到了平衡，这也是将白炭黑应用于溶聚丁苯橡胶的初衷，因此，上述三个方向是申请人研究的重点，一般是在不影响其中一者或两者的基础上提高另外两者或一者，或者同时提高三方面的性能。

在“白炭黑应用于溶聚丁苯橡胶”的全部 960 项专利文献中，涉及上述“魔鬼三角”的专利有 659 项，占了总申请量的 68.6%，可见业内对这三个技术功效的关注程度。下面将涉及“魔鬼三角”的这 659 项专利文献作为一个子集进行研究。

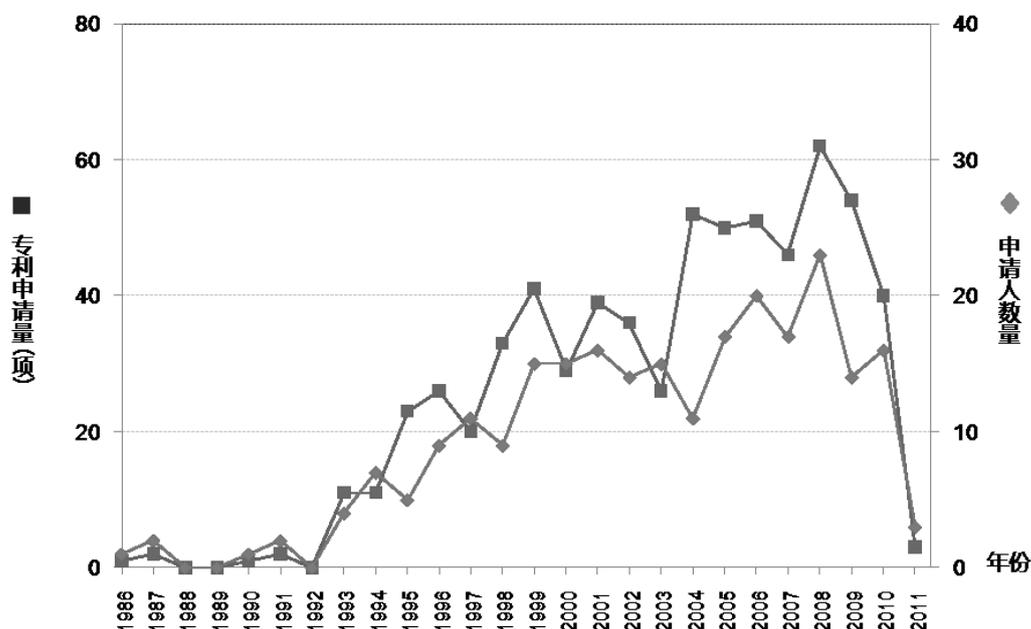


图 3-2-1 涉及“魔鬼三角”专利申请的技术生命周期图

从 1986 年至 1991 年，将白炭黑应用于溶聚丁苯橡胶以提高轮胎的“魔鬼三角”性能的专利零星出现，申请人也只有普利司通和 JSR，这是继这两家公司于 20 世纪 80 年代初合作研发出第二代溶聚丁苯橡胶之后，对其应用进行的进一步探索。具体参见图 3-2-1。

1986 年，日本 JSR 申请的专利 JP94051746B2 中便开始了将白色填料-白炭黑用于溶聚丁苯橡胶的探讨，该专利中用硅烷偶联剂对溶聚丁苯进行了改性，然后将改性后的聚合物直接与白炭黑共混使用，目的是提高材料的耐磨性。1987~1990 年间，普利司通和 JSR 有三项专利涉及白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的应用，在这三项专利中都使用了硅烷偶联剂来提高白炭黑与橡胶分子之间的亲和性，以提高轮胎的综合性能，这是继 20 世纪 70 年代末发现双官

能团硅烷偶联剂对白炭黑的改性作用之后，人们开始对其进行实际应用^①。

1991年，米其林公司申请了专利 EP0501227A1，该专利中使用高分散性的白炭黑作为胎面胶填料，采用特定工艺将白炭黑与溶聚丁苯进行共混，使轮胎同时获得了低滚动阻力、高抗湿滑性、高耐磨性和低噪音，使节油和抗湿滑、耐磨性得到了平衡，由此开创了“绿色轮胎”的先河，这也引领了当时轮胎发展的潮流，以固特异、住友为首的各大轮胎和化学公司纷纷开始了该领域的研究。所以，从1991年开始，涉及这方面的专利申请开始呈增长趋势，至今仍保持较高的申请量至今，涉及该领域的申请人也明显增多，其中包括米其林、固特异、住友、大陆等各大轮胎公司，这表明业界对将白炭黑与溶聚丁苯橡胶配合改善轮胎的“魔鬼三角”的关注度很高。这期间，各大公司研究的方向也从使用偶联剂扩展到了对白炭黑本身进行研究、对白炭黑进行表面改性、使用双相填料等更多方面。

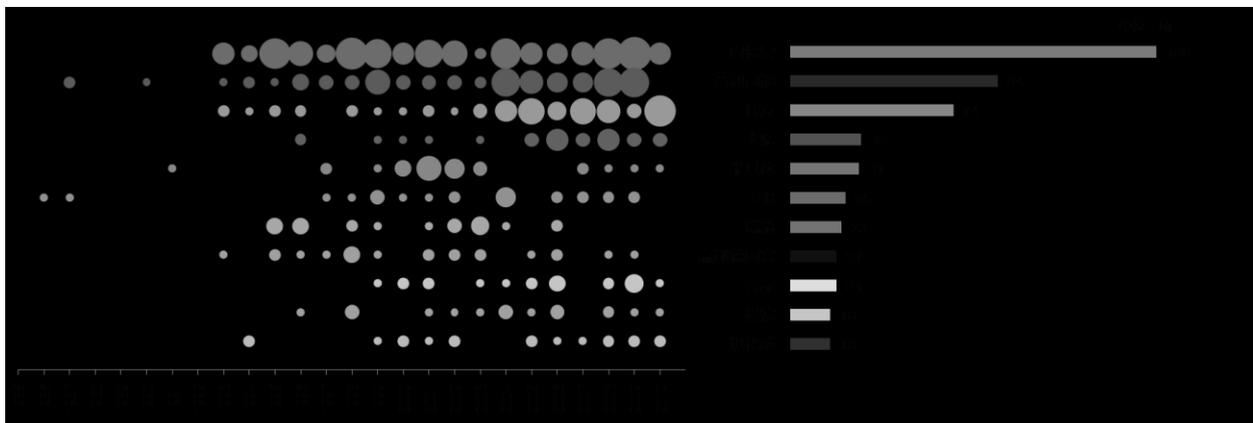


图 3-2-2 涉及“魔鬼三角”专利申请的主要申请人的申请趋势

主要申请人排名和各申请人的历年专利申请情况参见图 3-2-2。

其中，排名第一的为美国的固特异，截至 2010 年，该公司在此方面的申请量占了“魔鬼三角”全球总申请量的 25.2%。自 1993 年首次申请此方面的专利以来，该公司每年都有多个专利申请，其中更有 8 年的申请量超过了 10 件。

在排名前 11 名的申请人中，有 6 名为日本公司，日本本身为一个合成橡胶和轮胎产出大国，从上个世纪中叶至今，其生产量一直呈上升趋势，日本市场一直对节油降耗有着很高的需求，特别是 19 世纪 70 年代出现石油危机以来，对这方面的需求更加强烈，由于白炭黑在此方面的优势，日本公司自 20 世纪 90 年代以后，便将研究重点转移到白炭黑上来。

作为“绿色轮胎”的开创者，米其林在该领域的专利申请量位列第五位，但是其申请的专利技术含量很高，被普利司通、固特异、住友等各大轮胎公司多次引用，一直是先进技术的代表者。在排名前几名的企业中，没有中国企业出现。

^① 林向阳. 硅烷偶联剂在全钢载重子午线轮胎中的应用研究【J】. 轮胎工业, 1998 (18)

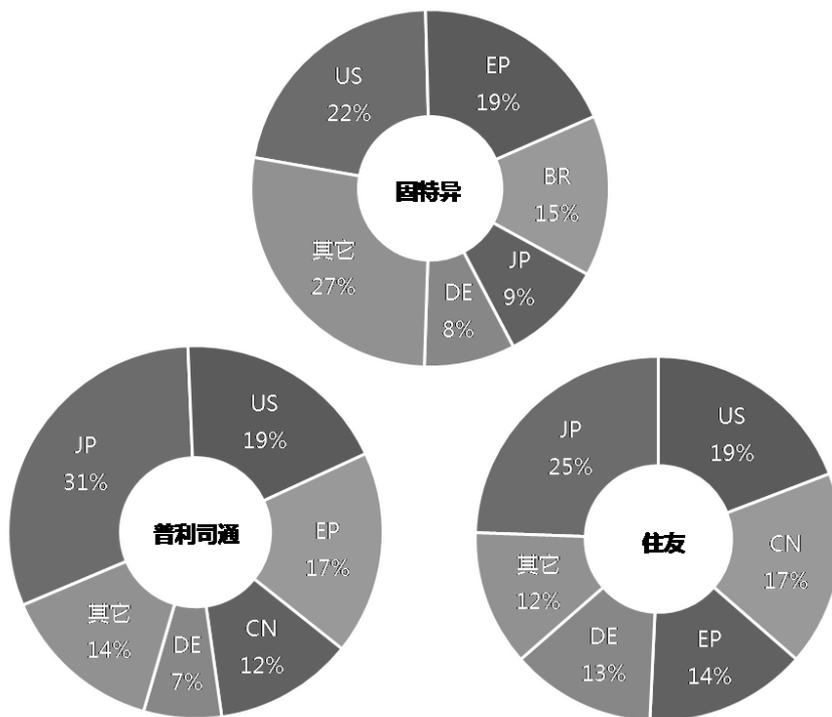


图 3-2-3 涉及“魔鬼三角”专利申请的前三名专利申请人的申请流向分布

排名前三名的申请人——固特异、普利司通和住友的专利申请区域分布图参见图 3-2-3。从这三大公司的专利布局来看，美国、欧洲、日本都是这三大申请人比较重视的市场，紧随其后的是中国和德国，这是因为德国发达的汽车制造产业和中国旺盛的汽车市场需求。在固特异的专利申请分布中，巴西占第三位，仅次于欧洲，固特异在巴西建有多家轮胎厂，其中的圣保罗工厂更是有 70 多年的历史，且固特异还在计划投资对巴西的工厂进行扩建，以扩大高档轮胎的生产能力。

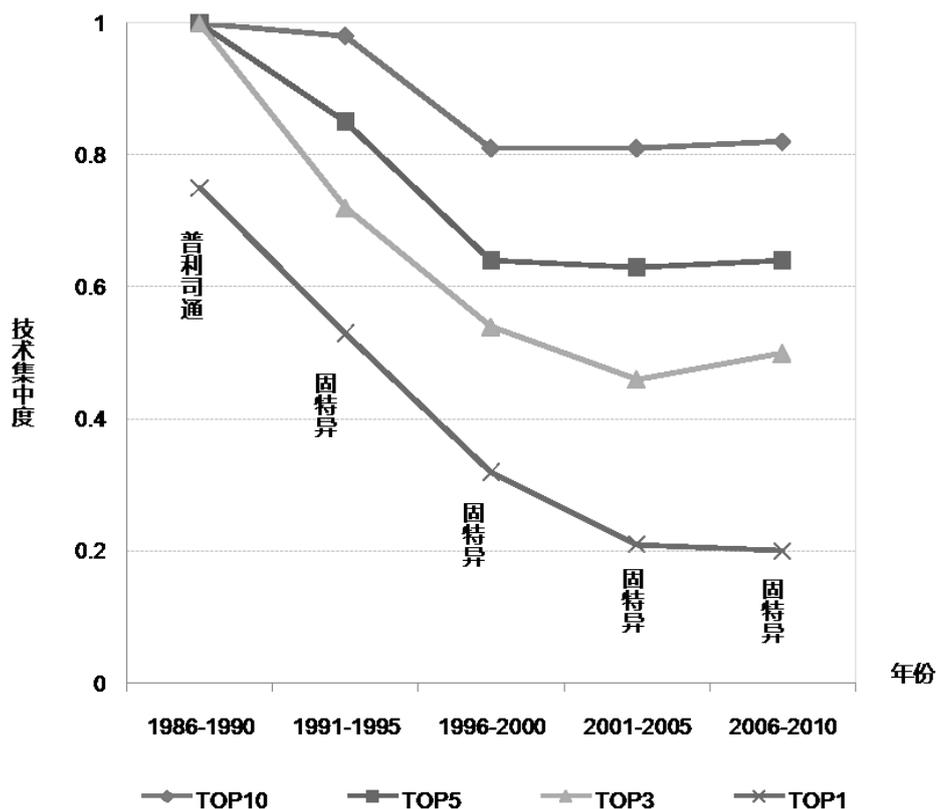


图 3-2-4 涉及“魔鬼三角”专利申请的技术集中度

图 3-2-4 是涉及“魔鬼三角”的专利申请随时间变化的技术集中度变化情况，其中体现了排名前 1、前 3、前 5 和前 10 的申请人对专利技术的掌控情况。从图中可以看出，该技术领域的专利申请技术集中度一直非常高。

1986~1990 年，这一时期“魔鬼三角”的专利刚刚出现，属于技术萌芽期，申请人也只有两个，普利司通和 JSR 最早进驻了该领域，其它公司尚未申请专利。

1991~1995 年是该技术的迅猛发展期，随着米其林绿色轮胎的研制成功，使轮胎既高性能又能节油成为了现实，各大轮胎和橡胶公司纷纷进驻该领域，较之 1986-1990 年只有两个申请人，这期间的申请人数量增长到了 12 个，其中最显眼的固特异公司更是有多达 25 项此方面的申请，占到了这期间总申请量的 53%，其它公司的申请量都是个位数。

1996 年以后，有更多的公司加入到了这个领域的研发当中，第一名、前三名、前五名和前十名的市场占有率较之前的 1991~1995 年均有所下降，但是其仍对市场有很大的影响，这期间，申请量排名第一的一直是美国的固特异公司，其占有量虽略有下降，但是仍保持在 20% 以上。前十名的公司占有量在 80% 以上，充分体现了大公司对该技术的垄断。

对于各具体时间段，1996~2000 年，排名前三位的为固特异、普利司通和拜尔，其余公司都为个位数申请，2001~2005 年，日本住友橡胶异军突起，申请量由原来的第七位上

升到了第三位，在 2006~2010 年继续上升至了第二位，超过了普利司通，其对这方面的研发投入可见一斑，住友更是与硅氧烷和硅烷生产商迈图高新材料有限公司合作，研究减小住友 Enasave Premium 轮胎滚动阻力的方法，并于 2011 年底举办的东京车展上，推出了最新型的节能轮胎 Enasave Premium 轮胎，这款轮胎获得了日本汽车轮胎制造商协会（JATMA）给予的轮胎表示制度之滚动阻力性能最高的级别（AAA），该轮胎是第一个使用迈图 NXT Z 45 硅烷的轮胎，NXT Z 45 硅烷在添加白炭黑的轮胎胎面配方中作为偶联剂使用，用以消除在含白炭黑轮胎的制造和使用过程中释放出来的乙醇。

与之相反，拜耳公司在继 1996~2000 年间申请量排名第三之后，淡出了专利申请的队伍，在之后没有申请此方面的专利，但是其在溶聚丁苯橡胶的聚合方面一直很活跃。

涉及“魔鬼三角”659 项专利申请中，有 285 项为在华申请或有在华的同族申请，占了总量的 43.2%，其中绝大部分为国外公司的在华申请。

从图 3-2-5、图 3-2-6 中可以看出，在中国申请专利最多的为日本，专利申请量为 98 项，其中申请量最多的公司为住友和普利司通，其次是 JSR、旭化成、横滨、瑞翁；美国的在华申请量仅次于日本，主要申请人为固特异和通用。

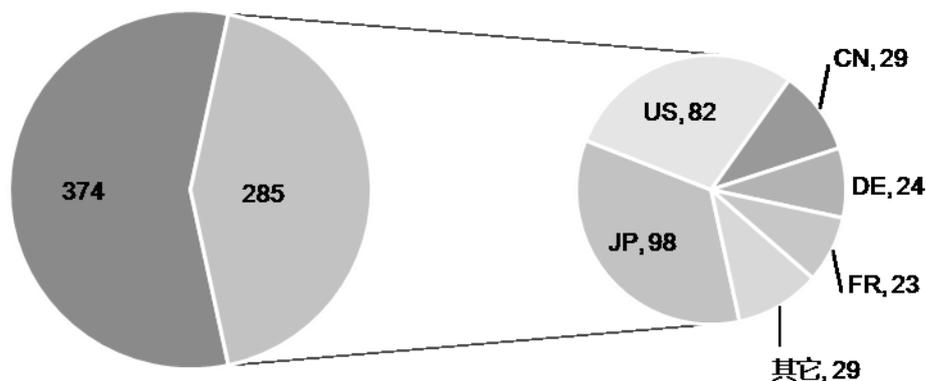


图 3-2-5 涉及“魔鬼三角”在中国专利申请的申请人国籍分布

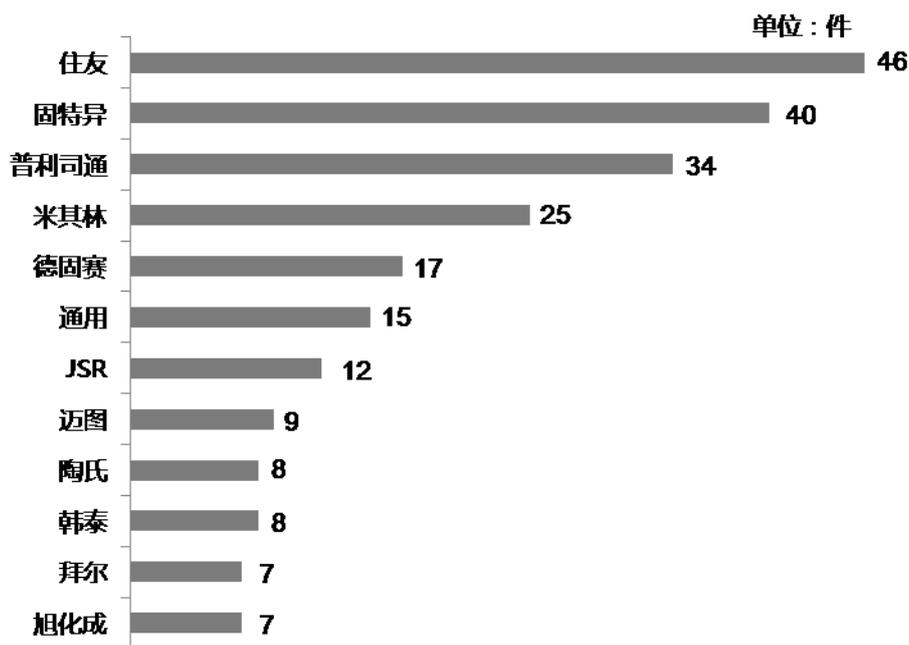


图 3-2-6 涉及“魔鬼三角”在中国专利申请的主要申请人排名

接下来进一步分析中国市场中排名靠前的主要申请人及其重要专利申请。从表 3-2-1 中可以看出，赢创德固赛是该领域最早进入中国市场的申请人，其在 1993 年即提交了 1 项专利申请，申请号为 CN941170A，并最终获得了授权。该发明涉及沉淀二氧化硅（即白炭黑）、制造沉淀二氧化硅的方法及其在橡胶胶料中的应用。制备获得的具有特定比表面积的黑炭作为填料具有更好的微观分散性，能显著的“降低滚动阻力”、“提高抗湿滑”和“提高耐磨性”。

住友橡胶在该领域提交专利申请的时间比较晚，2001 年提交了第一份专利申请，申请号为 CN01120395A，并最终获得了授权。虽然起步较晚，但是随着其在华投资建厂，专利布局也迅速展开，住友橡胶在该领域的申请量超越轮胎橡胶业巨头固特异和普利司通排名榜首。2010 年其申请量更是高达 12 项。住友橡胶于 2011 推出了最新型的节能轮胎 Enasave Premium 轮胎，这款轮胎获得了日本汽车轮胎制造商协会（JATMA）给予的轮胎表示制度之滚动阻力性能最高的级别（AAA）。

在 285 项“魔鬼三角”在华申请中，中国申请人的申请只有 22 件占有所有申请的不到 10%，见表 3-2-2。

表 3-2-1 涉及“魔鬼三角”在中国专利申请排名前五位的申请人的申请量和授权量

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
住友橡胶									1/1	1/1		5/5	6/4	3/1	7/3	8/0	3/0	12/0
固特异		1/1 ^①	8/5			6/3						6/5	2/2	2/1	3/0	2/0	7/2	3/0
普利司通				2/2					2/2	1/1	1/0	6/4	6/3	4/1	5/0	6/0	1/0	
米其林					2/2			4/2	9/6	3/3	3/3				2/1	1/0	1/0	
赢创德固赛	1/1		2/0	1/1		4/3	1/1		2/2		1/1		1/1	2/2		1/0	1/0	

表 3-2-2 涉及“魔鬼三角”在中国专利申请国内申请人的申请量和授权量

申请人	中石化	中石油	杭州中策	台橡股份	北京化工大学	沈阳化工大学	华南理工大学	大连海事大学	青岛黄海轮胎	广州吉必盛
申请量	9	3	1	1	3	1	1	1	1	1
授权量	5	1	1	1	3	0	1	0	0	0

^①申请量/授权量

3.2.2 “魔鬼三角”核心专利分析

在白炭黑补强溶聚丁苯橡胶的 960 项专利申请中，涉及“魔鬼三角”的专利申请共计 659 项，如图 3-2-7 所示，其中，有 89 项专利兼具了“降低滚动阻力”、“提高抗湿滑性”和“提高耐磨性”三个技术功效，非常值得关注。现将这 89 项专利申请的内容作为一个子集进一步分析。

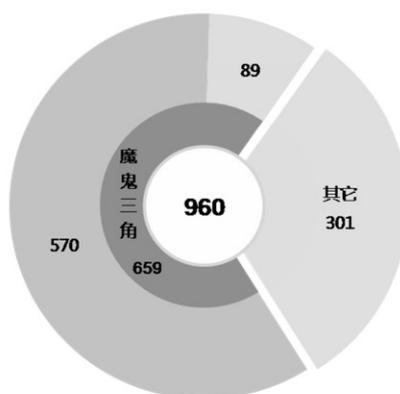


图 3-2-7 涉及“魔鬼三角”专利申请的构成

“魔鬼三角”89 项重要专利的专利申请量历年分布、申请人排名以及主要技术手段构成见图 3-2-8 和表 3-2-3。“降低滚动阻力”和“提高抗湿滑”是传统意义上的矛盾体，如何在两者之间实现平衡，同时又要兼顾耐磨性，一直以来都是个巨大的挑战，这三个技术功效的平衡是衡量轮胎性能的重要指标。

从 1990 年至今，各大公司都一直致力于这方面的研究。共计 20 家公司提交了涉及该领域的专利申请——住友橡胶、赢创德固赛、旭化成、瑞翁、普利司通、米其林、横滨、韩泰、锦湖、固特异、大陆轮胎、倍耐力、拜尔、JSR 和陶氏，其中以固特异、住友橡胶、普利司通和 JSR 最为突出。固特异的申请量为 14 项；住友橡胶以 10 项的申请量位居第二，；普利司通和 JSR 的申请量均为 9 项。其余公司申请人的申请量则相对较少。

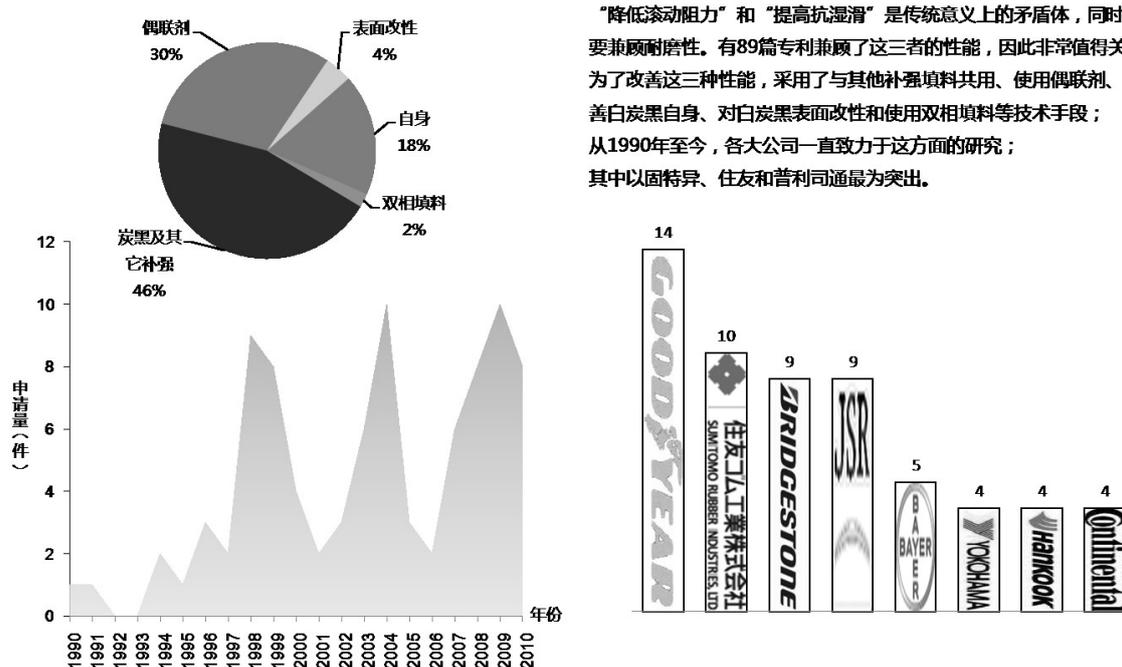


图 3-2-8 涉及“魔鬼三角”重要专利申请的分布情况

表 3-2-3 涉及“魔鬼三角”重要专利的各技术分支的申请量

技术分支	炭黑和其它补强	偶联剂	表面改性	自身	双相填料
专利申请量（项）	45	30	4	18	2

自 20 世纪末开始，兼具三种性能的溶聚丁苯橡胶补强“魔鬼三角”专利申请开始逐渐涌现，到 1998 年，该领域的申请量迎来了井喷式的发展，大量申请人开始提交“魔鬼三角”专利申请。之后的三年中，随着经济危机的到来，专利申请量出现了下滑，直到 2004 年才又重新达到最高，经过短暂的震荡调整，2006 年之后申请量开始逐年攀升，年申请量逐渐稳定在 10 项左右。

从采用的技术手段来看，白炭黑补强溶聚丁苯橡胶最主要的技术手段是与炭黑以及金属氧化物、短纤维等其他补强填料并用，占总申请量的 46%；使用偶联剂的申请为 30 项，占总申请量的 30%左右；另外，通过制备特定比表面积的黑炭黑或者进行表面改性来提高白炭黑的分散性能以及加工性能从而进一步提高对溶聚丁苯橡胶的补强效果也是比较重要的技术手段；通过双相填料来提高“魔鬼三角”性能的申请还比较少，只有 2 项，但是作为一个新兴的研究热点，这一技术手段也引起了各大申请人的重视。

作为“绿色轮胎”的开创性专利——米其林公司申请的专利 EP0501227A，引领了当时轮胎发展的潮流，以固特异、住友橡胶为首的各大轮胎和化学公司纷纷开始了该领域的研

究。下面将对这件重要的专利进行追踪,分析引用该文献的申请人在该领域的技术发展情况。

EP0501227A 的申请日为 1992 年 2 月 12 日,申请人为米其林公司,发明人是 RAULINE ROLAND,于 1995 年 12 月 6 日公开,先后进入十个国家和地区(EP、CA、ES、AU、US、ZA、JP、DE、BR、FR),被引证 213 次。该案的权利要求要求保护的是橡胶组合物,用该组合物制成的轮胎胎面及轮胎,以及制备该橡胶组合物的方法,该橡胶组合物是将共轭二烯共聚物和芳族乙烯基化合物经溶液聚合得到弹性体,将 100 重量份弹性体与 30 至 150 重量份的特殊沉淀氧化硅通过热机械加工而制备的。下面列出了经授权的该组合物的权利要求,该技术公开了一种用具有高度分散类型的沉淀二氧化硅增强的硫化二烯橡胶组合物,这使得能够制造具有改进滚动阻力的轮胎或外胎面,且不严重影响其它性能,特别是抓着力,耐力及耐磨性,具体可概述为:该橡胶组合物包括溶聚丁苯和二氧化硅,并对溶聚丁苯和二氧化硅的某些性能参数进行了限定,具体参见下面的权利要求。

1. A sulphur-vulcanisable rubber composition having a base of a copolymer of conjugated diene and an aromatic vinyl compound containing silica as reinforcing filler, characterised in that it is obtained by mechanical working of a copolymer of conjugated diene and an aromatic vinyl compound prepared by polymerisation in solution in a hydrocarbon solvent and having a total content of aromatic vinyl compound of between 5% and 50% and a glass transition temperature (Tg) of between 0 °C and -80 °C and 30 to 150 parts by weight to 100 parts by weight of elastomer of a silica having a BET surface area of between 100 and 250 m²/g, a CTAB surface area of between 100 and 250 m²/g, an oil absorption measured in DBP of between 150 and 250 ml/100 g, and an average projected area of the aggregates of more than 8500 nm² before use and between 7000 and 8400 nm² after thermomechanical mixing, as well as the additives conventionally used, with the exception of the vulcanisation system, comprising at least one thermal step having a maximum temperature of between 130 °C and 180 °C for a suitable period of time which is a function of the temperature selected for the mechanical working and of the nature and volume of the components subjected to the said thermomechanical working, and which is between 10 seconds and 20 minutes, followed by a finishing step during which the vulcanisation system is added by mechanical working at a temperature below the vulcanisation temperature.

EP0501227A 的被引用次数多达 213 次(截至 2012 年 9 月),其中自引次数为 31 次,他引次数为 181 次,虽然该专利出现较早(1991 年),这会直接影响其被引频次,但是在同期出现的专利中,213 次仍然算是比较多的,可见该专利的重要性。其中该专利被他人引用的申请人个数是 119 个,引用次数最多的申请人是固特异(32 次),其次分别是卡伯特(28 次)、普利司通(27 次)、拜尔(14 次)、倍耐力(11 次)、住友橡胶(9 次),具体参见图 3-2-9。

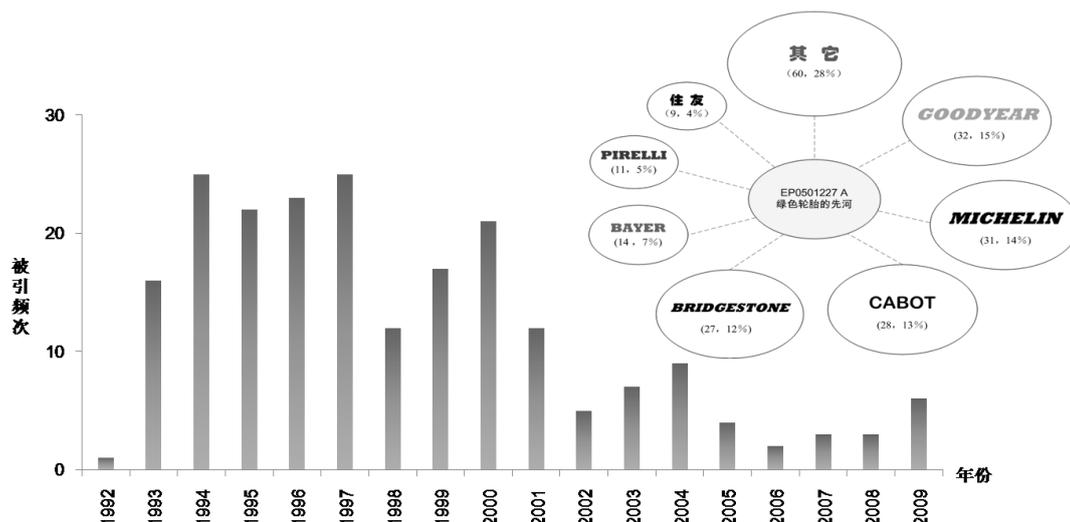


图 3-2-9 对 EP0501227A 的被引频次趋势及施引申请人构成

EP0501227A 对该技术领域的影响是持久的，从 1991 年该专利出现开始，1992 年至 2001 年，这十年间，该专利平均被引用次数为 17.4 次，而 1993 年至 1997 年，这五年间，平均被引用次数更是达到了 22.2 次，可见该专利在 20 世纪 90 年代的影响力。从 2000 年以后 EP0501227A 仍然被业界关注，但伴随着新技术的出现，该专利的被引用次数已经逐渐减少。

某个领域的开创性专利一出现，必然会引领该领域的各大公司来研究这一方向，在相应的专利中也多半会出现这一专利的影子，引用这件专利的几个重要的公司是引用次数排名靠前的固特异、米其林、卡伯特、普利司通。具体参见表 3-2-4，其中还列出了每件施引专利的平均被引频次以及处于不同被引频次的专利数量，从这些数据中，可以看出专利的含金量，被业界频繁引用的专利，在某种程度上也体现了它的重要性。

表 3-2-4 对 EP0501227A 引用的重要申请人的专利申请质量状况

企业名称	总数	平均被引频次	被引频次分析	进入中国数量	中国授权数量	中国申请起始年份
	32	14.5	16 (0-10次) 7 (10-20次) 3 (20-30次) 4 (>30次)	2	2	2004
	31	15.8	10 (0-10次) 8 (10-20次) 4 (20-30次) 5 (>30次)	28	26	1994
	28	24.5	7 (0-10次) 7 (10-20次) 4 (20-30次) 8 (>30次)	11	8	1995
	27	7.6	12 (0-10次) 4 (10-20次) 1 (20-30次) 2 (>30次)	4	3	2001

为了获得滚动阻力，抗湿滑性，耐磨性以及加工性能各方面性能都比较优异的轮胎用橡

胶组合物，必然要解决白炭黑的聚集性以及弹性体和白炭黑之间的相容性等问题。为了解决这些问题，研究出的解决方案基本可分为四种，（1）针对所用弹性体本身的改性；（2）针对填料本身尺寸和性能的选择以及对填料的改性；（3）使用有助于填料分散的助剂；（4）改进混炼方法和设备，当然还有其它技术手段可以实现，但这四种是人们能想到的最常用的解决方案，在下面的图 3-2-10 中，列出了四个公司在解决上述问题时采用的技术手段的详细列表，其中，“弹性体”代表对弹性体本身的改性，如，使用官能化试剂对弹性体的分子链末端进行改性；“填料”代表二氧化硅和/或炭黑，一般情况，因为炭黑的耐磨性，加工性和价格等方面均优于二氧化硅，因此在使用二氧化硅时往往是和炭黑一起使用；“其它填料”代表除二氧化硅和炭黑以外的填料，如金属氧化物，短纤维等，研究人员也在不断探索，希望能得到各方面性能更好的其它填料；“偶联剂”是在使用二氧化硅做填料的时候常使用的助剂，对它的研究是由来已久的，从使用二氧化硅做填料开始，研究人员就已经开始研究用什么样的偶联剂效果又好，成本又低，例如，常用的硅烷偶联剂；“其它助剂”代表有助于填料分散的助剂，因为偶联剂的价格较高且分散效果有时不够理想，研究人员试图寻找其它适合的助剂，例如含有分别能和橡胶，二氧化硅反应或吸附的基团的化合物；“加工方法”代表混炼橡胶组合物时使用的方法，也包括设备的改进，例如，改进混炼挤出机的结构。

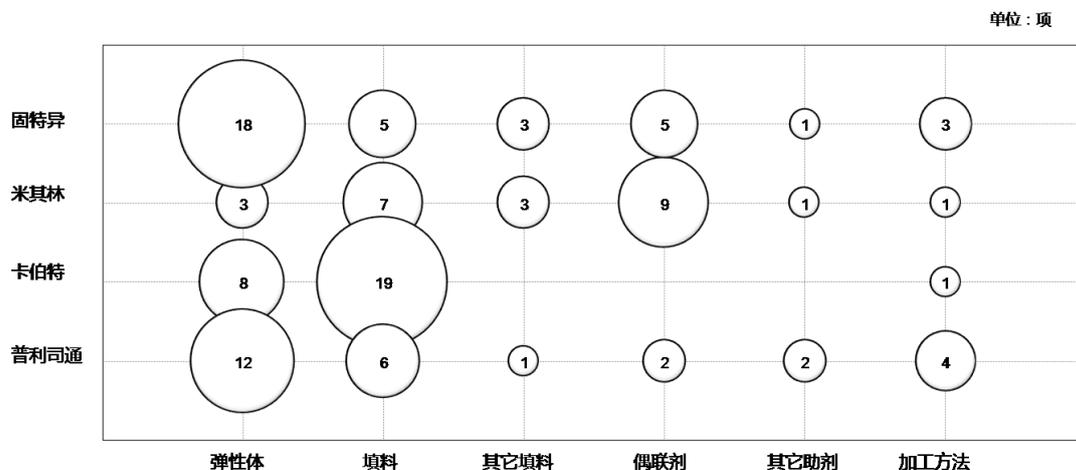
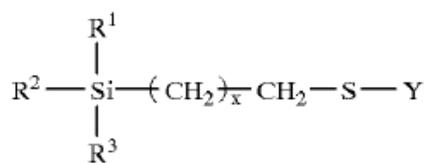


图 3-2-10 对 EP0501227A 引用的重要申请人施引专利的技术构成

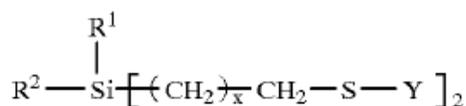
固特异共有 32 项专利引用了 EP0501227A1，这其中有 18 件涉及弹性体本身的改性，如，EP22289990A，有 5 件涉及偶联剂，如 EP0794188A，其中公开了一种新型的偶联剂，通式如下：

I



or

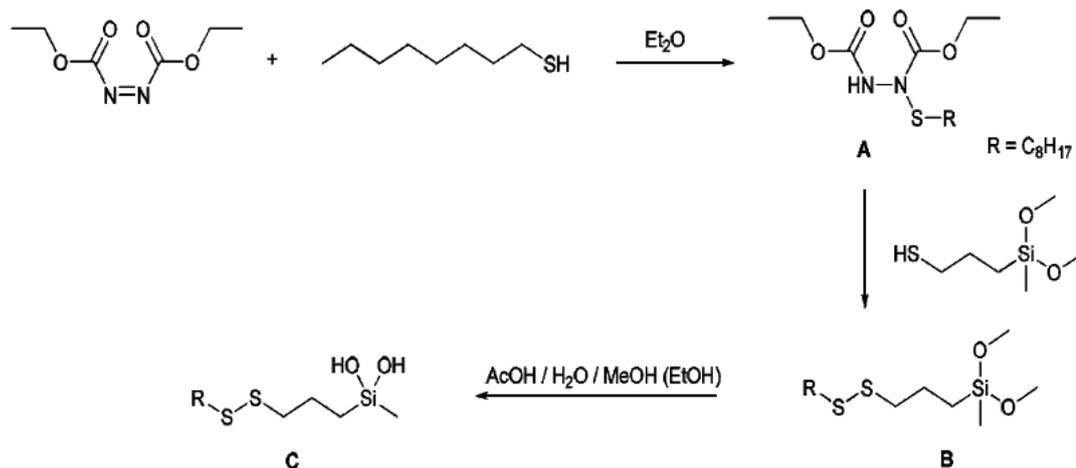
II



where R^1 , R^2 and R^3 are independently selected from alkoxy radicals having from 1 to 8 carbon atoms, x is 0 or an integer of from 1 to 10; and Y is Li, K or Na.

对于填料的改进也是涉及二氧化硅的比表面积, 粒径等 (如, EP1078954A); 其它填料具体是短纤维, 金属的磷酸盐或硫酸盐等 (如, US6068694A); 至于加工方法方面的专利, 涉及二氧化硅和其它无机填料的制备方法 (如, US5723529A) 以及混炼步骤, 如分别将炭黑和白炭黑和部分橡胶混合, 混合均匀后再将两者混合, 能使填料的分散更均匀。

米其林自引该专利的有 31 件, 其中有三件涉及轮胎结构 (如, EP16145252A); 有 3 件涉及弹性体的改性 (如, EP0767206); 涉及二氧化硅填料本身的改进有七件, 具体是二氧化硅的比表面积, 粒径, 用量等 (如, WO03002649A); 其它填料的使用主要是金属氧化物, 尤其是氧化铝 (如, EP0810258A); 在使用的设备方面也有 1 件专利, 主要是改进使用的挤出机, 从而改善轮胎的抗静电性 (WO02092322), 还有 1 件涉及添加亚甲基给体和受体, 生产出的轮胎特别适用于冰或雪的路面, 即, 冬季轮胎。相对于其它三家企业来说, 米其林在偶联剂方面的研究较多, 例如 EP0784072A, 其中公开了一种含有至少一种官能化聚有机硅氧烷化合物和至少一种官能化有机硅烷化合物的混合物和 / 或原位反应产物组成的增强添加剂, 其中每个官能化聚有机硅氧烷化合物分子含有至少一个可与二氧化硅颗粒的表面羧基进行化学和 / 或物理键合的官能化甲硅烷氧基单元, 每个官能化有机硅烷化合物分子中含有至少一个可与聚有机硅氧烷和 / 或二氧化硅颗粒的羟基进行化学和 / 或物理键合的官能团和至少一个可与聚合物链进行化学和 / 或物理键合的其他官能团; 基于双官能团的有机硅烷是广为人知的偶联剂, 其具有至少一个烷氧基官能团和至少一个能与二烯弹性体反应的官能团, 如含硫官能团, 但这种偶联剂会导致橡胶组合物的过早硫化, 因此无法在工业上使用, 米其林开发了新型的有机硅烷偶联剂, 避免了这一问题的发生, 该新型的偶联剂可以是(3-(辛基二硫烷基)丙基)甲基硅烷二醇, 合成路线如下:



这 31 件专利中，只有 3 件没有进入中国，进入中国的 28 件专利，有 2 件因为进入时间较晚还处于未决状态，有一件授权后因未交年费于 2010 年终止，其它 25 件均获得授权，且处于有效期。

卡伯特作为一家生产炭黑，白炭黑等化工材料的公司，在轮胎用炭黑和白炭黑研究方面投入较多，该公司引用 EP0501227A1 这件专利 28 次，涉及的领域有轮胎，涂料，吸附剂和粘合剂，其中有 19 件涉及填料，这其中又有 13 件涉及双相填料（如，WO9637547A），可见该公司比较重视双相填料的研究。炭黑/白炭黑双相填料(CSDPF)是一种新型通用橡胶补强填料，这种填料由两相组成：炭黑相和很好地分散在炭黑相中的白炭黑相。该填料-填料相互作用较低、聚合物-填料相互作用及胶料中不同配合剂间的相互作用较高，新填料对胶料滞后损失和耐磨性能的平衡改进很大，胶料 $\tan\delta$ 值在低温下较高，在高温下较低，同时耐磨性能有所提高。将这种填料用于轮胎，可大大降低滚动阻力，同时提高耐磨性能并保持牵引性能。除了炭黑/白炭黑双相填料，卡伯特也发明了金属/炭黑双相填料，即，含有碳相及金属物质相的聚集体，其中金属指镁，钙，钛，钒等等（如，WO9842778A）。卡伯特的这 28 件专利中有 11 件进入了中国，其中授权了 8 件。

普利司通引用该专利 27 次，这 27 件专利中有 12 件涉及弹性体的改性（如，US6228908A）。从 1995 年到 2000 年，普利司通致力于通过使用不同的热处理方法和不同的助剂来改善二氧化硅的分散性，之后逐渐转向对弹性体本身的研究。在不使用偶联剂的情况下，开发出了使用多糖衍生物（如，EP089063A），以及用聚合物对二氧化硅本身进行改性（US2005203238A）。

下面的图 3-2-11 列出了各个时期米其林，卡伯特，固特异和普利司通引用 EP0501227A 这件专利的重要专利。

从一件重要专利提取出 213 件这一领域的相关专利，通过对这些专利集合的研究发现，施引次数最多的四家公司研究侧重点各有不同，米其林侧重于研究偶联剂，固特异和普利司通侧重于研究弹性体改性，而卡伯特则是重点研究双相填料；这四家公司对中国市场的重视

程度也不尽相同，米其林 90%的专利都选择了进入中国，卡伯特其次，普利司通则是从 2001 年开始关注中国市场，固特异则是很少在中国申请专利。

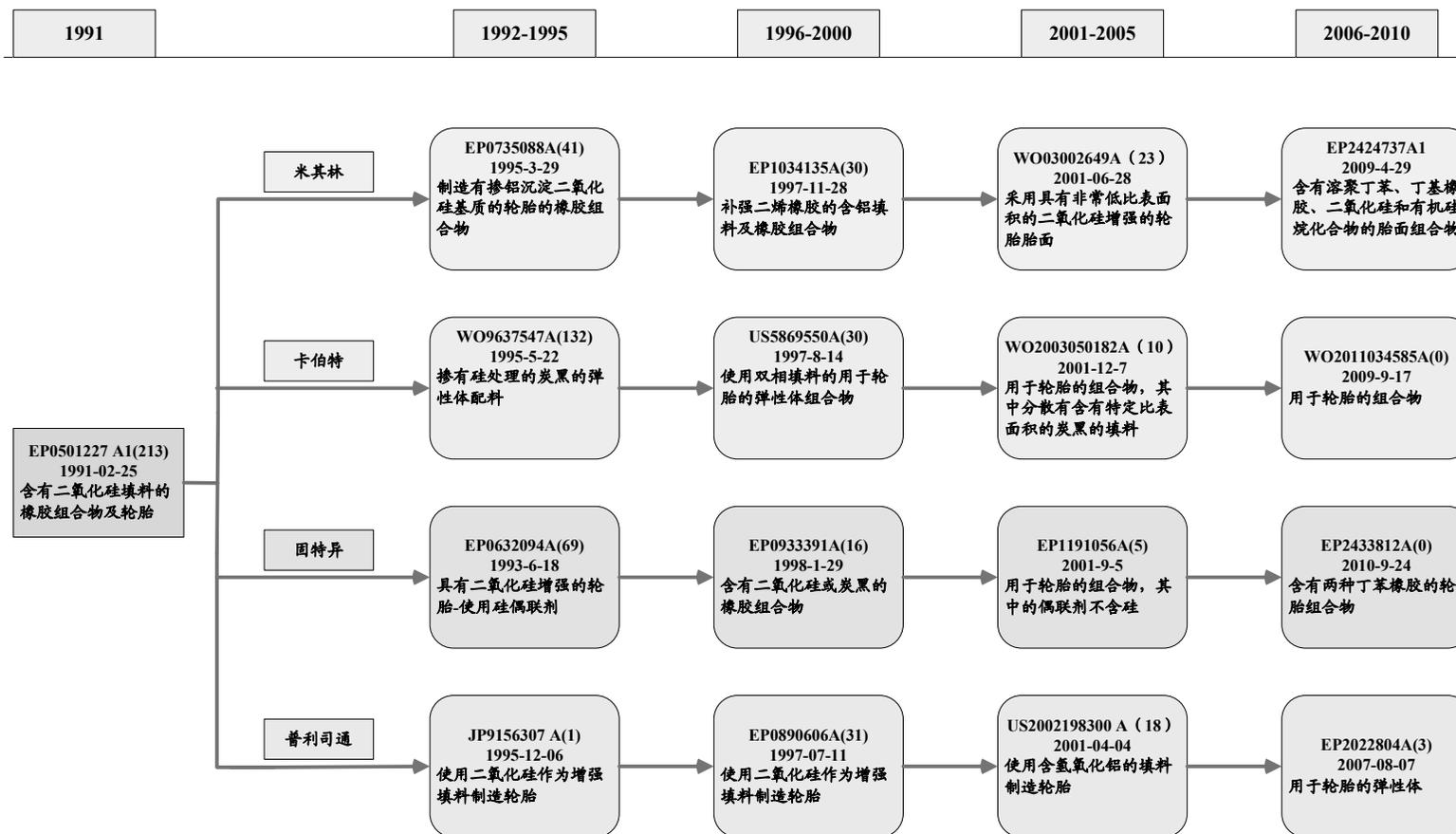


图 3-2-11 对 EP0501227A 引用的重要申请人按年代的重要施引专利

第4章 异戊橡胶重点技术专利分析

天然橡胶与钢铁、煤炭、石油并称四大工业原料，广泛应用于国防、汽车、航天、衣服、乳胶制品等各个工民用领域，是重要的战略资源。异戊橡胶是顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶的简称，由异戊二烯单体在催化剂作用下，通过聚合得到的合成橡胶。异戊橡胶微观结构与天然橡胶类似，综合性能好，具有优良的弹性、耐磨性、耐热性和低温屈挠性等，在未硫化胶料的撕裂强度、滞后现象和拉伸强度上，尤其是在高温下（100℃）的拉伸强度以及自粘性等方面均优于顺丁橡胶和丁苯橡胶，因此，异戊橡胶是天然橡胶的理想替代品，发展异戊橡胶产业的重要意义不言而喻。

催化体系的发展是异戊橡胶发展的基础，绿色、节能、环保是聚合方法发展的新趋势，而异戊橡胶中的另一分支—反式异戊橡胶的新聚合方法降低了生产成本，带来了反式异戊橡胶更广泛的应用。本章将对异戊橡胶的催化体系进行专利分析。

根据催化剂不同，异戊橡胶分为钛系、锂系和稀土三种体系，异戊橡胶的生产主要采用溶液聚合工艺，工业上具体采用的催化体系包括由氯化钛/烷基铝组成的 Ziegler-Natta（简称钛系）催化剂、有机锂催化剂和稀土催化剂三种。与钛系异戊橡胶相比，稀土异戊橡胶的微观结构更加规整，且质量更均一，分子量更高，凝胶含量更低，同时具有较高的门尼黏度和较低的弹性恢复值等优点，是未来一段时间顺式异戊橡胶的主流发展方向。目前，世界上大多数公司以生产钛系异戊橡胶为主，只有中国和俄罗斯的厂家生产稀土异戊橡胶，还有科腾公司生产锂系异戊橡胶。

4.1 专利申请趋势

1954 年美国的富豪公司用 Ziegler 引发剂合成了顺-1,4 含量达 98% 的钛系异戊橡胶；1955 年费尔斯通公司用锂系引发剂合成了顺-1,4 含量达 92% 的锂异戊橡胶；1963 年美国联合碳化物公司的 Von Dohlen 申请了由三价稀土有机螯合物和含有卤素原子的化合物及烷基铝组成的催化体系聚合双烯烃的专利。与此同时，中科院长春应化所的沈之荃等人公开报道了二元稀土催化体系聚合丁二烯的结果，揭开了稀土元素用于双烯烃定向聚合的序幕，成功地开发了稀土异戊橡胶。相应地，1955-1965 年间，开始出现异戊橡胶催化体系领域的专利申请，虽然申请量较少，而且主要集中于美国，但是代表了异戊橡胶催化体系领域的研究开始发展。

异戊二烯橡胶的大规模工业化生产始于 20 世纪 60 年代。美国壳牌化学公司于 1960 年

首先实现了用锂系引发剂合成聚异戊二烯的工业化生产，建成了世界上首套 3.6 万吨/年聚异戊二烯生产装置，得到低顺式异戊胶，商品名为 Cariflex-IR。1962 年，美国固特异公司建成了 6.1 万吨/年异戊橡胶生产线(引发剂为铝钛引发剂)，产品牌号为 Natsyn。以后，荷兰、前苏联、意大利、法国、日本、罗马尼亚、南非和巴西等都相继实现了聚异戊二烯的工业化生产。这一时期异戊橡胶催化体系领域的专利申请量得到了突飞猛进的增长，如图 4-1-1 所示，从 1965 年开始，专利申请量有了明显的增长。自此开始，异戊橡胶催化体系领域的专利申请量整体上始终保持增长的趋势。

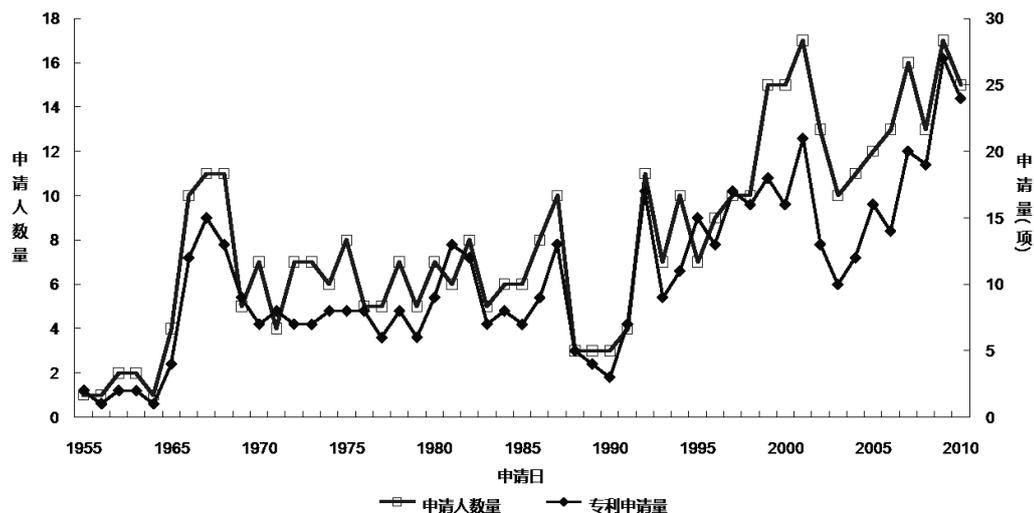


图 4-1-1 异戊橡胶催化领域全球专利技术生命周期图

与专利申请量的发展趋势基本相应，异戊橡胶催化体系领域的申请人数量从 1965 年开始迅速增长，之后虽然出现调整阶段，但是整体上保持了良好的增长态势，说明了异戊橡胶催化体系领域的研发热度较高，不断有大量的申请人投入该领域的研究。

下面具体对全球专利申请数量排名前五位的国家进行申请目的地及流向分析，参见图 4-1-2。

从主要的申请国来看，日本申请人除了在本国大量申请专利外，还在美国、欧洲专利局和德国申请了较大数量的专利，说明日本非常重视在本国以及美国和欧洲市场的专利保护，另外，日本在同为亚洲市场的中国和韩国也申请了一定量的专利。

美国申请人除了在本国大量申请专利外，还在欧洲专利局、日本和德国申请了较大数量的专利，可见美国除了重视本国市场外，还非常重视欧洲市场，并且也没有放松对亚洲市场的技术输出。

相对全球专利申请数量排名前两位的优势明显的日本和美国，德国比较重视在本国以及欧洲、美国和日本市场的专利布局，相对而言，在亚洲，特别是在中国和韩国的专利数量较少。

比较特殊的是，俄罗斯异戊橡胶产能 47 万吨/年，是第一大异戊橡胶生产国，作为异戊

橡胶生产和出口大国的俄罗斯仅在本国申请了部分专利，并未在国外市场进行专利布局。同时，日本和美国等专利申请大国在俄罗斯也只有少量专利申请，而德国和中国则在俄罗斯没有进行异戊橡胶催化体系领域的专利申请，说明了俄罗斯的异戊橡胶自给率很高，无需依赖进口。中国的申请主要集中在国内。

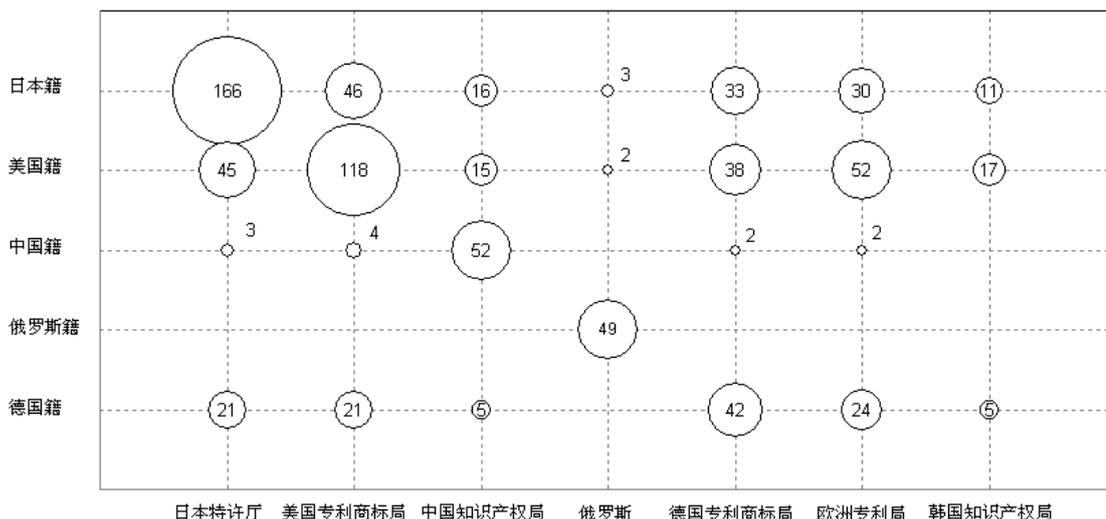


图 4-1-2 日美中俄德五国专利目的地及流向图

注：竖列的国别是指申请人的国籍，横排的国别是专利受理地点。

4.2 区域分布

本节将根据对检索到的异戊橡胶催化体系领域的专利申请按照申请的优先权国家的国别分别统计申请量，专利的优先权国别一般是该项专利技术的研发产地，通过统计该数据可以看出各国或各地区的科研实力和知识产权意识。

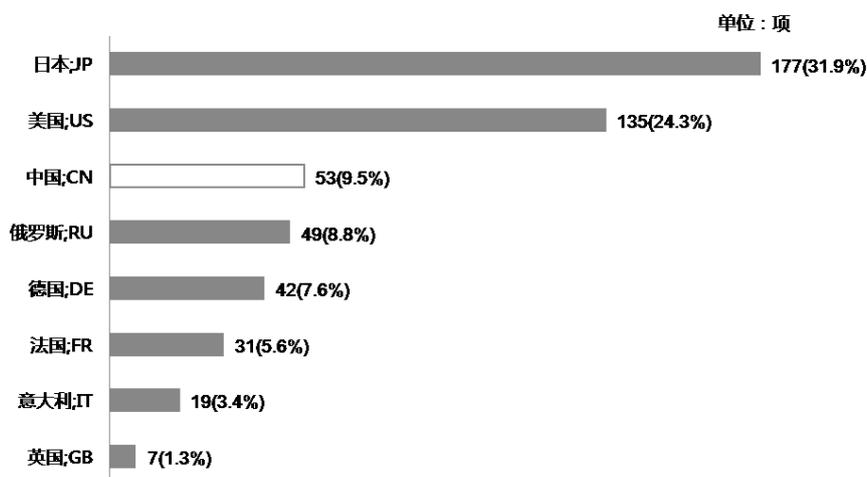


图 4-1-3 异戊橡胶催化领域全球专利申请区域分布

全球异戊橡胶催化体系领域的专利申请主要集中在日本、美国两个专利大国，合计占全球量的 56.2%，属于全球该领域技术最发达的国家；而中国、俄罗斯和德国的申请量接近，分别占全球申请量的 9.5%、8.8%和 7.6%，如图 4-1-3。

在专利申请方面，日本在异戊橡胶催化体系领域的专利申请量排名第一，约占 31.9%，主要申请人包括普利司通、横滨橡胶、住友橡胶、旭化成、瑞翁、可乐丽和 JSR 等全球著名异戊橡胶生产厂商，这些申请人始终占据着全球异戊橡胶领域申请人排名的前列。特别是普利司通公司自 1988 年收购了美国费尔斯通公司后，合成橡胶的生产技术水平有了突飞猛进的发展。此外，值得注意的是，可乐丽公司在世界反式异戊橡胶生产领域长期处于垄断地位。

美国是世界上最早成功开发异戊橡胶，并率先实现工业化的国家：1954 年美国的富豪公司合成了顺-1,4 含量达 98%的钛系异戊橡胶；1955 年费尔斯通公司用锂系引发剂合成了顺-1,4 含量达 92%的锂异戊橡胶；1963 年美国联合碳化物公司申请了由三价稀土有机螯合物和含有卤素原子的化合物及烷基铝组成的催化体系聚合双烯烃的专利；1960 年，美国壳牌公司实现锂系异戊橡胶工业化；1963 年固特异公司钛系异戊橡胶实现工业化。在专利申请方面，美国的异戊橡胶催化体系专利申请量排名世界第二，约占 24.3%。

在申请人类型上，总体来说各专利大国的申请人都以企业占据主导地位，如日本、美国、俄罗斯和德国等，其企业申请人的申请量比例达到 85%以上，拥有大量世界著名企业，这些申请人以市场需求为导向，能够对市场的细微变化作出最快的反应和跟进，能迅速将新技术转化为生产力。而中国申请人的情况有所不同，异戊橡胶催化体系的专利申请前三位的中国申请人分别为中科院长春应化所、中石化和北京化工大学。

4.3 技术主题分析

异戊二烯顺式定向聚合催化体系主要有钛系、锂系和稀土催化体系。钛系和稀土催化剂合成的异戊橡胶中顺-1,4 链节含量高(大于 98%)，尤其是稀土异戊橡胶，工艺简单，质量稳定且基本不含凝胶，是目前及未来一段时间顺式异戊橡胶的主流发展方向。

三种催化体系专利申请量所占比例分别为：锂系催化体系 44%、钛系催化体系 17%、稀土催化体系 39%，其中锂系和钛系催化体系发展较早，1960 年左右就开始零星出现专利申请，1965-1970 年间出现大量申请，之后趋势发生分化，锂系催化体系的申请量虽然有所起伏，但总体上保持增长，钛系催化体系的申请量则逐年下降，1990 年后多年出现零申请的情况；稀土催化体系起步较晚，1980 年前只有少数专利申请，之后逐渐增长，特别是 1995 年后申请量迅速增长，相比其它两种催化体系呈现后来居上的态势，如图 4-1-4 所示，2010

年以来，稀土催化体系的专利申请量远超出钛系和锂系催化体系专利申请量。下面将对三种催化体系的专利申请状况进一步分析。

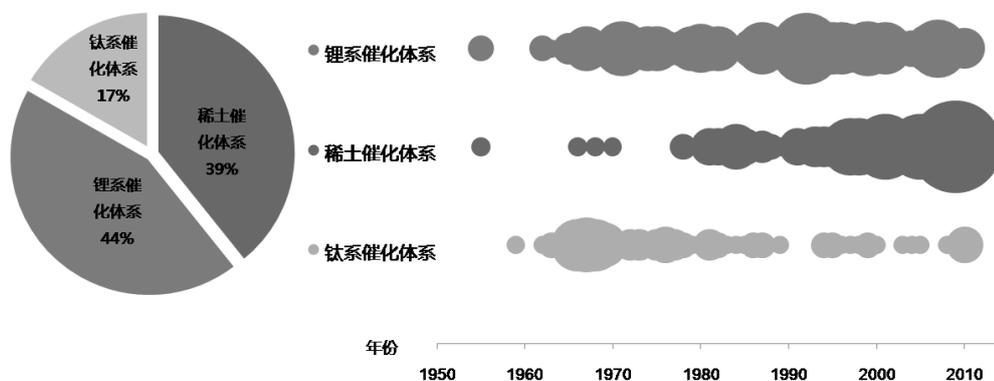


图 4-1-4 异戊橡胶催化领域全球专利申请技术分布及发展趋势

(1) 锂系催化剂

1955 年费尔斯通公司首先用锂系引发剂合成了顺-1,4 含量达 92% 的锂异戊橡胶。锂系异戊橡胶中顺-1,4 链节含量一般不超过 92%，其性能还不能与钛系和稀土系异戊橡胶相比，装置产量也不能与之相比，但锂系异戊橡胶作为异戊橡胶的一个重要分支也有许多优点，如产品结构可以随意调整、制品颜色浅、均匀、几乎无杂质、流动性好，可以改善产品加工性能，在许多场合可代替天然胶用作食品及制药行业的包装和密封、婴儿用品、计生用品、粘合剂、橡胶和特别浅色或透明物品的添加剂等。用在轮胎等行业，可以提高轮胎的抗湿滑性，降低轮胎生热，合成的液体异戊橡胶可用作橡胶加工增塑剂等，锂系异戊橡胶附加值相当高。国际上已有几套锂系异戊橡胶生产装置，如美国科滕聚合物公司、日本可乐丽公司及俄罗斯 RUV 公司等。

全球异戊橡胶锂系催化体系的专利申请主要集中在美国、日本两国，合计占到了 70%，这两个国家在异戊橡胶锂系催化体系的研发和技术创新活跃度较高，申请量相差不大，分别占到 35.2% 和 34.8%；其次是俄罗斯、德国和法国，中国的申请量较少，仅位列第六位。

美国作为最早成功地开发锂系异戊橡胶，在异戊橡胶锂系催化体系领域的专利申请量排名世界第一，总申请量为 89 件，如美国科滕聚合物公司在锂系异戊橡胶的研发方面处于世界领先水平。美国自 1955 年锂系异戊橡胶研发后就开始出现锂系催化体系的专利申请，之后一直保持良好的发展态势，在 1993 年左右申请量达到高峰，可见美国的研发机构一直对于异戊橡胶锂系催化体系保持研发动力。

日本在 1965 年后才开始涉足异戊橡胶锂系催化体系的专利申请，但是后来居上，在该

领域的研发和技术创新活跃度一直保持较高水平，总的专利申请量为 88 件，与美国相差无几。日本的可乐丽公司在锂系异戊橡胶的生产上占据重要的地位。

中国在异戊橡胶锂系催化体系的研究较少，起步也很晚，从 1999 年才开始出现少量的专利申请，而且主要局限在实验室规模，其应用主要集中在用液体异戊橡胶作橡胶增塑剂，以华南理工大学为典型代表。

(2) 钛系催化剂

1954 年意大利学者 G. Natta 和德国学者 K. Ziegler 首次应用烷基铝和过渡金属化合物组成了 Ziegler-Natta 催化体系，实现了在 Ziegler-Natta 催化剂（钛系催化剂）作用下异戊二烯的聚合。在 20 世纪六七十年代，科学家发明了许多关于异戊二烯在 Ziegler-Natta 催化剂下聚合的专利。

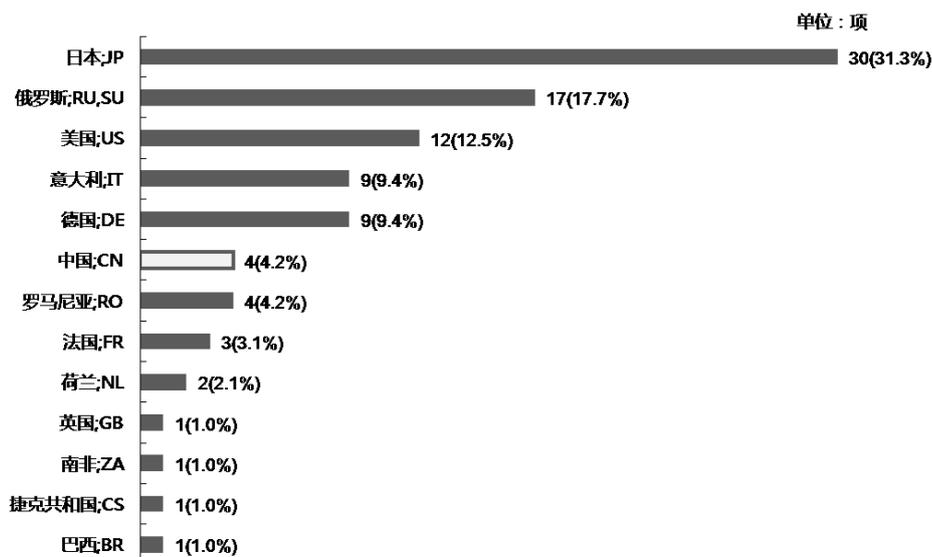


图 4-1-5 异戊橡胶钛系催化领域全球专利申请区域分布

全球异戊橡胶钛系催化体系的专利申请中占首要地位的是日本，占全球申请量的 31.3%，其次是俄罗斯、美国、意大利和德国，中国的申请量较少，与罗马尼亚并列第六位。总的来说，各国在钛系催化体系领域的研发和创新活跃度较低，专利申请量较少，参见图 4-1-5。

日本在六十年代开始涉足异戊橡胶钛系催化体系的专利申请，在该领域的技术研发和创新活跃度一度处于较高水平，总的专利申请量为 30 件，但大部分专利申请集中在 1965-1985 年间，之后只有零星的申请，近年该领域的申请量降为零，参见图 4-1-6。

俄罗斯是世界上异戊橡胶的主要生产国，异戊橡胶产量占世界橡胶产量的 82%，而其中最主要的异戊橡胶产品为钛系异戊橡胶，其异戊橡胶钛系催化体系的专利申请量紧随日本之后，居世界第二位。

美国是世界上最早成功地开发钛系异戊橡胶，并率先实现工业化的国家，1962 年美国固特异公司采用铝钛引发剂建成异戊橡胶生产线，产品牌号为 Natsyn。但美国在异戊橡胶钛系催化体系领域的专利申请量并不突出，世界排名第三，总申请量也仅为 12 件。从图 4-1-6 可以看出，美国自 1965 年开始出现钛系催化体系的专利申请，但研发动力不足。

中国在异戊橡胶钛系催化体系领域的研究较少，主要局限在实验室规模，专利申请量也较少。

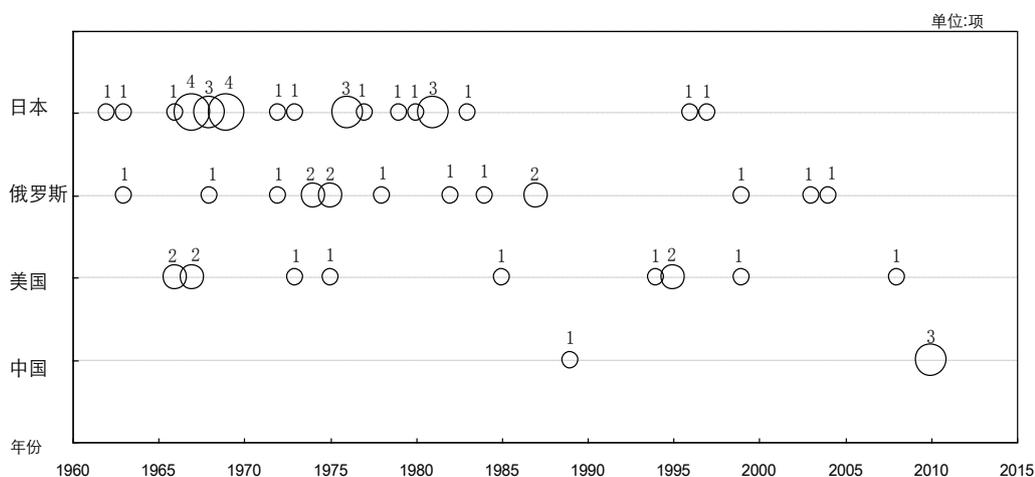


图 4-1-6 异戊橡胶钛系催化领域日俄美中四国的专利申请趋势

(3) 稀土催化剂

稀土异戊橡胶是由中国首先开发出来的。继中国之后，美国、意大利、德国、俄罗斯、日本及法国等都在研究和开发稀土异戊橡胶。目前，国际上最先进的异戊橡胶生产技术都采用稀土催化体系，各国都在积极进行新型稀土催化剂的开发和稀土催化合成异戊橡胶的研究工作，致力于开发高顺式结构、窄相对分子质量分布为特征的新型稀土异戊橡胶。

稀土异戊橡胶兼具锂系异戊橡胶的高重均分子量，钛系异戊橡胶的高顺式，与天然橡胶相同的序列构型，与天然橡胶的结构最为接近，参见表 4-1-1，因此，在性能上有可能最接近天然橡胶。近年来，异戊橡胶需求的增加也推动了稀土异戊橡胶合成技术的发展。

表 4-1-1 异戊橡胶和天然橡胶的结构特征对比表

品种		Catiflex IR-309	CKH-3	CKH-5	NR
催化体系		锂/Li	钛/Ti	钕/Nd	
微观结构(%)	顺-1,4	93	98	98	98
	反-1,4	0	1	0	0
	3,4	7	1	2	2
序列结构	头-尾	89	97	98	98
分子结构	[η], dL/g	6.1	4.0-5.5	6-8	6-9
	MW $\times 10^{-4}$	122	71-104	100-120	100-1000
	Mn $\times 10^{-4}$	62	19-29	19-26	
	MW/Mn	2	3.3-3.8	4.6-5.3	>3
	ML(1+4)100 $^{\circ}$ C	55-65	80	60-100	90-100
	凝胶,%	0-1	0-5	0	15-30

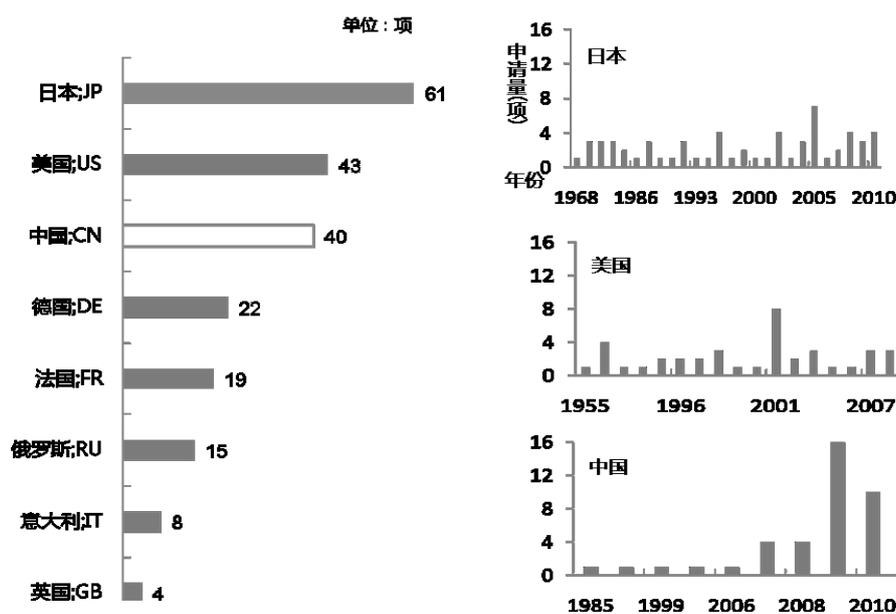


图 4-1-7 异戊橡胶稀土催化领域全球全专利申请区域分布

全球异戊橡胶稀土催化体系的专利申请国中最主要的是日本、美国和中国，占全球申请量的绝大部分，其次是德国、法国和俄罗斯。总的来说，各国在稀土催化体系领域的研发和创新活跃度非常高，专利申请量较大。

日本在异戊橡胶稀土催化剂领域的申请量仍然处于世界领先地位，专利申请量为 61 项，如图 4-1-7 所示，日本从 1968 年出现稀土催化剂专利申请后，一直保持较高的研究热度，

2005 年申请量达到最高 7 项。日本理化所采用茂稀土催化剂合成了顺式质量分数高达 100 %、相对分子质量分布低于 2.5 的异戊橡胶。这种新型异戊橡胶具有弹性大、耐磨性能好、性能优于天然橡胶的优点，预期可作为下一代高性能轮胎用合成橡胶原料。

美国在异戊橡胶稀土催化体系领域进行研究的较早，1955 年就开始出现专利申请，随后一直保持较高的研发热度，2001 年全年申请量达到最高 8 项，总的专利申请量为 43 项，居于第二位。美国固特异公司在室温下用新癸酸钼、三辛酸铝和氯气组成的催化剂于 40 °C 下在己烷溶剂中聚合异戊二烯，制备出高立构归整的聚合产物，其顺-1,4 结构含量可达 98 % 以上，相对分子质量分布低于 2.0 。

虽然中国是最早开发出稀土异戊橡胶的国家，但是中国异戊橡胶稀土催化体系的专利申请出现的较晚，1985 年才开始出现第一件申请，而且直到 2006 年，申请量较少，只有零星几件，2007 年后，中国的稀土催化体系的专利申请出现迅速增长，特别是 2009 年和 2010 年申请量达到创纪录的 16 件和 10 件，总申请量紧随美国之后，达到 40 件。

自从稀土催化剂发现以来，用于双烯聚合的稀土催化剂不断改进和完善，现已有多种类型的催化体系用于异戊二烯的聚合。根据稀土催化剂的组成，及稀土元素周围的配体不同，稀土催化体系涉及的专利申请又细分为磺酸稀土、磷酸稀土、烷氧基稀土、羧酸稀土、氯化稀土以及稀土有机配合物等不同种类。

稀土催化体系专利申请中申请量最大的是羧酸稀土，申请量为 53 件，占总申请量的 23%，自 1978 年德国拜尔公司首次申请羧酸稀土催化体系的专利之后，研发热度不减，专利申请基本保持持续增长的势头，2010 年达到最高值 7 件。其中中国申请人中科院长春应化所、中石化、青岛科技大学、北京化工大学等共申请了 15 件专利，占 28%，是申请量最大的国家。

其次是稀土有机配合物的专利申请，申请量为 39 件，占总申请量的 17%，申请量的趋势自 1985 年起开始增长，2005 年后增速较快。

磷酸稀土、氯化稀土、烷氧基稀土和磺酸稀土的申请量相对较少。

磷酸稀土催化体系的专利申请量为 18 件，占总申请量的 8%。1978 年前苏联的 BOGUSHEVICH 公司首次申请了磷酸稀土专利 SU2623341A。而该领域申请量最大的是法国的米其林公司，共申请了 10 件专利。

氯化稀土催化体系的专利申请量为 11 件，占总申请量的 5%。1981 年意大利艾尼公司首次申请了氯化稀土专利 IT2416081A。

烷氧基稀土和磺酸稀土的申请量最少，所占比例都为 3%。1983 年日本的旭化成公司首先申请了烷氧基稀土专利 JP21412883A，中国申请人中科院长春应化所在该领域也有 2 件专利。6 件磺酸稀土领域的专利都集中于中国申请人中科院长春应化所手中。

第5章 主要结论

5.1 针对高性能橡胶领域

从全球来看，在六种高性能橡胶的总体专利申请量及其聚合领域的专利申请量上，都是日本和美国占有绝对的优势。而在中国，日本籍和美国籍申请人的专利申请量达到了该领域中国总申请量的 20%以上，可见两国的申请人对中国市场的重视程度也比较高。

从全球来看，在溶聚丁苯橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶和丁腈橡胶领域，主要申请人包括普利司通、固特异等大型轮胎公司，还包括 JSR、旭化成等大型化学品公司；在氟橡胶和硅橡胶领域，主要申请人包括信越化学、日本大金、美国杜邦等专业性较强的跨国公司。其中，不少公司都具备从原料合成到例如轮胎等终端产品制造的全产业链生产布局，反映在专利上则表现为基础研发和终端应用并重。

中国排名靠前的主要申请人包括中石化、中石油、中科院长春应化所、北京化工大学等。中石化作为国内最大的石化企业，在高性能橡胶的聚合技术方面的专利申请量较多，而北京化工大学作为高校研发机构，也是该领域的重要申请人，并且北京化工大学和中石化在研发方面建立了良好的合作关系，产出了不少合作申请。

5.2 针对溶聚丁苯橡胶

(1) 溶聚丁苯橡胶的聚合领域

全球溶聚丁苯橡胶聚合领域专利申请现进入调整阶段，最近几年申请量和申请人数量均有所下滑。

日本和美国在溶聚丁苯橡胶聚合领域具有很强的研发实力，且知识产权保护意识较强，拥有旭化成、普利司通、JSR、固特异、科腾等世界级大公司，申请了大量专利，形成了较完整的专利布局，属于第一梯队，优势非常明显。这些企业除了在本国的专利申请量上保持着绝对优势的地位、牢牢掌控着国内市场外，在国外各主要市场也大量申请专利，积极进行专利布局。

在全球主要申请人中，固特异、普利司通属于技术先驱者，提出了不少引领产业趋势的原创性专利技术，专利质量总体较高；而旭化成等技术跟随者，在引进生产线和生产技术的

基础上，通过二次开发创新，同样积累了一大批有价值的改进专利，形成了具有自身特色的专利组合。

中国在溶聚丁苯橡胶聚合领域的专利申请增长迅速，但总体上，中国与日本和美国相比仍有一定差距，其申请量仅占中国专利申请总量的 23.0%，而在国外布局则更少。

(2) 溶聚丁苯橡胶的补强领域

白炭黑对溶聚丁苯橡胶的补强是溶聚丁苯橡胶补强专利技术申请的重点。与偶联剂并用和与炭黑等其它补强填料并用是使用白炭黑对溶聚丁苯橡胶补强时使用的主要技术手段，使用白炭黑/炭黑双相填料对溶聚丁苯橡胶进行补强是近年来新兴的一个研究热点。

涉及“魔鬼三角”的专利申请是白炭黑补强溶聚丁苯橡胶的研究重心，在该领域的主要申请人为固特异、普利司通和住友橡胶。在华申请量最高的是日本，其次是美国。在涉及“魔鬼三角”的专利申请中，有 89 项专利兼具了降低滚动阻力、提高抗湿滑和提高耐磨性这三种技术功效，共计 20 个公司在该领域提交专利申请，竞争非常激烈。

5.3 针对异戊橡胶

在异戊橡胶领域，美国、日本、欧洲和中国是主要申请国家和地区，但技术发展的时间段和专利申请的侧重点不同。其中，美国多为原创技术的研发者，异戊橡胶各技术分支的早期申请人大多为美国申请人，日本则后来居上，多为专利申请量最大者。而中国在该领域的申请量自 2005 年后迅速增长，在某些分支的申请量甚至超过了美国、日本。

异戊橡胶催化体系领域的专利申请量整体上始终保持增长的趋势，并且不断有申请人投入该领域的研究，申请人数量发展趋势与专利申请量的发展趋势基本相应，反映出异戊橡胶催化体系领域仍然保持着较高的研发热度。

在各类催化体系中，稀土催化体系是目前国际上最先进的异戊橡胶生产技术所普遍采用的催化体系，各国都将新型稀土催化剂的开发和异戊橡胶的稀土催化合成作为研究重点，致力于开发高顺式结构、窄相对分子量分布为特征的新型稀土异戊橡胶。而异戊橡胶锂系催化体系的专利申请主要集中在美国、日本两国；各国在钛系催化体系领域的专利申请量较少，研发和创新活跃度较低。

作为首先开发出稀土异戊橡胶的国家，中国也将异戊橡胶的关注重点和发展方向放在了稀土异戊橡胶上。在中国异戊橡胶催化体系领域的专利申请量中，稀土催化体系申请量最大，并且超过了锂系催化体系与钛系催化体系申请量之和。

美国、意大利、德国、俄罗斯、日本及法国等国也都在积极研究和开发稀土异戊橡胶，但稀土催化剂制备异戊橡胶大多仍停留在实验室研究阶段。