

双子表面活性剂的专利布局分析

Patent layout analysis of Gemini surfactants

周荣振 (国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心, 北京 100160)

Zhou Rongzhen (Beijing Center of Patent Examination Association

Patent Office, State Intellectual Property Office, Beijing 100160)

摘要: 双子表面活性剂产品, 特别是专利申请量较大的阳离子双子表面活性剂, 对其进行深层次性能挖掘、基团选择、合成工艺改进, 能够进一步提升双子表面活性剂产品的竞争力, 有利于优化现有表面活性剂的产品结构、拓展产品的应用领域, 还能够促进该行业的可持续健康发展。本文以双子表面活性剂的全球专利申请数据为分析样本, 从专利申请的时间分布、地区分布、申请人排名、技术分支等多角度剖析了双子表面活性剂专利技术的整体发展状况, 并对我国双子表面活性剂的发展提出了建议。

关键词: 双子表面活性剂; 专利分析; 行业发展

Abstract: Gemini surfactant products, especially large patent applications of cationic Gemini surfactants, carries on the deep mining, group selection, performance synthesis process improvements, to further enhance the competitiveness of the Gemini surfactant products, is conducive to optimize the surfactant of existing product structure, expand the application field of products, It can also promote the sustainable and healthy development of the industry. Based on the global patent application data of Gemini surfactants, this paper analyzes the overall development of the patent technology of Gemini surfactants from the perspectives of time distribution, regional distribution, applicant ranking, technical branch, and so on, and puts forward some suggestions for the development of China's Gemini surfactants.

Key words: Gemini surfactant; Patent analysis; Industry development

0 引言

表面活性剂 (surfactant) 是从 20 世纪 50 年代开始随着石油化工业的飞速发展而兴起的一种新型化学产品, 是精细化工的重要产品, 享有“工业味精”的美称。表面活性剂是指能使目标溶液表面张力显著下降的物质。表面活性剂具有润湿或抗粘、乳化或破乳、起泡或消泡以及增溶、分散、洗涤、防腐、抗静电等一系列物理化学作用, 除了在日常生活中作为洗涤剂, 其他应用几乎可以覆盖所有的精细化工领域。2021 年, 根据中国洗协表委会统计数据 (60 家规模以上企业数据上报), 中国 (不含港澳台) 国内表面活性剂总产量达到 388.52 万 t, 销量为 378.54 万 t, 产销量较 2020 年分别同比增长 5.01% 和 3.71%。

双子表面活性剂, 又称为 Gemini (英文是双子星之意) 型表面活性剂, 是由两个普通单链单头基表面活性剂分子通过联接基团以化学键连接而成。从分子结构来看, 类似于两个传统表面活性剂的聚结, 故又

称之为二聚 (Dimeric) 表面活性剂。

1971 年, Bunton 等首次合成一族双阳离子亲水基双烷烃链的二聚表面活性剂。直到 20 世纪 90 年代, 各国学者才开始对双子表面活性剂进行深入研究。

研究发现, 相比于传统单长碳链单离子头表面活性剂, 双子表面活性剂分子的结构使其更易在气液表面上吸附, 能够有效地降低表面张力, 具有较低的 Krafft 点, 更加容易聚集生成胶团, 并具有良好的润湿性和钙皂能力等根据亲水基的性质, 被誉为“新一代表面活性剂”。双子表面活性剂可以是对称结构, 也可以是不对称结构。双子表面活性剂可分为阳离子型、阴离子型、非离子型和两性离子型双子表面活性剂四种类型。

1 双子表面活性剂专利分析

通过对双子表面活性剂领域的专利申请情况分析该领域的技术发展状况, 以双子表面活性剂及其扩展关键词 (例如李连、二聚、gemini、dimeric、表面活

性剂、surfactant 等)和主要国际专利分类号即 IPC 分类 (B01F17) 在中国专利文摘数据库 (CNABS)、德温特数据库 (DWPI) 等数据库中进行检索 (检索截止时间 2022 年 7 月 31 日), 导出数据结果, 筛选得到 1992–2022 年期间的一千余项专利文献。



图1 全球相关专利申请趋势

从图1可以看出, 双子表面活性剂的专利申请开始于1992年。在1993–2004年之间, 该领域的申请数量一直维持在较低水平; 自2005年以来, 双子表面活性剂的申请量处于波动增长阶段, 特别是在2008–2014年, 呈现出快速增长趋势, 2014年达到98项。随后申请量逐渐下降, 一方面是专利数据未完全公开, 另一方面可能是进入技术瓶颈期。国内方面, 我国在双子表面活性剂的研究起步较晚, 直到2003年才出现第1项专利申请。

随着表面活性剂技术的推广, 以及广大市场需求的推动, 国内企业和研究机构加大了双子表面活性剂的研发与专利申请。相应的, 该领域的专利申请量也逐步提高, 到2018年申请量已达到75项, 成为全球主要申请国家。

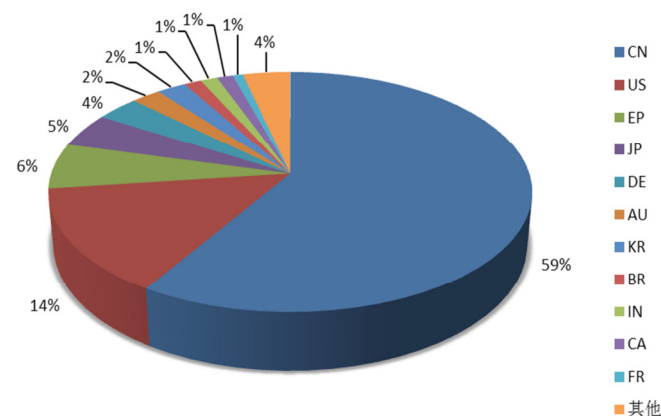


图2 国家/区域申请量分布

从图2可以看出, 中国、美国在双子表面活性剂领域的专利产出量最高, 说明这两国在该领域的研发投入力度较大。中国虽然在表面活性剂领域起步较晚, 但随着我国对该领域的重视程度提高, 产出量也逐渐提高, 占据了总产出量的59%。

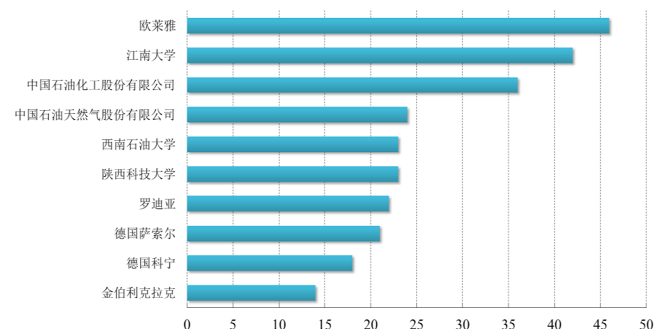


图3 双子表面活性剂全球十大申请人分布

从图3可以看出, 双子表面活性剂专利的国外申请人主要是跨国公司, 包括欧莱雅 (L'OREAL)、罗迪亚 (RHODIA)、德国萨索尔 (SASOL GERMANY GMBH)、德国科宁 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH)、金伯利克拉克 (KIMBERLY CLARK CO.) 等公司。

国内除了中国石油化工有限公司、中国石油天然气股份有限公司之外, 主要申请人为高校, 江南大学、西南石油大学、陕西科技大学的研发力度较大。

2021年, 中国阴离子型表面活性剂产量达到152.53万t, 占比39.26%; 非离子表面活性剂 (含聚醚大单体) 产量202.79万t, 占比52.20%, 扣除聚醚大单体, 典型非离子表面活性剂产量为110.10万t, 占比为28.34%; 阳离子表面活性剂产量16.69万t, 占比4.30%; 两性及其他类产品合计16.51万t, 占比4.25%^[1]。

与上述产量占比类似, 阴离子型双子表面活性剂的中国专利申请量多于非离子型、两性以及其他类型的双子表面活性剂。

Bunton 首次合成的二聚表面活性剂即为季铵盐阳离子双子表面活性剂, 相应的, 在专利申请方面, 阳离子双子表面活性剂特别是季铵盐型双子表面活性剂一直是研究热点。阳离子双子表面活性剂专利申请量较大, 然而大多数是由科研院所申请, 往往处于实验室小试规模, 工业化生产需要寻找廉价易得的生产原料, 实现绿色合成, 优化工艺参数, 以及进一步改进

性能。

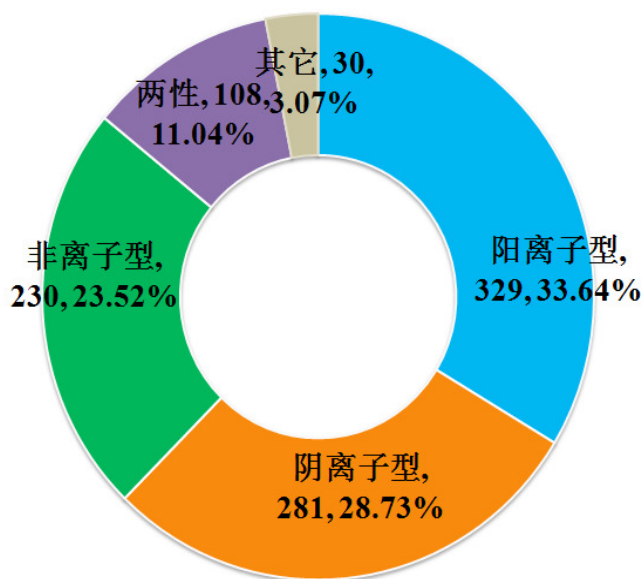


图4 中国申请所涉及的技术分支比例分布

3 重点专利申请人及重点专利分析

国外申请人对于双子表面活性剂的专利权保护更偏重于组合物及其应用。欧莱雅采用双子表面活性剂用于 O/W 防晒乳液、化妆品、睫毛膏等产品的组合物组分，例如 EP1502582B1 公开了用于保护皮肤和 / 或毛发免受 UV 辐射的光保护组合物，包括双子表面活性剂乳化的水包油乳液，并列举了阴离子、阳离子等 14 种可选的双子表面活性剂。

作为上世纪九十年代为 Gemini 型表面活性剂命名的研究团队，Emory 大学的 Menger 还在 WO02059243A2 中合成了可溶解于超临界二氧化碳的双子表面活性剂，其以亚甲基为连接基，一侧连接含氟磷酸酯，另一侧连接含芳族基团的季铵盐。罗地亚的 US5789371A 涉及一组新的两性双子表面活性剂，每分子具有至少两个疏水部分和至少两个亲水基团，可用作乳化剂、洗涤剂、分散剂、水溶助长剂、润湿剂、腐蚀抑制剂和增溶剂。

国内申请人申请的双子表面活性剂的权利要求往往兼顾具体表面活性剂的分子结构、合成工艺与应用。西南石油学院（西南石油大学前身）在 CN1528853A 公开了一种季铵盐型阳离子双子表面活性剂，作为驱油剂具有优良的降低油 / 水界面张力的能力。

中国石油化工股份有限公司在 CN1896041A 公开了二醇的磺酸钠盐型的阴离子双子表面活性剂，临界

胶束浓度（cmc）在 $1 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，表面张力在 26.5~34mN/m，在石油开采中可作为表面活性剂或原油的破乳剂、乳化剂的主要成分使用。江南大学的崔正刚团队研究重点在季铵盐型阳离子双子表面活性剂的合成以及性能测试，CN105964185A、CN103464050A、CN102784584A、CN106268497A 通过改变连接基（例如含羟基基团、含聚氧乙烯醚链接链）、头基种类（例如长链烃基、含羟基基团、松香基）以及对称性，寻求更低的临界胶束浓度以及更强的聚集能力。

4 结语

中国已成为全球最大的表面活性剂生产国和消费国之一，广阔的市场为我国表面活性剂、双子表面活性剂的研究、发展提供了沃土，也推进了我国企业、科研院所在该领域创新的步伐。虽然我国在双子表面活性剂领域起步较晚，但随着对该领域的重视程度提高，产出量也逐渐提高，并逐渐成为全球主要申请国家。该领域国外申请人以大型跨国公司为主，相关专利处于较成熟的工业化应用阶段，国内申请人以高校为主，主要处于研发阶段。利用国内院校科研实力强的优点，企业应加强与科研院所的交流合作，有利于专利成果转化。此外，在现阶段原油价格波动、大宗商品价格持续走高、经济结构调整大环境影响下，通过对双子表面活性剂产品尤其是申请量较大的阳离子双子表面活性剂进行深层次性能挖掘、基团选择、合成工艺改进，从而提升双子表面活性剂产品的竞争能力，有利于优化现有表面活性剂的产品结构、拓展产品的应用领域，并能够促进该行业的可持续健康发展。

参考文献：

- [1] 赵永杰,等.2021 年中国表面活性剂行业原料及产品统计分析 [J]. 日用化学品科学,2022, 45(05):1-4.
- [2] 吕彤.表面活性剂合成技术 [M]. 北京:中国纺织出版社,2009.
- [3] 中商情报网.2021 全球表面活性剂行业市场规模及下游应用预测分析 (图) [Z]. 深圳中商情大数据股份有限公司,2021-09-30.
- [4] 张玉娟,刘晓霞,李丛妮,任海晶,韩洁,刘星.双子 (Gemini) 表面活性剂合成及研究进展 [J]. 工业催化,2020,28(5):1-7.

作者简介：

周荣振（1983-），湖北十堰人，硕士，助理研究员，研究方向：专利审查、专利分析。