



湘潭大学

—由环己烷联产己二酸和环己酮肟—

高价值专利组合导航、布局 and 规划报告

湘潭大学

中部知光技术转移有限公司

2021 年 05 月



## 目 录

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 摘 要.....                         | 1  |
| 第 1 章 概 述.....                   | 4  |
| 1.1 研究目的.....                    | 4  |
| 1.2 技术分解.....                    | 5  |
| 1.3 文献检索和数据处理.....               | 5  |
| 第 2 章 由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术产业发展环..... | 7  |
| 2.1 环己烷一步法生产己二酸的方法.....          | 7  |
| 2.2 环己烷二步法生产环己酮肟的方法.....         | 8  |
| 第 3 章 由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球专利分析.....  | 10 |
| 3.1 专利概况.....                    | 10 |
| 3.2 申请趋势.....                    | 11 |
| 3.3 申请区域.....                    | 12 |
| 3.4 主要申请人.....                   | 13 |
| 3.5 技术领域.....                    | 14 |
| 3.6 小结.....                      | 15 |
| 第 4 章 环己烷一步法生产己二酸技术专利分析.....     | 16 |
| 4.1 专利概况.....                    | 16 |



|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 4.2 申请趋势.....                 | 17 |
| 4.3 申请区域.....                 | 18 |
| 4.4 主要申请人.....                | 19 |
| 4.5 技术功效矩阵分析.....             | 20 |
| 4.6 重要专利列表.....               | 22 |
| 4.7 小结.....                   | 27 |
| 第 5 章 环己烷二步法生产环己酮肟技术专利分析..... | 30 |
| 5.1 专利概况.....                 | 30 |
| 5.2 申请趋势.....                 | 31 |
| 5.3 申请区域.....                 | 32 |
| 5.4 主要申请人.....                | 33 |
| 5.5 技术功效矩阵分析.....             | 34 |
| 5.6 重要专利列表.....               | 37 |
| 5.7 小结.....                   | 40 |
| 第 6 章 中国石化石油化工科学研究院专利分析.....  | 43 |
| 6.1 公司简介.....                 | 43 |
| 6.2 专利概况.....                 | 43 |
| 6.3 申请趋势.....                 | 45 |
| 6.4 申请区域.....                 | 46 |



|                     |    |
|---------------------|----|
| 6.5 技术路线分析.....     | 46 |
| 6.6 重要专利列表.....     | 47 |
| 6.7 小结.....         | 50 |
| 第 7 章 拜耳公司专利分析..... | 51 |
| 7.1 公司简介.....       | 51 |
| 7.2 专利概况.....       | 52 |
| 7.3 申请趋势.....       | 53 |
| 7.4 申请区域.....       | 54 |
| 7.5 技术路线分析.....     | 55 |
| 7.6 重要专利列表.....     | 55 |
| 7.7 小结.....         | 57 |
| 第 8 章 杜邦公司专利分析..... | 59 |
| 8.1 公司简介.....       | 59 |
| 8.2 专利概况.....       | 59 |
| 8.3 申请趋势.....       | 60 |
| 8.4 申请区域.....       | 61 |
| 8.5 技术路线分析.....     | 62 |
| 8.6 重要专利列表.....     | 63 |
| 8.7 小结.....         | 65 |



|                            |    |
|----------------------------|----|
| 第 9 章巴斯夫公司专利分析.....        | 66 |
| 9.1 公司简介.....              | 66 |
| 9.2 专利概况.....              | 66 |
| 9.3 申请趋势.....              | 67 |
| 9.4 申请区域.....              | 68 |
| 9.5 技术路线分析.....            | 69 |
| 9.6 重要专利列表.....            | 70 |
| 9.7 小结.....                | 71 |
| 第 10 章 SNIASPA 公司专利分析..... | 73 |
| 10.1 公司简介.....             | 73 |
| 10.2 专利概况.....             | 73 |
| 10.3 申请趋势.....             | 74 |
| 10.4 申请区域.....             | 75 |
| 10.5 技术路线分析.....           | 76 |
| 10.6 重要专利列表.....           | 76 |
| 10.7 小结.....               | 77 |
| 第 11 章 DSM 公司专利分析.....     | 79 |
| 11.1 公司简介.....             | 79 |
| 11.2 专利概况.....             | 79 |



|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 11.3 申请趋势.....                       | 81  |
| 11.4 申请区域.....                       | 82  |
| 11.5 技术路线分析.....                     | 83  |
| 11.6 重要专利列表.....                     | 83  |
| 11.7 小结.....                         | 86  |
| 第 12 章 重要申请人与委托方专利对比分析.....          | 87  |
| 12.1 专利概况.....                       | 87  |
| 12.2 申请趋势.....                       | 89  |
| 12.3 申请区域.....                       | 91  |
| 12.4 技术功效矩阵分析.....                   | 92  |
| 12.5 小结.....                         | 96  |
| 第 13 章 结论和建议.....                    | 98  |
| 13.1 主要结论.....                       | 98  |
| 13.1.1 由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域专利总体情况..... | 98  |
| 13.1.2 重要申请人专利关注方向总结.....            | 98  |
| 13.2 重要技术专利导航建议.....                 | 99  |
| 13.2.1 专利技术热点.....                   | 99  |
| 13.2.2 专利技术空白点.....                  | 100 |
| 13.3 高价值专利组合布局建议.....                | 101 |



|                 |     |
|-----------------|-----|
| 第 14 章 附 件..... | 105 |
|-----------------|-----|



## 摘 要

己二酸是一种重要的有机二元酸，其在工业上具有重要意义的二元羧酸，在化工生产、有机合成工业、医药、润滑剂制造等方面都有重要作用，主要用于制造尼龙 66 纤维、尼龙 66 树脂和聚氨酯泡沫塑料。利用环己烷一步生产己二酸的方法包括采用分子氧直接氧化环己烷一步合成己二酸，该方法一直是人们所期待的。近十多年来以分子氧为氧化剂制取己二酸的研究比较集中在无溶剂条件方面。

环己酮肟作为合成己内酰胺的中间体，是生产尼龙 6 切片、锦纶纤维、工程塑料和塑料薄膜的一种重要化工原料。由环乙烷为原料经过两步制备得到环己酮肟的方法包括环己烷与硝酸反应得到硝基环己烷，再部分氢化得到环己酮肟。目前，利用环己烷联产硝基环己烷和己二酸的方法中主要产物为硝基环己烷，己二酸却较少。因此，由环己烷联产己二酸和环己酮肟的技术有待进一步提高。

本报告根据湘潭大学的需求，对由环己烷联产己二酸和环己酮肟相关专利进行分析。报告主要包括由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球专利分析、环己烷一步法生产己二酸的方法和环己烷二步法生产环己酮肟的方法技术分支专利分析和主要申请人专利分析，通过分析获得上述技术方向的技术热点和技术空白点，并针对专利分析的结果提出专利导航和布局建议。

本报告第 1 章对研究目的、由环己烷联产己二酸和环己酮肟的技术分解原则、本报告文献检索和数据处理的方式进行了简要阐述。



本报告第 2 章介绍了由环己烷联产己二酸和环己酮肟的技术发展概况，主要包括由环己烷联产己二酸和环己酮肟重要技术分支发展情况。

本报告第 3 章对由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球专利分析，分析维度包括专利概况、申请趋势、申请区域、主要申请人、技术领域，从而获取由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球专利的详细情况。

本报告第 4 章和第 5 章对由环己烷联产己二酸和环己酮肟的环己烷一步法生产己二酸的方法和环己烷二步法生产环己酮肟 2 个技术分支进行了系统分析，分析维度包括专利概况、申请趋势、申请区域、主要申请人、技术功效矩阵分析，从而获取由环己烷联产己二酸和环己酮肟在各个技术分支中的技术发展情况及存在的重要高价值专利。

本报告第 6 章~第 11 章分别对各重要申请人—中国石化石油化工科学研究院、拜耳公司、杜邦公司、巴斯夫公司、SNIASPA 公司和 DSM 公司相关专利进行了系统地分析，分析维度包括专利概况、申请趋势、申请区域、技术路线分析等。

本报告第 12 章对湘潭大学与其他重要申请人的专利进行对比分析，分析维度包括专利概况、申请趋势、申请区域、技术领域、技术功效矩阵分析等，从而获取湘潭大学与其他重要申请人的技术对比信息，更直观地了解目前湘潭大学团队专利所处地位、技术优势与不足。

本报告第 13 章提供高价值专利组合导航建议，先是针对专利分析的结果，对当前由环己烷联产己二酸和环己酮肟领域技术的专利信息进行总结、重要申请



人专利研发方向总结，对当前由环己烷联产己二酸和环己酮肟的技术热点和技术空白点进行总结，并对项目团队未来地的研发提出专利导航建议。高价值专利组合布局 and 规划建议是结合上述由环己烷联产己二酸和环己酮肟领域专利分析情况，对湘潭大学高价值专利组合布局 and 规划提出建议。

本报告第 14 章为附件目录。



## 第 1 章 概述

### 1.1 研究目的

目前工业上生产己二酸大多数采用以环己烷为原料的两步氧化法：首先通过空气氧化环己烷制得 KA 油（主要含环己酮和环己醇的混合物），然后再以 KA 油为原料通过硝酸氧化制得己二酸。但上述方法存在能耗高、环境影响大、资源利用率低、生产成本高等问题。采用分子氧直接氧化环己烷一步合成己二酸一直是人们所期待的一种方法，因此，目前迫切需要开发一种可以工业化的由环己烷一步生产己二酸的方法。

目前已知的由环己烷二步法制备环己酮肟的方法为：环己烷与硝酸反应得到硝基环己烷，再部分氢化得到环己酮肟。该方法虽然步骤简单，但仍然存在很多问题，如：环己烷硝酸硝化反应条件比较苛刻（温度 150-200℃、压力 3-4 MPa），设备腐蚀严重，环境影响比较大，而且环己烷转化只有 20%左右，而基于环己烷和硝酸的硝基环己烷选择性都不到 80%；硝基环己烷部分氢化的环己酮肟选择性也不到 60%。正因为这些局限，这种方法自半个多世纪前问世以来，一直没有工业化的报道。因此，目前迫切需要开发一种可以工业化的由环己烷二步生产环己酮肟的方法。

本报告根据湘潭大学（以下简称“委托方”）的需求，对由环己烷联产己二酸和环己酮肟相关专利进行分析。





## 1.2 技术分解

在征求湘潭大学游奎一专家团队的意见基础上，依据本报告的研究特点，确定本报告分析的由环己烷联产己二酸和环己酮肟的技术分解表见下表：

表 1-1 技术分解表

| 名称                  | 一级分支            | 二级分支         | 三级分支或中英文关键词                |
|---------------------|-----------------|--------------|----------------------------|
| 一种由环己烷联产己二酸和环己酮肟的方法 | 环己烷一步法生产己二酸的方法  | 一步氧化到己二酸     | 氧化剂：分子氧，双氧水，TBHP 等；<br>催化剂 |
|                     | 环己烷二步法生产环己酮肟的方法 | 环己烷硝化        | 硝化剂，催化剂                    |
|                     |                 | 硝基环己烷加氢到环己酮肟 | 催化剂，环己酮肟的选择性               |

## 1.3 文献检索和数据处理

本报告采用的专利文献数据主要来自智慧芽商业数据库系统，检索截止时间为 2021 年 04 月 30 日，检索要素包括关键词和 IPC 分类号。

总体检索策略采用分总方式，先通过关键词和 IPC 分类号检索由环己烷联产己二酸和环己酮肟各技术分支涉及的全球专利数据，针对各技术分支进行去噪，





并调整检索式对部分技术分支进行补充检索，合并后得到初检数据集，保证查全率与查准率的相对平衡，得到全球专利数据集。对全球专利数据集中的重要专利进行技术标引，并对其中的主要技术和重要申请人分别进行分析。

本报告中技术分支包括环己烷一步法生产己二酸的方法和环己烷二步法生产环己酮肟。重要申请人包括中国石化石油化工科学研究院、拜耳公司、杜邦公司、巴斯夫公司、SNIASPA 公司和 DSM 公司。

主要技术分支的专利分析维度包括法律状态、申请趋势、申请区域、主要申请人、技术功效矩阵分析等。对重要申请人的专利分析维度包括法律状态、申请趋势、申请区域、技术路线分析等。





## 第2章 由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术产业发展环

### 2.1 环己烷一步法生产己二酸的方法

己二酸（Adipic acid）又称肥酸，是一种重要的有机二元酸，结构式为  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ，其是工业上具有重要意义的二元羧酸，在化工生产、有机合成工业、医药、润滑剂制造等方面都有重要作用，主要用于制造尼龙 66 纤维、尼龙 66 树脂和聚氨酯泡沫塑料。

利用环己烷一步法生产己二酸的方法包括采用分子氧直接氧化环己烷一步合成己二酸，该方法一直是人们所期待的。早在上世纪 40 年代，杜邦公司就提出了以乙酸作溶剂，可溶性过渡金属（钴、铜、锰等）盐为催化剂，采用空气氧化环己烷直接合成己二酸。以此方法为基础，1981 年雪佛龙美国公司提出加大乙酸溶剂用量以及引入少量的丁酮和水，可以提高环己烷转化率和己二酸选择性；1994 年，雷多克斯技术公司提出采用富氧空气可降低乙酸溶剂的用量，可获得较高的己二酸选择性。但是以上方法存在诸多问题使得以乙酸为溶剂的分子氧直接氧化环己烷制己二酸的方法很难工业化。

2009 年，罗狄亚聚酰胺中间体公司提出以 4-叔丁基苯甲酸为溶剂，乙酰丙酮锰为催化剂，环己酮为诱导剂的空气氧化环己烷合成己二酸，其环己烷转化率和己二酸选择性分别可达 7.17% 和 53.6%，该方法虽然避免较严重的乙酸腐蚀性问题，但环己烷转化率和己二酸选择性均较低，同时存在还溶剂和产品的分离难





等问题。

近十多年来以分子氧为氧化剂制取己二酸的研究比较集中在无溶剂条件方面。Raja、Sankar 和 Thomas 报道了以负载过渡金属 Fe、Mn、Co 等的磷铝分子筛为催化剂，在无溶剂体系下催化氧化环己烷的研究，环己烷转化率为 19.8%，己二酸的选择性为 32.3%。Yuan 等报道了以金属卟啉为催化剂，无溶剂条件下催化氧化环己烷合成己二酸的研究，己二酸的产率为 21.4%。因此，以环己烷为原料一步法生产高收率己二酸的技术有待进一步改进。

## 2.2 环己烷二步法生产环己酮肟的方法

环己酮肟作为合成己内酰胺的中间体，是生产尼龙 6 切片、锦纶纤维、工程塑料和塑料薄膜的一种重要化工原料。目前已知由环乙烷为原料制备环己酮肟的方法包括“环己烷光亚硝化法”：环己烷与亚硝酰氯进行光化学反应生成环己酮肟盐酸盐的方法，其中亚硝酰氯可由亚硝基硫酸（ $\text{NOHSO}_4$ ）与  $\text{HCl}$  反应得到。该方法的优点是反应步骤少、流程短，但其电耗非常高（用于产生光源），而且光源设备成本高、维护比较麻烦，早已停产。

1959 年和 1964 年，杜邦公司提出了一种由环乙烷为原料经过两步制备得到环己酮肟的方法：环己烷与硝酸反应得到硝基环己烷，再部分氢化得到环己酮肟。该方法虽然步骤简单，但仍然存在很多问题，如：环己烷硝酸硝化反应条件比较苛刻（温度 150-200℃、压力 3-4 MPa），设备腐蚀严重，环境影响比较大，而且环己烷转化只有 20%左右，而基于环己烷和硝酸的硝基环己烷选择性都不到





80%；硝基环己烷部分氢化的环己酮肟选择性也不到 60%。正因为这些局限，这种方法自半个多世纪前问世以来，一直没有工业化的报道。

对于硝基环己烷的合成，目前主要还是采用传统的混酸硝化方法，即以硝-硫混酸或硝酸-醋酐等作为硝化剂对环己烷进行硝化反应。该方法的选择性差，存在氧化、水解、羟基化等多种副反应，而且产生大量含有机化合物的废酸和废水，治理费用高，环境污染问题严重，与清洁化生产的要求相距甚远。1964 年，联合化学公司报道了一种环己烷气相硝化合成硝基环己烷的方法：主要以提高硝基环己烷的产率为目的，反应温度为 220-375° C，停留时间为 20-150 秒。

2010 年，湘潭大学提出了一种利用 NO<sub>2</sub> 与环己烷进行气相无催化或气固催化硝化氧化反应联产硝基环己烷和己二酸的方法，目的是硝基环己烷和己二酸两种产品的产率最大化，但其主要产物为硝基环己烷，己二酸较少（选择性一般小于 22%），且同样避免不了比较多的深度氧化副产物。因此，以环己烷为原料联产己二酸和环己酮肟两种产物且使两种产物的产率最大化的技术还有待进一步探究。





## 第3章 由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球专利分析

### 3.1 专利概况

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和人工筛选，由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球累计申请专利 553 件（发明 552 件，实用新型 1 件），法律状态如下图：

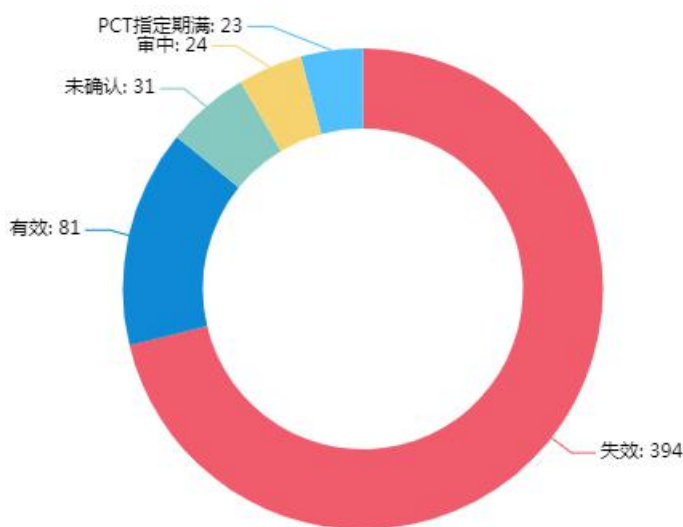


图 3-1 全球专利法律状态

结合图 3-1 分析可知，由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球相关专利中，有效专利 81 件，占比 14.65%，失效专利 394 件，占比 71.25%，审中专利 24 件，占比 4.34%，PCT 指定期满<sup>1</sup>专利 33 件，占比 4.16%，未确认专利 31 件，占比 5.6%。

<sup>1</sup>PCT 指定期满：包含两种情况，PCT 进入指定国（指定期满）（已进入指定国，且已超出指定期限）；PCT 未进指定国（未进入任何指定国，且已超出指定期限）。





其中，失效的 394 件专利中，因驳回失效的 9 件，占比 2.28%，因撤回失效的 63 件，占比 15.99%，因放弃失效的 22 件，占比 5.58%，因期限届满失效的 186 件，占比 47.21%，因未缴年费失效的 82 件，占比 20.81%；因权利终止失效的 25 件，占比 6.35%；其余因全部撤销、申请终止 7 件，占比 1.78%。

进一步分析可知，由环己烷联产己二酸和环己酮肟相关专利授权率为 67.1%，授权率高，但是失效专利中，因期限届满而失效的专利占比较大，表明大多专利技术为 20 年前技术，近几年相关技术研发热度有所下降。

### 3.2 申请趋势

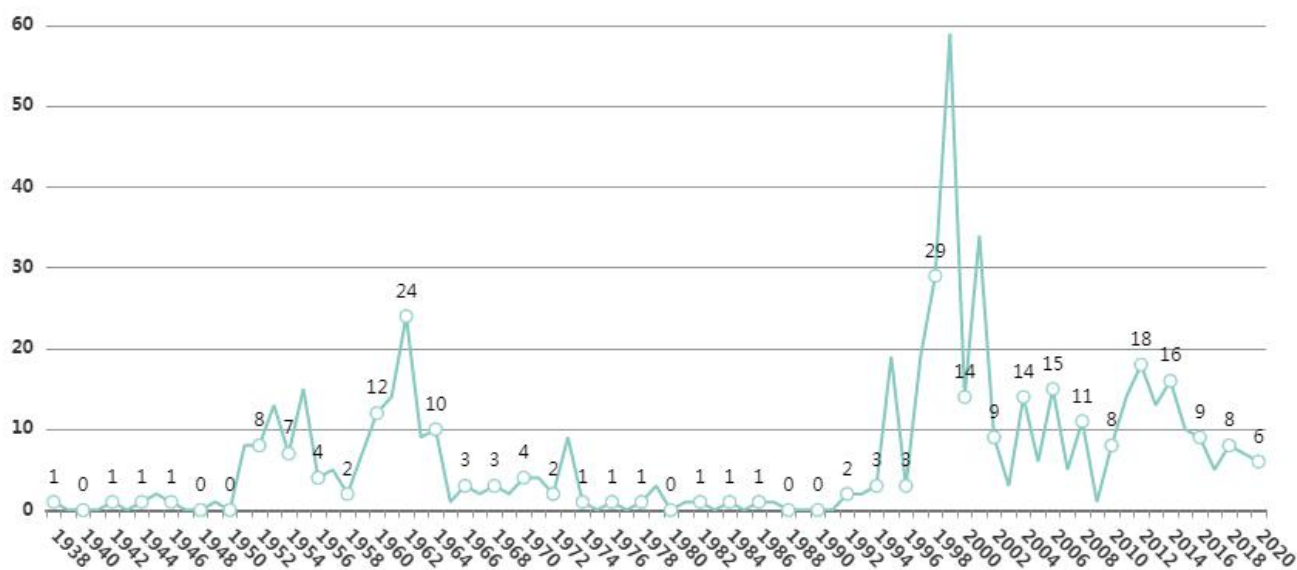


图 3-2 专利申请趋势

结合图 3-2 分析可知，由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球相关专利申请中，1962 年和 1998 年前后专利申请量较多，对于相关技术研发也主要处于这两个时期，从 1998 年之后，由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域相关技术的研发





总体处于一个下降的趋势，结合图 3-1、3-2 分析可知，预测未来一段时间，对于环己烷联产己二酸和环己酮肟技术研究会继续下降。

### 3.3 申请区域

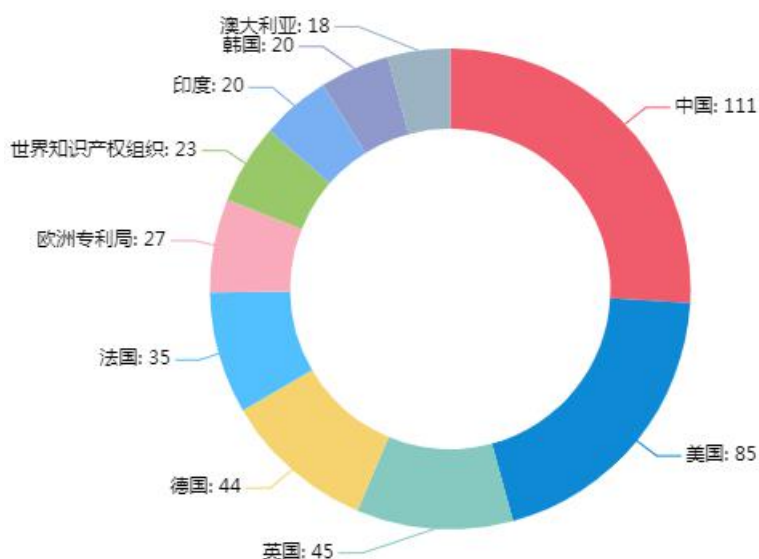


图 3-3 全球专利申请区域

结合图 3-3 分析可知，由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球相关专利申请中，主要申请区域，主要集中在中国、美国、英国、德国。其中在中国申请专利量最多，为 111 件，占比 20.1%，为主要的市场国；其次为在美国申请专利 85 件，占比为 15.4%；在英国申请专利 45 件，占比 8.1%；在德国申请专利 44 件，占比 8.0%。

进一步分析可知，由环己烷联产己二酸和环己酮肟专利布局范围广，建议高校结合自身技术优势，以寻求企业合作，来扩大布局范围。



### 3.4 主要申请人

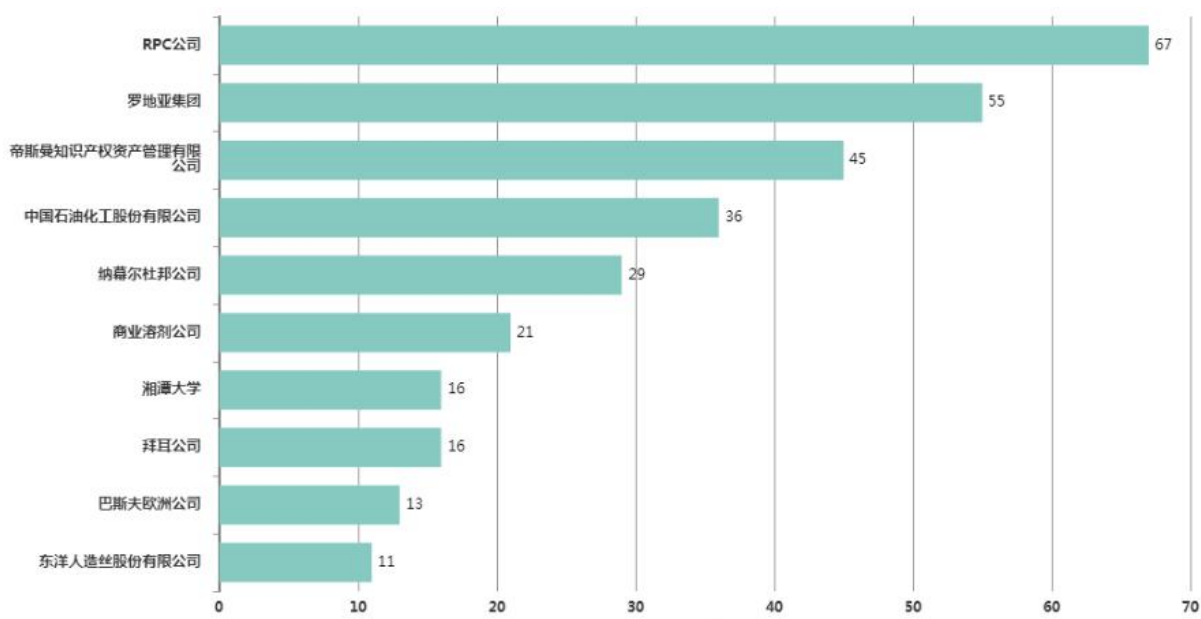


图 3-4 全球主要申请人

结合图 3-4 分析可知，由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球专利排名前十的申请人包括：RPC 公司（美国）、罗地亚集团（英国）、帝斯曼知识产权资产管理有限公司（荷兰）、中国石油化工股份有限公司、纳幕尔杜邦公司（美国）、商业溶剂公司、湘潭大学、拜耳公司（德国）、巴斯夫欧洲公司（德国）、东洋人造丝股份有限公司（日本）。

分析可知，从申请人区域和类型来看，中国申请人有 3 家（其中企业有 2 家，高校 1 家），德国申请人 2 家，美国申请人 2 家，英国申请人 1 家，日本申请人 1 家，荷兰申请人 1 家。

进一步分析可知，在由环己烷联产己二酸和环己酮肟领域，建议高校积极参





与企业的研发过程，进一步加强与企业的产学研合作，多从市场的角度拓宽研发思路，提升研发水平。

### 3.5 技术领域

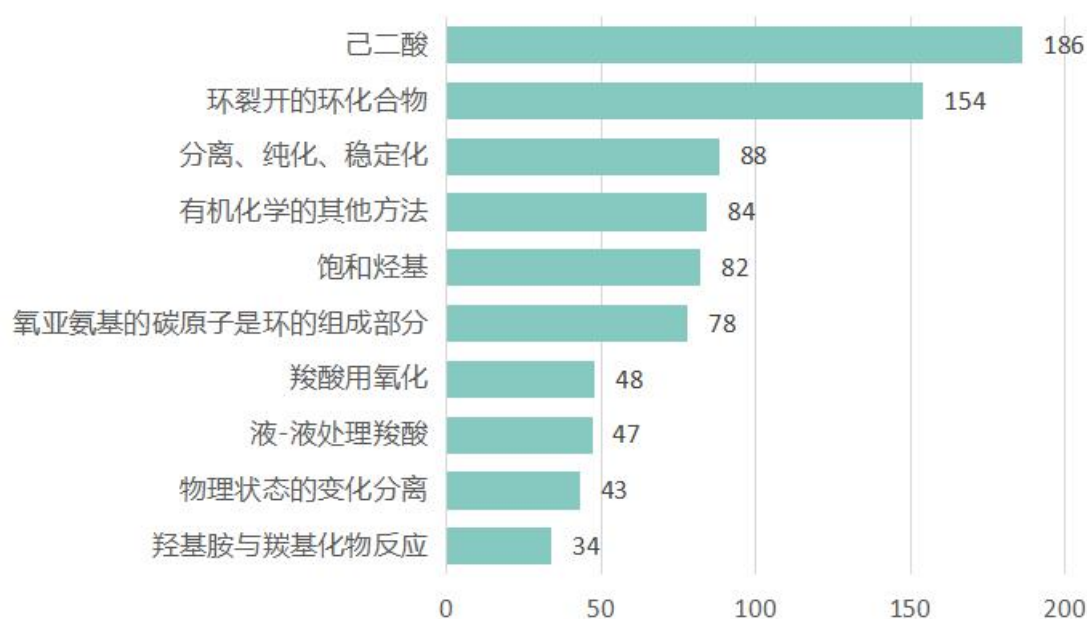


图 3-5 全球专利技术领域

结合图 3-5 分析可知，由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球专利技术构成按 IPC 小组分布，主要集中在“乙二酸（C07C55/14）”“环裂开的环化合物（C07C51/31）”“分离、纯化、稳定化（C07C51/42）”“有机化学的其他方法（C07B61/00）”“饱和烃基（C07C51/215）”“氧亚氨基的碳原子是环的组成部分（C07C251/44）”“羧酸用氧化（C07C51/16）”“液-液处理羧酸（C07C51/48）”“物理状态的变化分离（C07C51/43）”“羟基胺与羰基化物反应（C07C249/08）”。





### 3.6 小结

结合上述情况，由环己烷联产己二酸和环己酮肟全球专利分析的主要结论如下：

- 1、由环己烷联产己二酸和环己酮肟专利申请授权主要为发明专利，审中专利占比较少，表明在由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域相关技术研发放缓。
- 2、全球对于由环己烷联产己二酸和环己酮肟的研究主要集中在 1962 年和 1998 年前后。
- 3、在由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域专利布局范围较广。
- 4、高校积极参与企业的研发过程，进一步加强与企业的产学研合作，多从市场的角度拓宽研发思路，提升研发水平。





## 第4章 环己烷一步法生产己二酸技术专利分析

### 4.1 专利概况

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和人工筛选，环己烷一步法生产己二酸技术累计申请专利 254 件（发明 254 件），法律状态如下图：

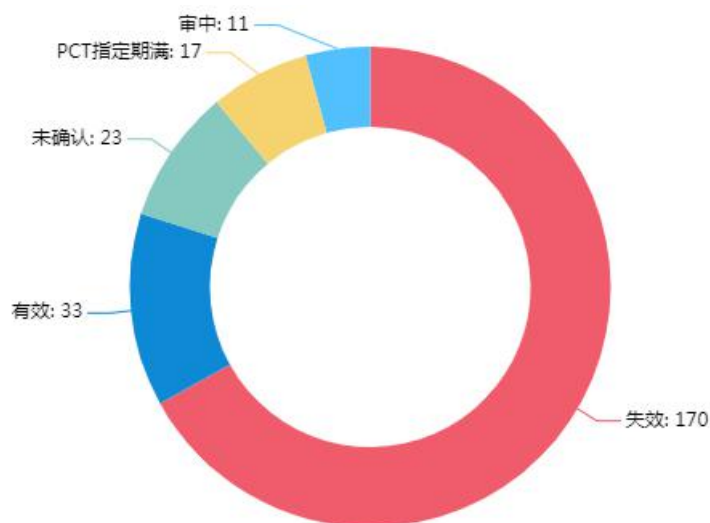


图 4-1 专利法律状态

结合图 4-1 分析可知，环己烷一步法生产己二酸技术相关专利中，有效专利 33 件，占比 12.99%，失效专利 170 件，占比 66.93%，审中专利 11 件，占比 4.33%，PCT 指定期满专利 17 件，占比 6.69%，未确认专利 23 件，占比 9.06%。

其中，失效的 170 件专利中，因驳回失效的 5 件，占比 2.9%，因撤回失效的 52 件，占比 30.6%，因放弃失效的 12 件，占比 7.1%，因期限届满失效的 24 件，占比 14.1%，因未缴年费失效的 56 件，占比 32.9%；因权利终止失效的 18 件，占比 10.6%；其余因申请终止 3 件，占比 1.8%。





进一步分析可知，环己烷一步法生产己二酸技术相关专利授权率为 49.2%，授权率较低，表明在环己烷一步法生产己二酸技术相对较成熟，技术更新较慢。

## 4.2 申请趋势

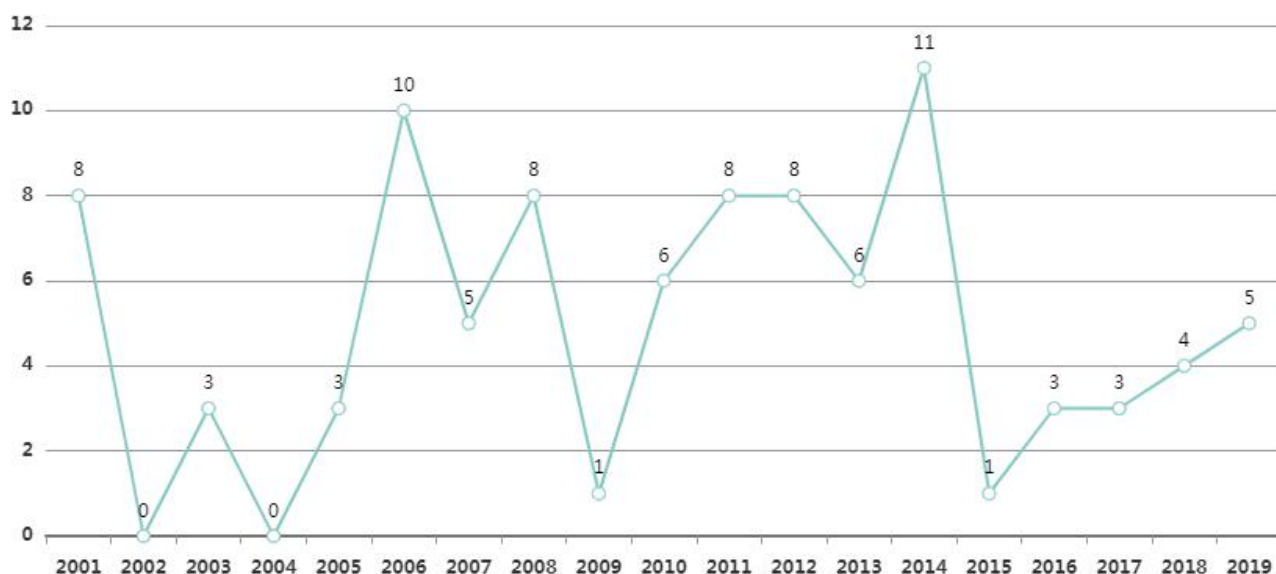


图 4-2 专利申请趋势

结合图 4-2 分析可知，环己烷一步法生产己二酸技术近 20 年专利申请处于低位波动状态，年均专利申请不超过 15 件；对于环己烷一步法生产己二酸技术研发投入较少，导致专利申请量较少，预测未来一段时间，对于该领域技术研发投入不会很大。



### 4.3 申请区域

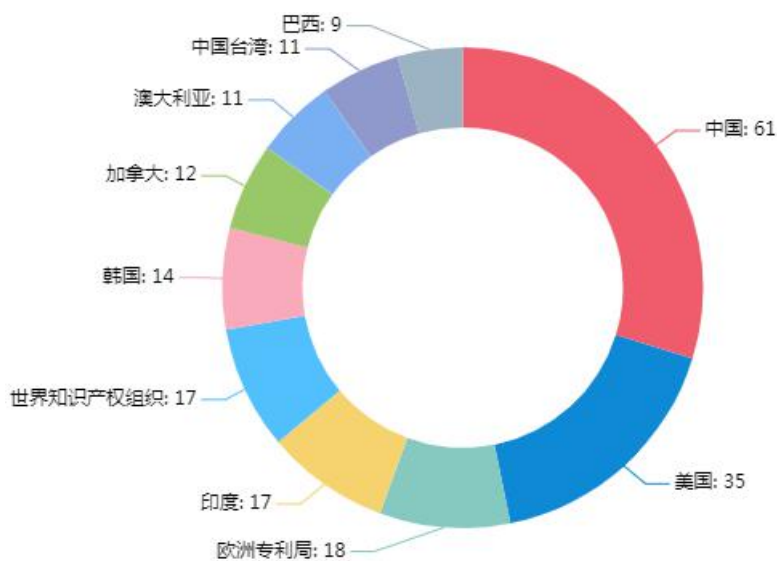


图 4-3 专利申请区域

结合图 4-3 分析可知，环己烷一步法生产己二酸技术相关专利申请中，主要申请区域，主要集中在中国、美国、欧洲专利局、印度、世界知识产权组织。其中在中国申请专利量最多，为 61 件，占比 29.76%，为主要的市场国；其次为在美国申请专利 35 件，占比为 17.07%；在欧洲专利局申请专利 18 件，占比 8.78%；在印度和世界知识产权组织各申请专利 17 件，各占比 8.29%。

进一步分析可知，环己烷一步法生产己二酸技术专利布局范围广，建议高校结合自身技术优势，以寻求企业合作，来扩大布局范围。





## 4.4 主要申请人

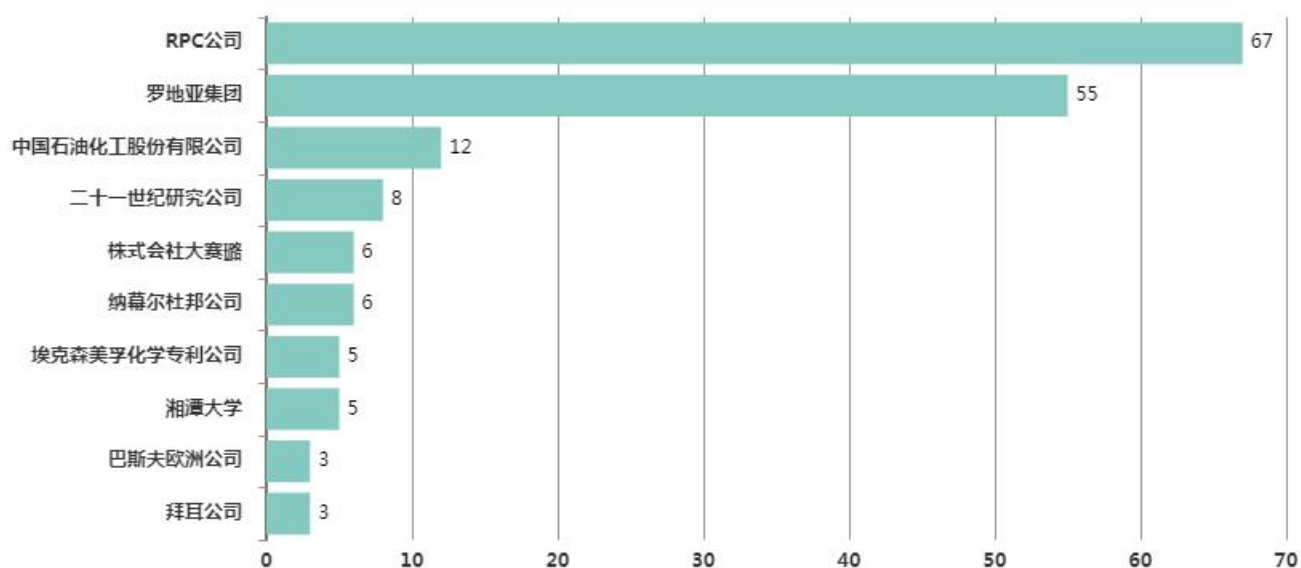


图 4-4 主要申请人

结合图 4-4 分析可知，环己烷一步法生产己二酸技术专利排名前十的申请人包括：RPC 公司（美国）、罗地亚集团（英国）、中国石油化工股份有限公司、二十一世纪研究公司、株式会社大赛璐（日本）、纳幕尔杜邦公司（美国）、埃克森美孚化学专利公司（美国）、湘潭大学、巴斯夫欧洲公司（德国）、拜耳公司（德国）。

分析可知，从申请人区域和类型来看，中国申请人有 3 家（其中企业有 2 家，高校 1 家），德国申请人 2 家，美国申请人 3 家，英国申请人 1 家，日本申请人 1 家。

进一步分析可知，环己烷一步法生产己二酸技术领域，建议高校积极参与企





业的研究过程,进一步加强与企业的产学研合作,多从市场的角度拓宽研发思路,提升研发水平。

## 4.5 技术功效矩阵分析

在环己烷一步法生产己二酸技术领域,综合考虑技术相关性、被引次数、同族数量、法律事件发生情况等,筛选出 120 件重要专利后进行技术标引,得到以下技术功效矩阵图:

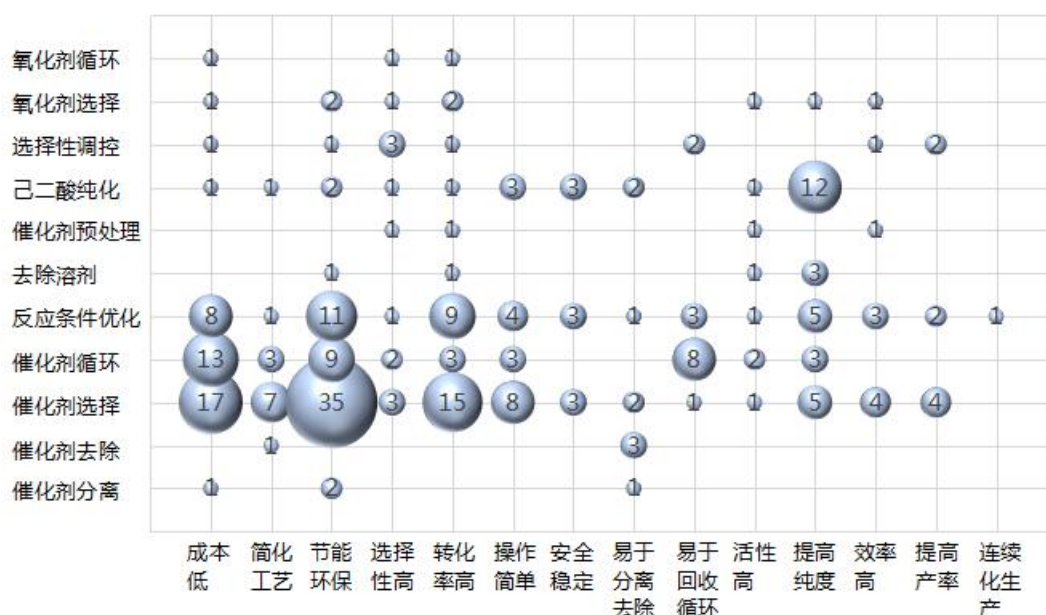


图 4-5 功效矩阵分析

结合图 4-5 分析可知,目前环己烷一步法生产己二酸技术领域,相关专利主要技术方向包括:氧化剂循环、氧化剂选择、选择性调控、己二酸钝化、催化剂预处理、去除溶剂、反应条件优化、催化剂循环、催化剂选择、催化剂去除、催化剂分离。





其中，氧化剂循环主要包括涉及冷凝在每个氧化反应器中回收的氧化气体并将其循环到氧化反应器的方法等；氧化剂选择主要包括六碳含氧化合物为共氧化剂等；选择性调控主要包括制备方法优化选择等；己二酸钝化主要包括己二酸提纯等；去除溶剂主要包括反应过程中剩余溶剂去除分离等；反应条件优化主要包括分段氧化工艺等；催化剂选择主要包括金属催化剂、自由基催化剂和助催化剂等；催化剂去除主要包括在反应区外从反应混合物中除去催化剂等；催化剂分离主要包括用碱或适当盐沉淀和电渗析的方法分离催化剂等。

主要技术效果包括：低成本、简化工艺、节能环保、选择性高、转化率高、操作简单、安全稳定、易于分离去除、易于回收循环、活性高、提高纯度、效率高、提高产率、连续化生产。

结合图 4-5 分析可知，目前环己烷一步法生产己二酸技术领域的技术热点为通过催化剂的选择来保持节能环保；主要技术方向为催化剂的选择、催化剂循环；主要技术效果为节能环保、降低成本。

目前环己烷一步法生产己二酸技术相关专利，尚未涉及或较少申请的技术方向主要包括：

- (1) 通过催化剂预处理等来降低成本；
- (2) 通过催化剂分离、催化剂预处理等来简化工艺；
- (3) 通过氧化剂循环、催化剂预处理等来节能环保；





- (4) 通过催化剂去除、催化剂分离等来提高转化率；
- (5) 通过氧化剂循环、氧化剂选择、选择性调控、催化剂预处理、去除溶剂、催化剂循环等来实现分离去除；
- (6) 通过氧化剂循环、氧化剂选择、己二酸钝化、催化剂预处理、去除溶剂、催化剂去除、催化剂分离等来实现回收利循环；
- (7) 通过选择性调控、催化剂去除、催化剂分离等来提高活性；
- (8) 通过氧化剂循环、选择性调控、催化剂预处理、催化剂去除、催化剂分离等来提高纯度；
- (9) 通过氧化剂循环、氧化剂选择、己二酸钝化、催化剂预处理、去除溶剂、催化剂循环、催化剂去除、催化剂分离等来提高产率。

#### 4.6 重要专利列表

| 公开(公告)号     | 专利名称                                                                                                  | 申请日        | 申请人                               | 法律状态 | 被引次数 | 同族数量 |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------|------|------|------|
| US9783833B2 | Biocatalytic methods to convert cyclohexane oxidation process waste streams to useful products-将环己烷氧化 | 2012-12-14 | INV NYLON<br>CHEM AMERICAS<br>LLC | 有效   | 0    | 17   |





|                  |                                                                              |            |                             |    |   |    |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------|----|---|----|
|                  | 工艺废物流转化为有用产物的生物催化方法                                                          |            |                             |    |   |    |
| KR1020160124151A | 발명의 명칭 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트를 포함하는 가소제 조성물-包含对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的增塑剂组合物              | 2014-02-20 | 巴斯夫欧洲公司                     | 有效 | 3 | 12 |
| IN288211B        | Plant for the crystallization of adipic acid-植物用于己二酸的结晶                      | 2011-05-31 | 罗地亚经营管理公司                   | 有效 | 0 | 2  |
| US9988654B2      | Methods, reagents and cells for biosynthesizing compounds-用于生物合成化合物的方法，试剂和细胞 | 2015-06-16 | INV NYLON CHEM AMERICAS LLC | 有效 | 0 | 13 |
| CN108602740A     | 烃或其衍生物的氧化反应产物的制造方法、烯烃的氧化反应产物的制造方法                                            | 2016-12-16 | 株式会社 ACENET   国立大学法人大阪大学    | 审中 | 0 | 6  |
| CN101838377B     | 可辐射固化的多官能(甲基)丙烯酸酯的组合物                                                        | 2010-05-11 | 湖南创大玉兔化工有限公司                | 有效 | 0 | 2  |
| CN109096096A     | 环己烷直接氧化制己二酸的自由基保护剂                                                           | 2017-06-21 | 中国石油化工股份有限公司   中国石          | 有效 | 0 | 2  |





|              |                                                                                                                                                                             |            |                             |    |   |    |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------|----|---|----|
|              |                                                                                                                                                                             |            | 油化工股份有限公司上海石油化工研究院          |    |   |    |
| US8987511B2  | Process for producing adipic acid crystals-生产己二酸晶体的方法                                                                                                                       | 2010-06-07 | PERFORMANCE POLYAMIDES S AS | 有效 | 0 | 24 |
| US8883897B2  | Functional norbornanyl ester derivatives, polymers and process for preparing same-功能性降冰片酯衍生物，聚合物及其制备方法                                                                      | 2012-05-25 | NEW FUNCTIONAL POLYMERS     | 有效 | 0 | 7  |
| CN101668869B | 由钴催化加氢甲酰化反应的钴回收                                                                                                                                                             | 2008-03-28 | 埃克森美孚化学专利公司                 | 有效 | 0 | 11 |
| CN102040504B | 用填充磁性铁粒子的碳纳米管为催化剂制备己二酸的方法                                                                                                                                                   | 2010-10-29 | 华南理工大学                      | 有效 | 2 | 2  |
| EP3398925A4  | Method for producing oxidation reaction product of hydrocarbon or derivative thereof, and method for producing oxidation reaction product of olefin-制备烃或其衍生物的氧化反应产物的方法，以及制备 | 2016-12-16 | ACENET   国立大学法人大阪大学         | 审中 | 0 | 6  |





|              |                                                                               |            |                |    |   |    |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------|----|---|----|
|              | 烯烃氧化反应产物的方法                                                                   |            |                |    |   |    |
| CN103254060B | 一种六碳含氧化合物与环己烷共催化氧化制备己二酸的方法                                                    | 2013-04-16 | 上海立科化学科技有限公司   | 有效 | 4 | 2  |
| CN104140368B | 一种 3,5-二氧化-4-丙酰基环己烷羧酸钙的制备方法                                                   | 2014-07-30 | 江西农业大学         | 有效 | 0 | 2  |
| CN104226317B | 一种催化剂及其制备方法和用途                                                                | 2013-06-18 | 中国科学院长春应用化学研究所 | 有效 | 0 | 2  |
| IN322900B    | Benzyl compound-苄基化合物                                                         | 2012-07-24 | 味之素株式会社        | 有效 | 0 | 2  |
| US9944617B2  | Selective aerobic oxidations using carbon nitride nanotubes-使用碳氮化物纳米管的选择性需氧氧化 | 2014-12-02 | 科学与工业研究委员会     | 有效 | 0 | 3  |
| CN1247501C   | 催化氧化环己烷工艺                                                                     | 2003-10-29 | 中国石油化工股份有限公司   | 有效 | 0 | 2  |
| CN104130134B | 用于尼龙盐溶液制备方法的前馈工序控制和pH 值后馈                                                     | 2014-04-10 | 英威达纺织(英国)有限公司  | 有效 | 0 | 4  |
| CN104379553B | 功能性降冰片酯衍生物,聚合物及其制备方法                                                          | 2012-10-28 | 余蕙             | 有效 | 0 | 7  |
| TWI432410B   | 雜質移除之環己酮生產                                                                    | 2008-12-19 | 卡普三世責任有限       | 有  | 0 | 12 |





|                 | 方法                                                                                    |            | 公司                                   | 效  |    |    |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------|----|----|----|
| US20080194892A1 | Hydroprocessing Catalyst, Preparation Method Thereof and Use of Same-加氢处理催化剂及其制备方法和用途 | 2006-01-19 | 法国石油公司   道达尔炼油与销售部门                  | 有效 | 26 | 21 |
| US20110312864A1 | Processes Relating To Alcohols For The Production Of Esters-与酯类生产有关的工艺                | 2009-12-03 | 埃克森美孚化学专利公司                          | 有效 | 2  | 11 |
| CN104109083B    | 环己烷直接氧化制己二酸的方法                                                                        | 2013-04-16 | 中国石油化工股份有限公司   中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 | 有效 | 1  | 2  |
| CN104549520B    | 环己烷直接氧化制己二酸的催化剂                                                                       | 2013-10-28 | 中国石油化工股份有限公司   中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 | 有效 | 0  | 2  |
| CN106232568A    | 包含对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的增塑剂组合物                                                              | 2014-02-20 | 巴斯夫欧洲公司                              | 有效 | 10 | 12 |
| CN104130130B    | 使用补充二胺混合的尼龙盐溶液制备方法                                                                    | 2014-04-10 | 英威达纺织(英国)有限公司                        | 有效 | 0  | 4  |
| US7910749B2     | Methods for oxidizing                                                                 | 2006-02-22 | 株式会社大赛璐                              | 有  | 0  | 16 |





|              |                                                                                                      |            |                                      |    |   |   |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------|----|---|---|
|              | organic compounds-氧化有机化合物的方法                                                                         |            |                                      | 效  |   |   |
| CN103288626B | 一种联产己二酸和硝基环己烷的方法                                                                                     | 2013-06-21 | 湘潭大学                                 | 有效 | 0 | 5 |
| IN267296B    | Methods for oxidizing organic compounds with oxygen in the presence of catalyst-在催化剂存在下用氧气氧化有机化合物的方法 | 2007-08-16 | 株式会社大赛璐                              | 有效 | 0 | 2 |
| CN105665010B | 环己烷直接氧化制己二酸的催化剂                                                                                      | 2014-11-20 | 中国石油化工股份有限公司   中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 | 有效 | 0 | 2 |

#### 4.7 小结

结合上述情况，对于环己烷一步法生产己二酸技术的专利分析主要结论如下：

- 1、环己烷一步法生产己二酸技术相关专利授权率为 49.2%。
- 2、预测未来相关专利申请量处于低位波动状态。
- 3、环己烷一步法生产己二酸技术专利布局范围广，建议高校结合自身技术优势，以寻求企业合作，来扩大布局范围。





4、建议高校积极参与企业的研发过程，进一步加强与企业的产学研合作，多从市场的角度拓宽研发思路，提升研发水平。

5、环己烷一步法生产己二酸技术领域的技术热点为通过催化剂的选择来保持节能环保。

环己烷一步法生产己二酸技术相关专利，尚未涉及或较少申请的技术方向主要包括：

- (1) 通过催化剂预处理等来降低成本；
- (2) 通过催化剂分离、催化剂预处理等来简化工艺；
- (3) 通过氧化剂循环、催化剂预处理等来节能环保；
- (4) 通过催化剂去除、催化剂分离等来提高转化率；
- (5) 通过氧化剂循环、氧化剂选择、选择性调控、催化剂预处理、去除溶剂、催化剂循环等来实现分离去除；
- (6) 通过氧化剂循环、氧化剂选择、己二酸钝化、催化剂预处理、去除溶剂、催化剂去除、催化剂分离等来实现回收利循环；
- (7) 通过选择性调控、催化剂去除、催化剂分离等来提高活性；
- (8) 通过氧化剂循环、选择性调控、催化剂预处理、催化剂去除、催化剂分离等来提高纯度；
- (9) 通过氧化剂循环、氧化剂选择、己二酸钝化、催化剂预处理、去除溶





剂、催化剂循环、催化剂去除、催化剂分离等来提高产率。



## 第 5 章 环己烷二步法生产环己酮肟技术专利分析

### 5.1 专利概况

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和筛选，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域累计申请专利 300 件（包括发明专利 299 件，实用新型 1 件），专利法律状态如下图：

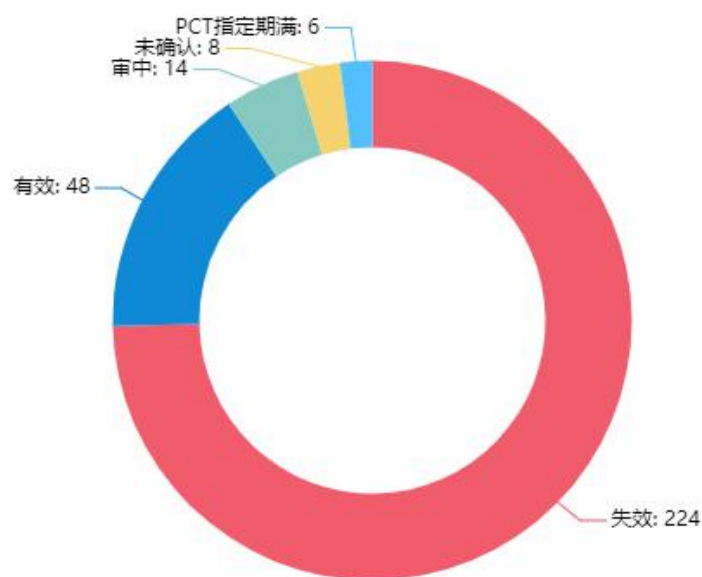


图 5-1 专利法律状态

结合图 5-1 分析可知，环己烷二步法生产环己酮肟技术 300 件专利中有效专利 48 件，约占总数 16%；失效专利 224 件，约占总数 74.67%；审中专利 14 件，约占总数 4.67%；未确认专利 8 件，约占总数 2.66%；PCT 指定期满专利申请 6 件，约占总数 2%。

其中，224 件失效专利中，因未缴年费、权利终止、期限届满、放弃原因造





成权利终止的 205 件，占失效专利总量的 91.52%，其他为撤回、驳回、全部撤销、申请终止原因造成失效的专利，共 19 件，占失效专利总量的 8.48%。

分析可知，环己烷二步法生产环己酮肟技术相关专利中失效专利占比很高，分析原因可知，期限届满专利有 162 件，占比 72.32%，表明该技术研究较早；环己烷二步法生产环己酮肟技术相关专利授权率为 84.33%，表明该技术研究早期的研究成果较多，专利申请质量较高；审中专利数量较少，表明该技术研究方向的研究已趋于成熟，近些年的研发热度不高。

## 5.2 申请趋势

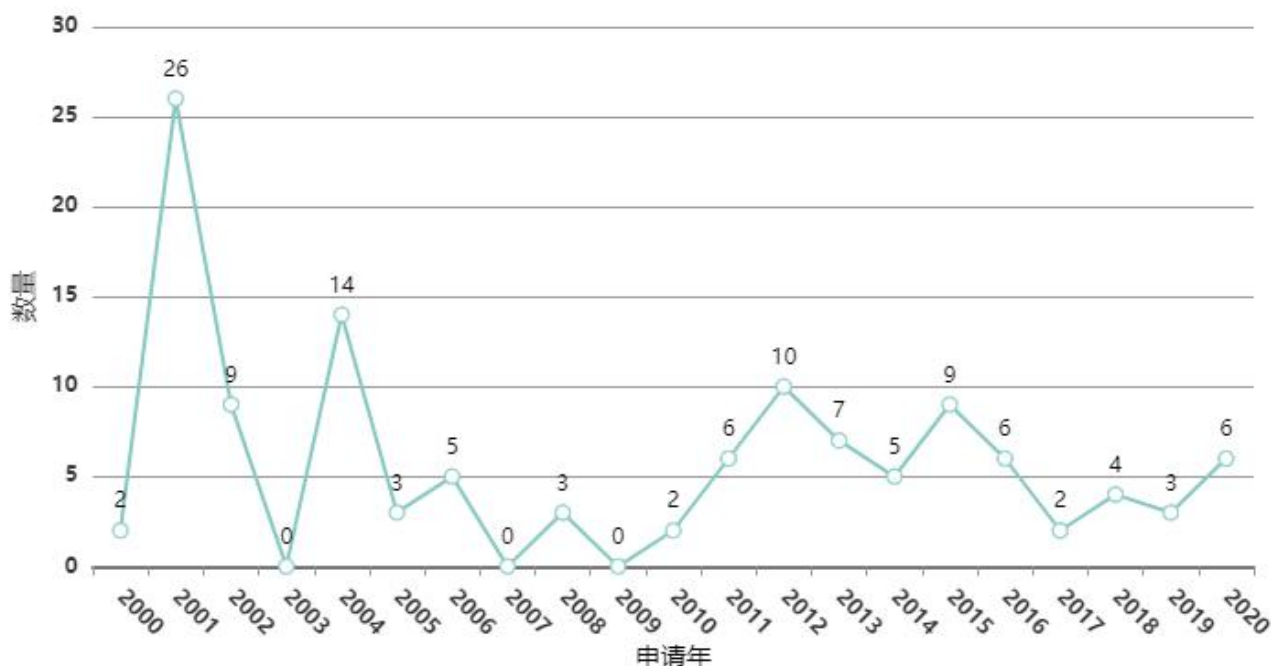


图 5-2 专利申请趋势（近二十年）

环己烷二步法生产环己酮肟技术相关专利申请从上世纪 40 年代初期开始，





前期专利申请量较多，超过该领域申请总量的一半，且申请量呈波动状态。中期沉寂了一段时间，没有相关专利申请。结合图 5-2 分析可知，后期（近二十年）又有少量专利申请，2001 年出现一个申请峰值（26 件），其他年份的专利申请量均不多，预计今后申请量也将保持此种低位波动趋势。

进一步分析可知，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域前期申请量多，表明技术该领域不仅研究较早，而且前期技术创新较多；中期专利申请量骤减，可能遇到技术瓶颈或市场因素影响，导致较长一段时间没有相关技术创新；后期专利申请量开始有所增长，表明近些年该技术领域的研发热度提高。

### 5.3 申请区域

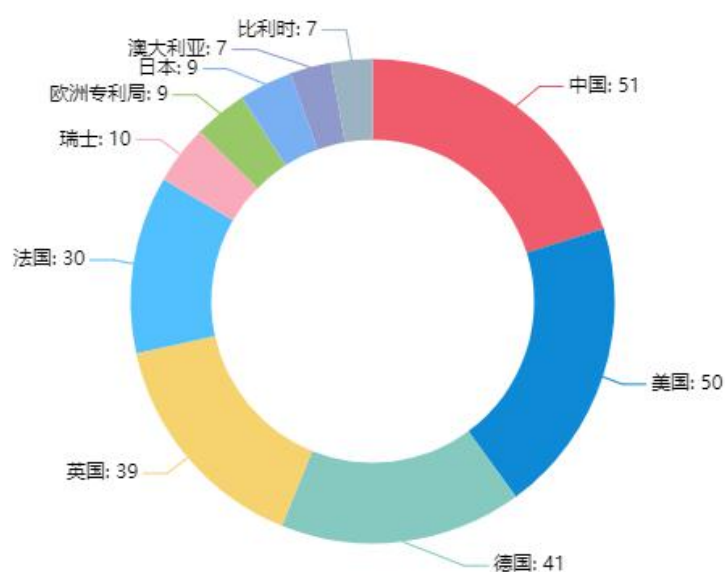


图 5-3 专利主要申请区域

根据图 5-3 分析可知，环己烷二步法生产环己酮肟技术相关专利中，中国专利申请量最多，占比 20.16%，其次是美国，占比 19.76%；德国申请的专利占比





16.2%；英国申请的专利占比 15.41%，法国申请的专利占比 11.86%，瑞士申请的专利占比 3.95%，通过欧洲专利局申请的专利占比 3.56%，还在日本、澳大利亚、比利时等国家和地区有少量专利申请。

分析可知，环己烷二步法生产环己酮肟技术在全球布局较为广泛，主要竞争区域在中国、美国、德国和英国等。

## 5.4 主要申请人

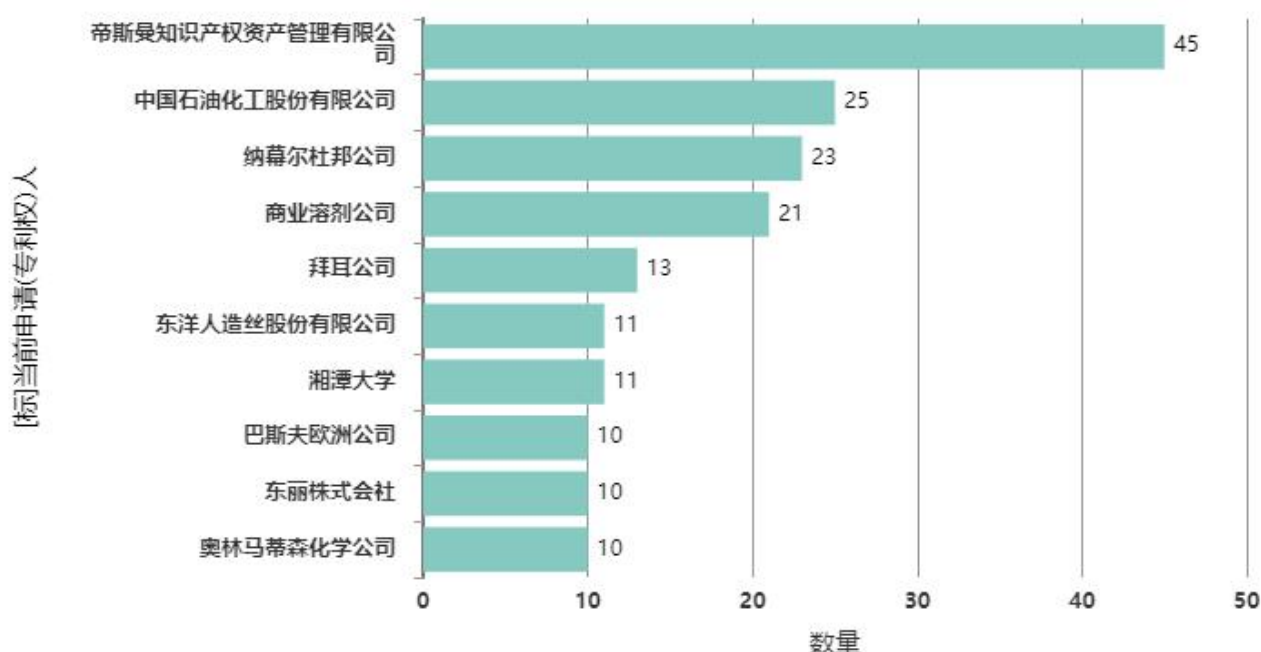


图 5-4 专利主要申请人

结合图 5-4 分析可知，环己烷二步法生产环己酮肟技术专利申请量排名前十的申请人分别是帝斯曼知识产权资产管理有限公司（荷兰）、中国石油化工股份有限公司、纳幕尔杜邦公司（美国）、商用溶剂公司（美国）、拜耳公司（德国）、





东洋人造丝股份有限公司（日本）、湘潭大学、巴斯夫欧洲公司（德国）、东丽株式会社（日本）和奥林马蒂森化学公司（美国）。

从专利申请人的所属区域分析，排名前十的申请人中美国申请人有 3 个，中国、德国和日本申请人各有 2 个，荷兰申请人有 1 个。其中，企业有 9 家，（中国）高校 1 家。

分析可知，在环己烷二步法生产环己酮肟技术领域，美国申请人稍有优势，中国、德国和日本申请人实力相当，排名前十的申请人中有 9 家企业，只有 1 家中国的高校，表明中国的企业在本领域的研发仍需加强，中国高校湘潭大学可加强与企业合作，促进中国企业的相关技术发展，提升市场竞争力。

## 5.5 技术功效矩阵分析

在环己烷二步法生产环己酮肟技术专利中，综合考虑技术相关性、被引次数、同族数量、法律事件发生情况等，筛选出重要专利后进行技术标引，得到以下技术功效矩阵图：



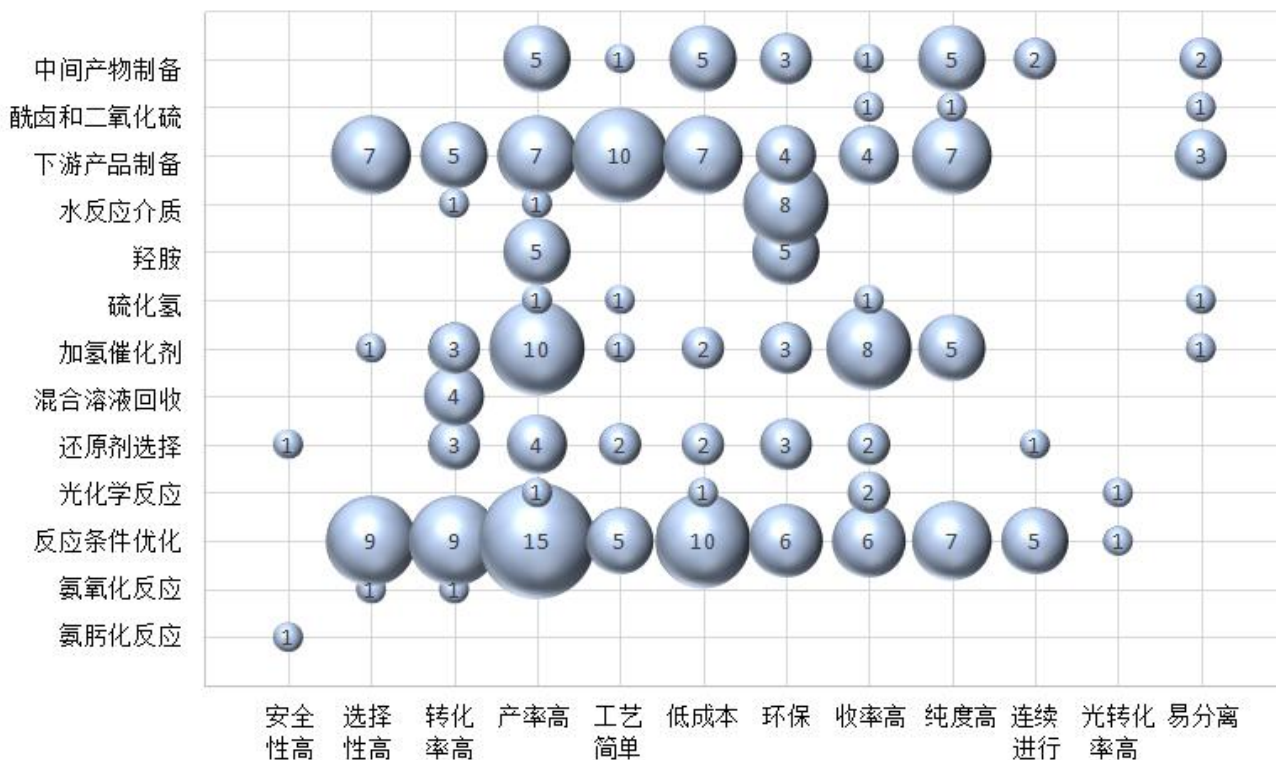


图 5-5 环己烷两步法生产环己酮肟专利技术功效矩阵

结合图 5-5 分析可知,环己烷两步法生产环己酮肟技术领域的主要分支包括:中间产物制备、酰卤和二氧化硫、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、加氢催化剂、混合溶液回收、还原剂选择、光化学反应、反应条件优化、氨氧化反应、氨肟化反应。

结合图 5-5 分析可知,环己烷两步法生产环己酮肟技术领域的重点技术方向为反应条件优化,重点技术效果为产率高。环己烷两步法生产环己酮肟技术领域的技术热点为通过反应条件优化来实现产率高、工艺简单、转化率高;通过加氢催化剂实现产率高;通过下游产品制备使得工艺简单。

环己烷两步法生产环己酮肟技术领域目前专利尚未涉及或较少申请的技术





方向主要包括：

(1) 通过中间产物制备、酰卤和二氧化硫、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、加氢催化剂、混合溶液回收、光化学反应、反应条件优化、氨氧化反应实现安全性高；

(2) 通过中间产物制备、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、混合溶液回收、还原剂选择、光化学反应、氨肟化反应实现选择性高；

(3) 通过中间产物制备、酰卤和二氧化硫、羟胺、硫化氢、光化学反应、氨肟化反应实现转化率高；

(4) 通过酰卤和二氧化硫、混合溶液回收、氨氧化反应、氨肟化反应实现产率高；

(5) 通过酰卤和二氧化硫、水反应介质、羟胺、混合溶液回收、光化学反应、氨氧化反应、氨肟化反应实现工艺简单；

(6) 通过酰卤和二氧化硫、水反应介质、羟胺、硫化氢、混合溶液回收、氨氧化反应、氨肟化反应实现低成本；

(7) 通过酰卤和二氧化硫、硫化氢、混合溶液回收、光化学反应、氨氧化反应、氨肟化反应实现环保；

(8) 通过水反应介质、羟胺、混合溶液回收、氨氧化反应、氨肟化反应实现收率高。

(9) 通过水反应介质、羟胺、硫化氢、混合溶液回收、还原剂选择、光化学反应、氨氧化反应、氨肟化反应实现纯度高；





(10) 通过酰卤和二氧化硫、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、加氢催化剂、混合溶液回收、光化学反应、氨氧化反应、氨肟化反应实现连续进行；

(11) 通过中间产物制备、酰卤和二氧化硫、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、加氢催化剂、混合溶液回收、还原剂选择、氨氧化反应、氨肟化反应实现光转化率高；

(12) 通过水反应介质、羟胺、混合溶液回收、还原剂选择、光化学反应、反应条件优化、氨氧化反应、氨肟化反应实现易分离。

## 5.6 重要专利列表

| 公开(公告)号      | 专利名称                                                | 申请日        | 申请人                          | 法律状态      | 被引次数 | 同族数量 |
|--------------|-----------------------------------------------------|------------|------------------------------|-----------|------|------|
| US10618873B2 | Method for producing C4-C15 lactams-C4-C15 内酰胺的制备方法 | 2017-01-30 | 巴斯夫欧洲公司                      | 授权   权利转移 | 1    | 4    |
| CN109160887B | 一种催化转移氢化硝基环己烷制备环己酮肟的方法                              | 2018-07-31 | 湖南科技学院                       | 授权        | 3    | 2    |
| CN105237434B | 一种生产环己酮肟的方法                                         | 2015-10-29 | 中石化南京工程有限公司   中石化炼化工程(集团)股份有 | 授权        | 4    | 2    |





|              |                                                   |            |               |           |    |    |
|--------------|---------------------------------------------------|------------|---------------|-----------|----|----|
|              |                                                   |            | 限公司           |           |    |    |
| CN100519516C | 生产环己酮肟的方法                                         | 2002-07-25 | 旭化成株式会社       | 授权   权利转移 | 13 | 11 |
| CN103635457B | 环烷酮肟的制造方法                                         | 2012-06-26 | 东丽株式会社        | 授权        | 9  | 13 |
| CN102127017B | 一种快速强化混合生产己内酰胺的方法                                 | 2011-01-13 | 湖北金湘宁化工科技有限公司 | 授权   权利转移 | 7  | 2  |
| CN101412666B | 一种催化氧化肟制备羰基化合物的方法                                 | 2008-11-28 | 中山大学          | 授权        | 1  | 2  |
| US9932296B2  | Method of producing cycloalkanone oxime-制备环烷酮肟的方法 | 2013-03-29 | 东丽株式会社        | 授权   权利转移 | 12 | 12 |
| CN104341318B | 一种合成环己酮肟和己内酰胺的方法                                  | 2014-10-17 | 湘潭大学          | 授权        | 12 | 2  |
| CN111153831A | 一种环己酮肟的制备方法                                       | 2020-02-19 | 湘潭大学          | 实质审查      | 0  | 1  |
| CN111530465A | 一种负载型烟蒂多孔碳材料催化剂的制备方法及其在硝基环己烷加氢反应中的应用              | 2020-05-26 | 湘潭大学          | 实质审查      | 0  | 1  |
| CN111569941A | 一种均相金属聚合物催化剂的制备方法及其在硝基环己烷加氢反应中的应用                 | 2020-05-26 | 湘潭大学          | 实质审查      | 0  | 1  |





|              |                                            |            |                         |      |    |   |
|--------------|--------------------------------------------|------------|-------------------------|------|----|---|
| CN106732615A | 一种 Fe 掺杂镍基活性炭催化剂的制备方法及其在硝基环己烷加氢反应中的应用      | 2017-01-22 | 湘潭大学                    | 实质审查 | 6  | 1 |
| CN111420693A | 一种 N 掺杂 Cu 修饰镍基活性炭催化剂的制备方法及其在硝基环己烷加氢反应中的应用 | 2020-03-30 | 湘潭大学                    | 实质审查 | 0  | 1 |
| CN105772053B | 一种掺氮碳改性的镍基催化剂的制备方法及其在催化硝基环己烷加氢反应中的应用       | 2016-04-01 | 湘潭大学                    | 授权   | 8  | 2 |
| CN102125840B | 一种加氢催化剂的制备方法和应用                            | 2010-12-25 | 湘潭大学                    | 授权   | 19 | 2 |
| CN106040278B | 一种氮掺杂的酸活化海泡石负载 Pd-Ni 双金属催化剂的制备方法及应用        | 2016-06-12 | 湘潭大学   湘潭源远海泡石新材料股份有限公司 | 授权   | 4  | 2 |
| CN111253281A | 一种环己酮肟的制备方法                                | 2020-02-19 | 湘潭大学                    | 实质审查 | 0  | 1 |
| CN112604685A | 一种负载型催化剂及其制备方法和应用                          | 2020-12-14 | 厦门大学                    | 实质审查 | 0  | 1 |
| TW201641487A | $\epsilon$ -己内酰胺之製造方法                      | 2016-03-15 | 住友化学株式会社                | 公开   | 2  | 3 |
| CN104961682A | 一种利用微反应装置由路                                | 2015-07-08 | 南京工业                    | 授权   | 1  | 4 |





|  |                |  |    |  |  |  |
|--|----------------|--|----|--|--|--|
|  | 易斯酸催化制备己内酰胺的方法 |  | 大学 |  |  |  |
|--|----------------|--|----|--|--|--|

## 5.7 小结

结合上述情况，对于环己烷二步法生产环己酮肟技术的专利分析主要结论如下：

1、环己烷二步法生产环己酮肟技术相关专利中失效专利占比很高，分析原因可知，期限届满专利有 162 件，占比 72.32%，表明该技术方向研究较早；环己烷二步法生产环己酮肟技术相关专利授权率为 84.33%，表明该技术方向早期的研究成果较多，专利申请质量较高；审中专利数量较少，表明该技术方向的研究已趋于成熟，近些年的研发热度不高。

2、环己烷二步法生产环己酮肟技术领域前期申请量多，表明技术该领域不仅研究较早，而且前期技术创新较多；中期专利申请量骤减，可能遇到技术瓶颈或市场因素影响，导致较长一段时间没有相关技术创新；后期专利申请量开始有所增长，表明近些年该技术领域的研发热度提高。

3、环己烷二步法生产环己酮肟技术在全球布局较为广泛，主要竞争区域在中国、美国、德国和英国等。

4、在环己烷二步法生产环己酮肟技术领域，美国申请人稍有优势，中国、德国和日本申请人实力相当，排名前十的申请人中有 9 家企业，只有 1 家中国的高校，表明中国的企业在本领域的研发仍需加强，中国高校湘潭大学可加强与企业合作，促进中国企业的相关技术发展，提升市场竞争力。





5、环己烷二步法生产环己酮肟技术领域的重点技术方向为反应条件优化，重点技术效果为产率高。环己烷二步法生产环己酮肟技术领域的技术热点为通过反应条件优化来实现产率高、工艺简单、转化率高；通过加氢催化剂实现产率高；通过下游产品制备使得工艺简单。

环己烷二步法生产环己酮肟技术领域目前专利尚未涉及或较少申请的技术方向主要包括：

(1) 通过中间产物制备、酰卤和二氧化硫、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、加氢催化剂、混合溶液回收、光化学反应、反应条件优化、氨氧化反应实现安全性高；

(2) 通过中间产物制备、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、混合溶液回收、还原剂选择、光化学反应、氨肟化反应实现选择性高；

(3) 通过中间产物制备、酰卤和二氧化硫、羟胺、硫化氢、光化学反应、氨肟化反应实现转化率高；

(4) 通过酰卤和二氧化硫、混合溶液回收、氨氧化反应、氨肟化反应实现产率高；

(5) 通过酰卤和二氧化硫、水反应介质、羟胺、混合溶液回收、光化学反应、氨氧化反应、氨肟化反应实现工艺简单；

(6) 通过酰卤和二氧化硫、水反应介质、羟胺、硫化氢、混合溶液回收、氨氧化反应、氨肟化反应实现低成本；

(7) 通过酰卤和二氧化硫、硫化氢、混合溶液回收、光化学反应、氨氧化





反应、氨肟化反应实现环保；

(8) 通过水反应介质、羟胺、混合溶液回收、氨氧化反应、氨肟化反应实现收率高。

(9) 通过水反应介质、羟胺、硫化氢、混合溶液回收、还原剂选择、光化学反应、氨氧化反应、氨肟化反应实现纯度高；

(10) 通过酰卤和二氧化硫、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、加氢催化剂、混合溶液回收、光化学反应、氨氧化反应、氨肟化反应实现连续进行；

(11) 通过中间产物制备、酰卤和二氧化硫、下游产品制备、水反应介质、羟胺、硫化氢、加氢催化剂、混合溶液回收、还原剂选择、氨氧化反应、氨肟化反应实现光转化率高；

(12) 通过水反应介质、羟胺、混合溶液回收、还原剂选择、光化学反应、反应条件优化、氨氧化反应、氨肟化反应实现易分离。





## 第 6 章 中国石化石油化工科学研究院专利分析

### 6.1 公司简介

中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院（以下简称“石科院”）是中国石化直属的石油炼制与石油化工综合性科学技术研究开发机构，创建于 1956 年。石科院以石油炼制技术的开发和应用为主，注重油化结合，兼顾相关石油化工技术的研发。

在催化裂化技术领域，开发应用了以重质油为原料的多产丙烯的催化裂解技术(DCC)、多产液化气和汽油的催化裂化技术(MGG 和 ARGG)、多产异构烯烃的催化裂化技术(MIO)、多产丙烯和乙烯的催化热裂解技术(CPP)，全大庆减压渣油催化裂化工艺(VRFCC)，焦化蜡油吸附转化 DNCC 催化裂化技术，以及 CHV、LV 抗钒裂化催化剂和 RHZ、CHZ、Obit、Lanet 系列等 30 多个品种催化裂化催化剂。在加氢技术领域，开发应用了中压加氢改质技术(MHUG)、中压加氢裂化技术(RMC)，中间基原油生产 HVI 基础油技术，润滑油基础油临氢降凝和加氢处理技术，RL 系列润滑油加氢处理催化剂，以及以 RN、RS 系列催化剂为代表的 11 个系列 32 个品种加氢精制、加氢改质、加氢处理、加氢裂化催化剂。

### 6.2 专利概况

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和人工筛选，在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，石科院累计申请专利 36 件（其中，发明 35 件，实用新型



1 件），专利法律状态如下图：

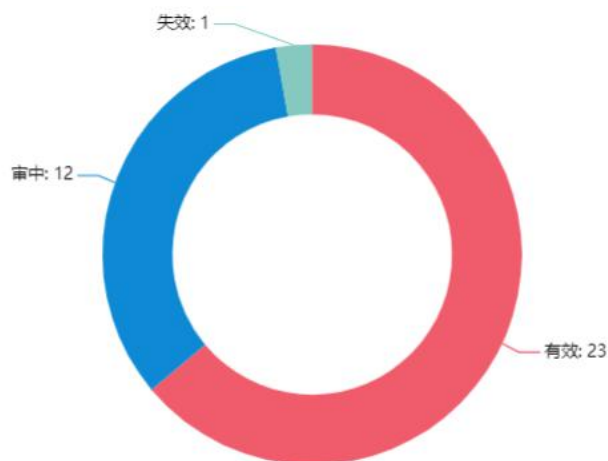


图 6-1 专利法律状态

结合图 6-1 分析可知，环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的 36 件专利中，有效专利 23 件，约占总数 63.89%；失效的专利 1 件，约占总数 2.78%；审中专利 12 件，约占总数的 33.33%。其中，失效的 1 件专利因期限届满失效。

分析可知，石科院在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的 36 件专利中，授权率为 66.67%，专利质量较高；审中专利有一定的数量，表明石科院在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域保持着持续的研发。



### 6.3 申请趋势

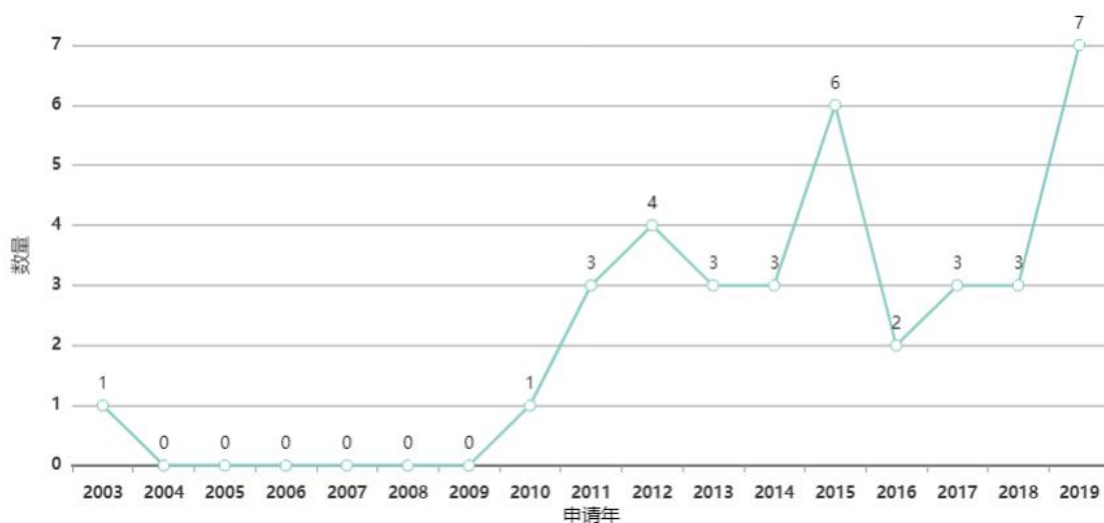


图 6-2 专利申请趋势

结合图 6-2 分析可知，在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，石科院的专利申请起步于 2003 年（相比较其他申请人而言不算早），2003 年至 2009 年间专利申请几乎为零，2010 开始，专利申请出现较快的增长，在 2015 年增长到最高点，专利申请量为 6 件，预测未来石科院在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的专利申请呈现快速增长的趋势。



## 6.4 申请区域

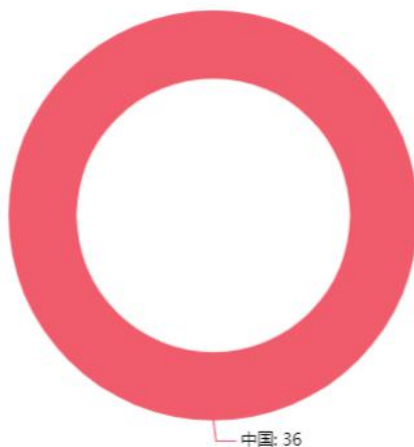


图 6-3 专利主要申请区域

结合图 6-3 分析可知，在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，石科院全部专利均在中国申请，表明石科院暂未进行海外专利布局。

## 6.5 技术路线分析

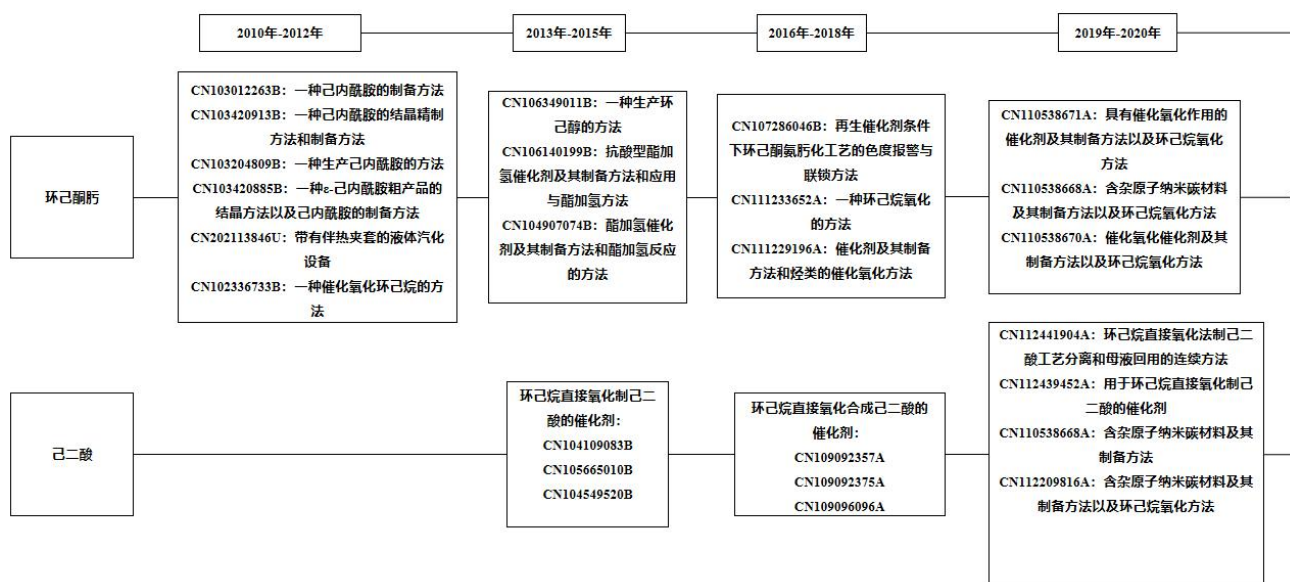


图 6-4 专利技术路线





结合图 6-4 分析可知，在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，石科院在环己酮肟、己二酸两个技术方向均有研究，其中石科院重点关注的技术方向为环己酮肟，近年来主要关注的技术方向包括再生催化剂条件下环己酮肟化工艺的色度报警与联锁方法、催化剂及其制备方法和烃类的催化氧化方法、具有催化氧化作用的催化剂及其制备方法以及环己烷氧化方法、含杂原子纳米碳材料及其制备方法以及环己烷氧化方法。

## 6.6 重要专利列表

| 公开（公告）号      | 专利名称                        | 申请日        | 法律状态 | 被引次数 | 同族数量 |
|--------------|-----------------------------|------------|------|------|------|
| CN104109083B | 环己烷直接氧化制己二酸的方法              | 2013-04-16 | 授权   | 1    | 2    |
| CN202113846U | 带有伴热夹套的液体汽化设备               | 2011-04-29 | 期限届满 | 3    | 1    |
| CN106140200B | 抗酸型酯加氢催化剂及其制备方法和应用与酯加氢方法    | 2015-04-14 | 授权   | 0    | 2    |
| CN110538671A | 具有催化氧化作用的催化剂及其制备方法以及环己烷氧化方法 | 2019-05-17 | 实质审查 | 0    | 1    |
| CN106140199B | 抗酸型酯加氢催化剂及其制备方法和应用与酯加氢方法    | 2015-04-14 | 授权   | 0    | 2    |
| CN112521266A | 己二酸的生产方法                    | 2019-09-18 | 实质审查 | 0    | 1    |
| CN103204809B | 一种生产己内酰胺的方法                 | 2012-01-13 | 授权   | 0    | 2    |
| CN111233652A | 一种环己烷氧化的方法                  | 2018-11-29 | 实质审查 | 0    | 1    |





|              |                                        |            |      |   |   |
|--------------|----------------------------------------|------------|------|---|---|
| CN103012262B | 一种生产己内酰胺的方法                            | 2011-09-20 | 授权   | 0 | 2 |
| CN104549520B | 环己烷直接氧化制己二酸的催化剂                        | 2013-10-28 | 授权   | 0 | 2 |
| CN103420869B | 一种环己烷氨氧化的方法                            | 2012-05-23 | 授权   | 0 | 2 |
| CN110538668A | 含杂原子纳米碳材料及其制备方法以及环己烷氧化方法               | 2019-05-17 | 实质审查 | 0 | 1 |
| CN111229196A | 催化剂及其制备方法和烃类的催化氧化方法                    | 2018-11-29 | 实质审查 | 0 | 1 |
| CN106349019B | 一种生产环己醇的方法                             | 2015-09-01 | 授权   | 0 | 8 |
| CN112439452A | 用于环己烷直接氧化制己二酸的催化剂                      | 2019-09-04 | 实质审查 | 0 | 1 |
| CN103420885B | 一种 $\epsilon$ -己内酰胺粗产品的结晶方法以及己内酰胺的制备方法 | 2012-05-15 | 授权   | 0 | 2 |
| CN104072385B | 一种环己酮肟的处理方法和一种己内酰胺的制备方法                | 2013-03-29 | 授权   | 0 | 2 |
| CN106540704B | 加氢催化剂及其制备方法和应用以及加氢反应的方法                | 2015-09-17 | 授权   | 0 | 2 |
| CN104907073B | 酯加氢催化剂及其制备方法和酯加氢反应的方法                  | 2014-03-13 | 授权   | 0 | 2 |
| CN105665010B | 环己烷直接氧化制己二酸的催化剂                        | 2014-11-20 | 授权   | 0 | 2 |
| CN106349011B | 一种生产环己醇的方法                             | 2015-09-01 | 授权   | 0 | 8 |
| CN109096096A | 环己烷直接氧化制己二酸的自由基保护剂                     | 2017-06-21 | 授权   | 0 | 2 |
| CN111099572A | 氧化碳基材料、碳基材料的氧化方法及环烃的催化氧化方法             | 2018-10-29 | 实质审查 | 0 | 1 |





|              |                            |            |              |    |   |
|--------------|----------------------------|------------|--------------|----|---|
| CN106349063B | 一种生产环己醇的方法                 | 2015-09-01 | 授权           | 0  | 8 |
| CN1247501C   | 催化氧化环己烷工艺                  | 2003-10-29 | 授权<br>  权利转移 | 16 | 2 |
| CN107793291A | 加氢催化剂及其制备方法和应用以及加氢反应的方法    | 2016-09-06 | 授权           | 0  | 2 |
| CN110538670A | 催化氧化催化剂及其制备方法以及环己烷氧化方法     | 2019-05-17 | 实质审查         | 0  | 1 |
| CN103420913B | 一种己内酰胺的结晶精制方法和制备方法         | 2012-05-15 | 授权           | 0  | 2 |
| CN109092375A | 环己烷直接氧化制己二酸的自由基稳定剂         | 2017-06-21 | 实质审查         | 0  | 1 |
| CN112441904A | 环己烷直接氧化法制己二酸工艺分离和母液回用的连续方法 | 2019-09-04 | 实质审查         | 0  | 1 |
| CN107286046B | 再生催化剂条件下环己酮肟肟化工艺的色度报警与联锁方法 | 2016-03-30 | 授权<br>  权利转移 | 0  | 2 |
| CN112209816A | 一种己二酸的制备方法                 | 2019-07-10 | 实质审查         | 0  | 1 |
| CN103012263B | 一种己内酰胺的制备方法                | 2011-09-28 | 授权           | 0  | 2 |
| CN102336733B | 一种催化氧化环己烷的方法               | 2010-07-15 | 授权           | 0  | 2 |
| CN104907074B | 酯加氢催化剂及其制备方法和酯加氢反应的方法      | 2014-03-13 | 授权           | 0  | 2 |
| CN109092357A | 环己烷直接氧化合成己二酸的催             | 2017-06-21 | 实质           | 0  | 1 |





|  |    |  |    |  |  |
|--|----|--|----|--|--|
|  | 化剂 |  | 审查 |  |  |
|--|----|--|----|--|--|

## 6.7 小结

结合上述情况，石科院的专利分析的主要结论如下：

- 1、石科院在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的 36 件专利中，授权率为 66.67%，专利质量较高；审中专利有一定的数量，表明石科院在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域保持着持续的研发。
- 2、在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，石科院的专利申请起步于 2003 年，专利申请出现较快的增长，在 2015 年增长到最高点，预测未来石科院在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的专利申请呈现快速增长的趋势。
- 3、石科院全部专利均在中国申请，表明石科院暂未进行海外专利布局。
- 4、石科院重点关注的技术方向为环己酮肟，近年来主要关注的技术方向包括再生催化剂条件下环己酮肟化工艺的色度报警与联锁方法、催化剂及其制备方法以及环己烷氧化方法、含杂原子纳米碳材料及其制备方法以及环己烷氧化方法。





## 第 7 章 拜耳公司专利分析

### 7.1 公司简介

拜耳公司，总部位于德国的勒沃库森，1863 年由弗里德里希-拜耳在德国创建，1891 年收购了 Dr. Carl Leverkus & Sons North of Cologne 工厂，继而购买了莱茵河沿岸的一些其它土地。染料推销员 Friedrich Bayer 和主染色员 Johann Friedrich Weskott 合作创立了“Friedr. Bayer et comp.”，以生产和销售合成染料为主。

公司在 Wuppertal-Elberfeld 设立了科学实验室（1878 至 1912 年间为公司总部），制定了行业研究的新标准，研发出了众多中间产品、染料和药品，阿司匹林由 Felix Hoffmann 开发，于 1899 年投放市场。1899 年 3 月 6 日拜耳获得了阿司匹林的注册商标。1912 年，公司总部迁至勒沃库森，并开始了在此地区的发展。

1951 年成为独立的法本继承公司，称拜耳颜料公司，1972 年取名“拜耳公司”。

拜耳公司的四大支柱产业是高分子、医药保健、化工以及农业。其在在六大洲的 200 个地点建有 750 家生产厂；拥有 120,000 名员工及 350 家分支机构，几乎遍布世界各国。



## 7.2 专利概况

截至检索截止日,通过智慧芽数据库检索和人工筛选,在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域,拜耳公司累计申请发明专利 16 件,专利法律状态如下图:

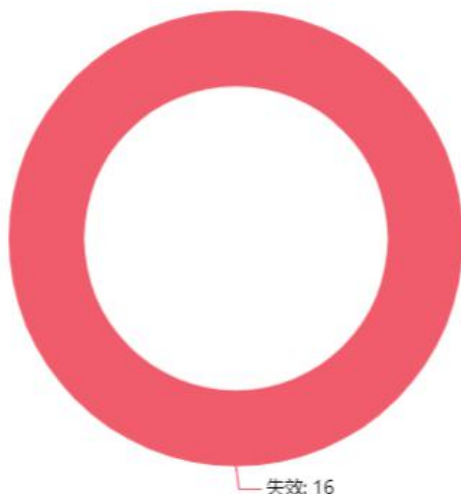


图 7-1 专利法律状态

结合图 7-1 分析可知,环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的 16 件专利中,全都处于失效状态,在 16 件失效的专利中,因期限届满失效的专利 13 件,约占总数的 81.25%,因撤回而失效的专利 3 件,约占总数的 18.75%。

分析可知,拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的专利全部失效,且无审中专利,表明拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域已经停止研发。



### 7.3 申请趋势

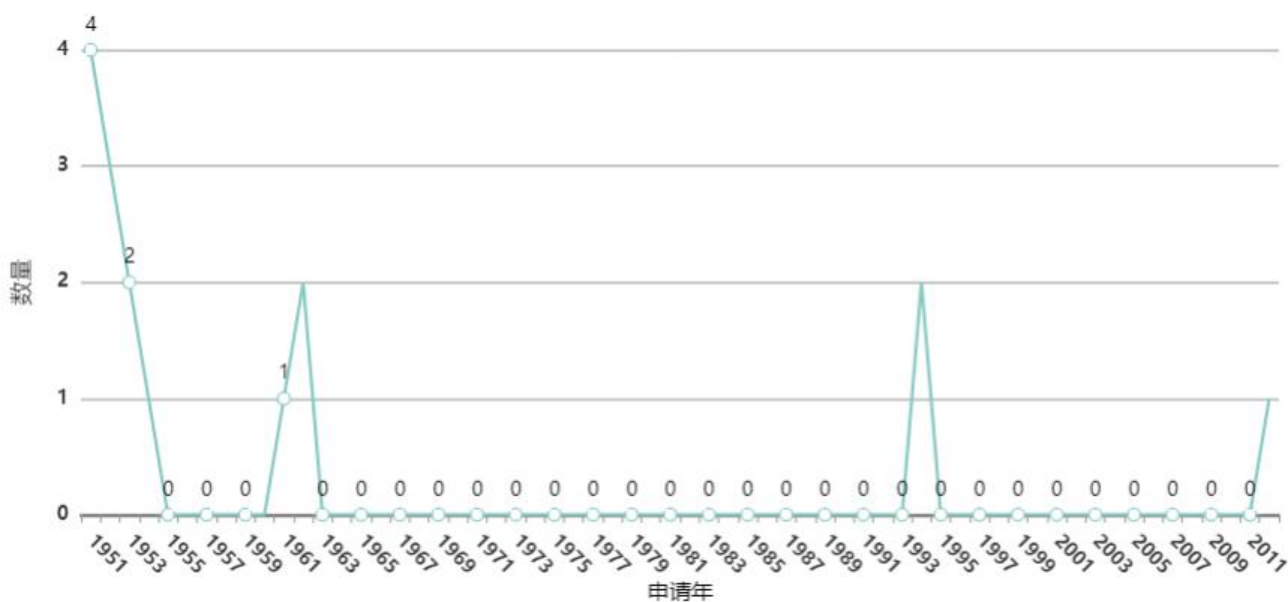


图 7-2 专利申请趋势

结合图 7-2 分析可知，在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，拜耳公司的专利申请起步较早（1951 年），后续只在 1961 年、1993 年、2011 年申请过少量专利，近十年几乎没有专利申请，表明，拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域已经停止投入。



## 7.4 申请区域

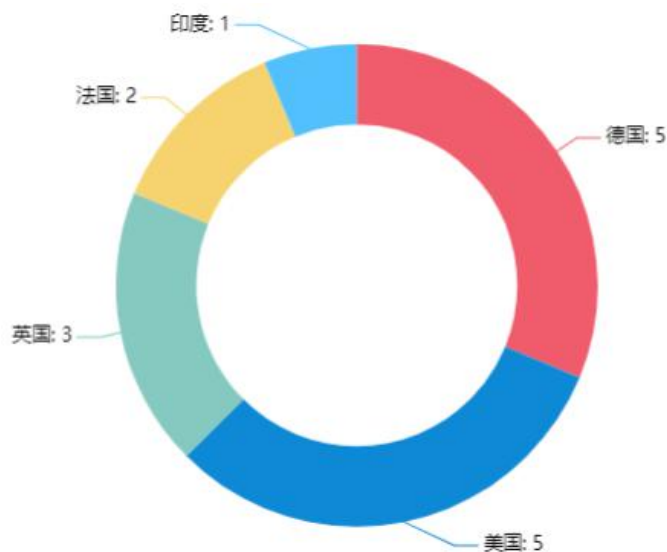


图 7-3 专利主要申请区域

结合图 7-3 分析可知，拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域专利涉及的范围较广，主要包括美国（专利占比 31.25%）、德国（专利占比 31.25%）、英国（专利占比 18.75%）、法国（专利占比 12.5%）、印度（专利占比 6.25%）、

分析可知，拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的主要竞争区域包括美国、德国、英国、法国、印度。





## 7.5 技术路线分析

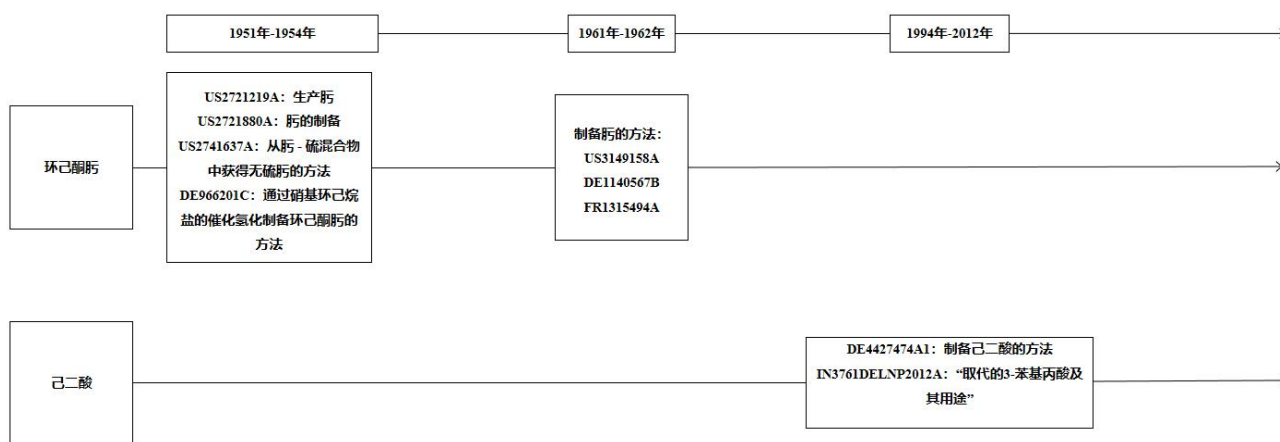


图 7-4 专利技术路线

结合图 7-4 分析可知，在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，拜耳公司在环己酮肟、己二酸两个技术方向均有研究，其中拜耳公司重点关注的技术方向为己二酸，近年来主要关注的技术方向包括“制备己二酸的方法”“取代的 3-苯基丙酸及其用途”。

## 7.6 重要专利列表

| 公开（公告）号   | 专利名称                                                                           | 申请日        | 法律状态 | 被引次数 | 同族数量 |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|------|------|------|
| GB693402A | Process for the production of aliphatic and cycloaliphatic oximes-生产脂族和脂环族肟的方法 | 1951-05-23 | 期限届满 | 0    | 1    |
| DE960199C | Verfahren zur Herstellung von                                                  | 1954-08-31 | 期限   | 0    | 1    |





|                  |                                                                                                 |            |          |    |   |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------|----|---|
|                  | Cyclohexylhydroxylamin durch katalytische Hydrierung von Nitrocyclohexan-通过硝基环己烷的催化氢化制备环己基羟胺的方法 |            | 届满       |    |   |
| US2721219A       | Production of oximes-生产肟                                                                        | 1951-12-05 | 期限<br>届满 | 3  | 1 |
| US2741637A       | Method for obtaining sulphur-free oximes from oxime-sulphur mixtures-从肟 - 硫混合物中获得无硫肟的方法         | 1953-01-23 | 期限<br>届满 | 1  | 1 |
| IN3761DELNP2012A | "substituted 3-phenylpropionic acids and the use thereof"-“取代的 3-苯基丙酸及其用途”                      | 2012-04-30 | 撤回       | 0  | 1 |
| DE4427474A1      | Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure-制备己二酸的方法                                              | 1994-08-03 | 撤回       | 37 | 1 |
| GB722745A        | Oximes-肟                                                                                        | 1952-06-20 | 期限<br>届满 | 0  | 1 |
| US2721880A       | Preparation of oximes-肟的制备                                                                      | 1952-06-25 | 期限<br>届满 | 1  | 1 |
| DE4428977A1      | Verfahren zur Aufarbeitung eines Nebenproduktstroms-处理副产品流的过程                                   | 1994-08-16 | 撤回       | 12 | 1 |
| DE1140567B       | Verfahren zur Herstellung von Oximen-制备肟的方法                                                     | 1961-02-27 | 期限<br>届满 | 0  | 3 |
| GB710142A        | Manufacture of oximes-肟的制造                                                                      | 1951-12-03 | 期限       | 0  | 1 |





|            |                                                                                                                               |            |          |   |   |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------|---|---|
|            |                                                                                                                               |            | 届满       |   |   |
| US2696505A | Production of oximes-生产肟                                                                                                      | 1951-12-06 | 期限<br>届满 | 5 | 1 |
| US3149158A | Process for the production of oximes-生产肟的方法                                                                                   | 1962-02-13 | 期限<br>届满 | 0 | 1 |
| FR1058562A | Procédé pour la préparation d'oximes-制备肟的方法                                                                                   | 1952-06-20 | 期限<br>届满 | 0 | 1 |
| FR1315494A | Procédé de préparation d'oximes-制备肟的方法                                                                                        | 1962-02-20 | 期限<br>届满 | 0 | 1 |
| DE966201C  | Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanonoxim durch katalytische Hydrierung von Nitrocyclohexansalzen-通过硝基环己烷盐的催化氢化制备环己酮肟的方法 | 1953-08-14 | 期限<br>届满 | 2 | 1 |

## 7.7 小结

结合上述情况，拜耳公司的专利分析的主要结论如下：

- 1、拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的专利全部失效，且无审中专利，表明拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域已经停止研发。
- 2、拜耳公司的专利申请起步较早（1951年），近十年几乎没有专利申请，表明，拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域已经停止投入。





3、拜耳公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的主要竞争区域包括美国、德国、英国、法国、印度。

4、在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，拜耳公司在环己酮肟、己二酸两个技术方向均有研究，其中拜耳公司重点关注的技术方向为己二酸，近年来主要关注的技术方向包括“制备己二酸的方法”“取代的 3-苯基丙酸及其用途”。





## 第 8 章 杜邦公司专利分析

### 8.1 公司简介

杜邦公司是一家以科研为基础的全球性企业，成立于 1802 年，在全球 70 个国家经营业务，共有员工 79,000 多人。杜邦公司凭借创新的产品、材料和服务，为全球市场提供世界级的科学和工程能力，协助应对各种全球性挑战，包括为全球各地的人们提供充足健康的食物、减少对化石燃料的依赖，以及保护生命与环境，让全球各地的人们生活得更美好、更安全和更健康。

杜邦公司的业务遍及全球 90 多个国家和地区，以广泛的创新产品和服务涉及农业与食品、楼宇与建筑、通讯和交通、能源与生物应用科技等众多领域。杜邦公司粉末涂料是在原有的高性能涂料部基础上，于 90 年代收购德国贺伯兹公司，从而晋升为世界第二大粉末涂料供应商。其生产的粉末涂料产品，在全球广泛的得到应用。杜邦特卫强（Tyvek）防水透气膜是由高密度聚乙烯（HDPE）经杜邦专利闪蒸法制成的高科技材质，成分纯洁、无任何粘合剂和补充剂。它不仅能防水并且可以透气，它结合了纸、布、塑料三种材料的优点，具有高强度、重量轻、柔软、平滑、不易起毛、抗水、透气、抗酸碱、防静电、耐折、耐磨损、耐老化、适合环保等特性。

### 8.2 专利概况

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和筛选，杜邦公司累计申请相关发





明专利 29 件，专利法律状态均为失效。

杜邦公司相关全球专利共 29 件，因期限届满而失效的有 28 件，因未缴年费而失效的有 1 件。

分析可知，杜邦公司专利申请量不多，但授权率达到 100%，专利质量很高；无有效专利，也无审中专利，表明杜邦公司近年来在相关领域的研发和专利申请不太活跃。

### 8.3 申请趋势

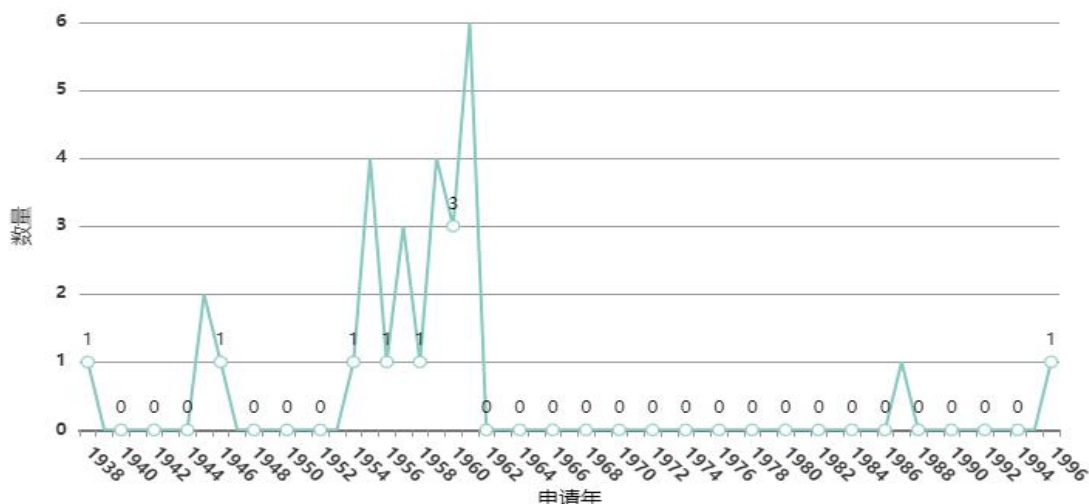


图 8-1 专利申请趋势

根据图 8-1 分析可知，杜邦公司相关专利申请从上世纪 30 年代开始，研究开始很早，在 1961 年前专利呈间断性申请，1962 年至 1986 年、以及 1997 年至今两个阶段专利申请量多年持续为 0，仅在 1987 年和 1996 年有 1 件专利申请。分析可知，近二十年来，杜邦公司在相关领域没有专利申请，预计未来一段时间，



相关领域专利将继续保持零申请的状态。

## 8.4 申请区域

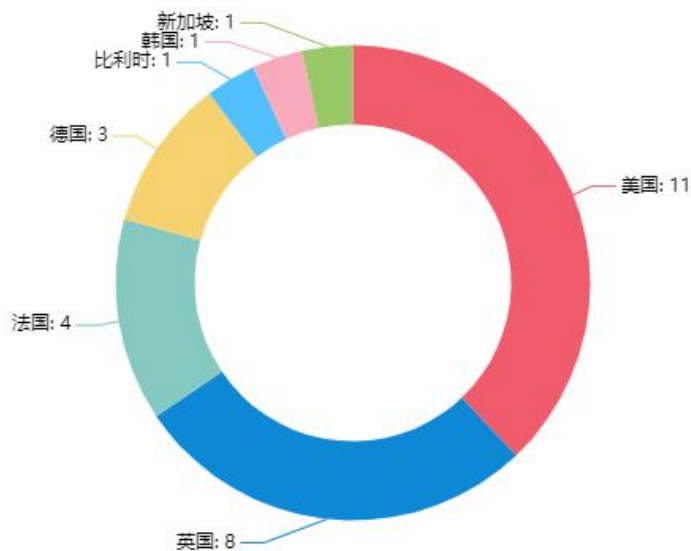


图 8-2 专利主要申请区域

根据图 8-2 分析可知，杜邦公司相关的 29 件专利中，美国专利申请量最多，约占比 37.93%；其次是英国，约占比 27.59%；法国申请的专利，约占比 13.79%；德国申请的专利，约占比 10.34%；比利时、韩国和新加坡申请的专利，均约各占比 3.45%。

分析可知，杜邦公司主要市场竞争国在美国和英国。



## 8.5 技术路线分析

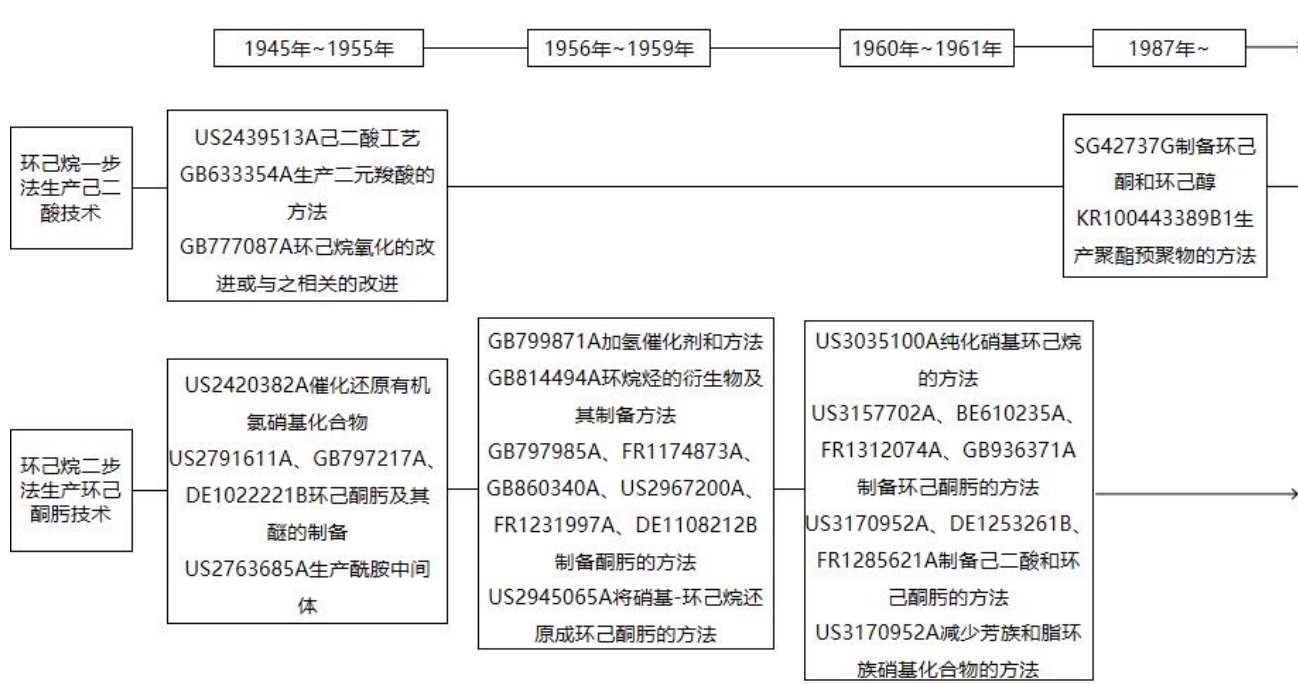


图 8-3 专利技术路线

结合图 8-3 分析可知，杜邦公司在 1945~1955 年间在环己烷一步法生产己二酸技术领域和环己烷二步法生产环己酮肟技术领域均申请有专利，但重点是环己烷二步法生产环己酮肟，尤其是涉及环己酮肟及其醚的制备。

1956~1961 年间在环己烷二步法生产环己酮肟技术领域申请有专利，重点是制备酮肟的方法，尤其是制备环己酮肟的方法。

1962~1986 年间无相关专利申请，在 1987 年和 1996 年在环己烷一步法生产己二酸技术领域有极少量专利申请，在 1996 年之后无相关专利申请。

总体而言，杜邦公司的专利均在 1996 年前申请，环己烷二步法生产环己酮





肟技术领域的专利多于环己烷一步法生产己二酸技术领域的专利，其中，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域专利大多涉及制备环己酮肟的方法。

## 8.6 重要专利列表

| 公开（公告）号    | 专利名称                                                                         | 申请日        | 法律状态 | 被引次数 | 同族数量 |
|------------|------------------------------------------------------------------------------|------------|------|------|------|
| US2223493A | Oxidation of cyclic compounds-环状化合物的氧化                                       | 1938-07-12 | 期限届满 | 105  | 1    |
| US2420382A | Catalytic reduction of organic chloro-nitro compounds-催化还原有机氯硝基化合物           | 1945-08-25 | 期限届满 | 8    | 1    |
| US2439513A | Adipic acid process-己二酸工艺                                                    | 1945-11-30 | 期限届满 | 106  | 3    |
| GB633354A  | Process for the production of dibasic carboxylic acids-生产二元羧酸的方法             | 1946-11-29 | 期限届满 | 106  | 3    |
| US2763685A | Production of amide intermediates-生产酰胺中间体                                    | 1955-06-30 | 期限届满 | 1    | 1    |
| US2791611A | Preparation of cyclohexanone oximes and ethers thereof-环己酮肟及其醚的制备            | 1954-10-25 | 期限届满 | 4    | 1    |
| GB777087A  | Improvements in or relating to the oxidation of cyclohexane-环己烷氧化的改进或与之相关的改进 | 1955-04-01 | 期限届满 | 37   | 1    |
| GB799871A  | Hydrogenation catalysts and process-                                         | 1956-04-26 | 期限届满 | 16   | 1    |





|               |                                                                                                     |            |          |     |    |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------|-----|----|
|               | 加氢催化剂和方法                                                                                            |            | 满        |     |    |
| FR1174873A    | Procédé de préparation de cétoximes-<br>制备酮肟的方法                                                     | 1957-05-09 | 期限届<br>满 | 1   | 4  |
| US2945065A    | Process for the reduction of<br>nitrocy-clohexane to cyclohexanone<br>oxime-将硝基 - 环己烷还原成环己<br>酮肟的方法 | 1958-07-30 | 期限届<br>满 | 8   | 1  |
| US2967200A    | Preparation of ketoximes-酮肟的制备                                                                      | 1959-01-28 | 期限届<br>满 | 11  | 1  |
| GB860340A     | A process for the preparation of<br>ketoximes-一种制备酮肟的方法                                             | 1959-08-18 | 期限届<br>满 | 2   | 1  |
| US3035100A    | Process for the purification of<br>nitrocyclohexane-纯化硝基环己烷的<br>方法                                  | 1960-03-25 | 期限届<br>满 | 11  | 4  |
| FR1312074A    | Procédé de préparation de<br>cyclohexanone-oxime très pure-制备<br>非常纯的环己酮肟的方法                        | 1961-11-15 | 期限届<br>满 | 1   | 1  |
| US3157702A    | Chemical process for preparing<br>cyclohexanone oxime-制备环己酮肟<br>的化学方法                               | 1960-11-16 | 期限届<br>满 | 1   | 1  |
| US3354212A    | Process for reducing aromatic and<br>cycloaliphatic nitro compounds-减少<br>芳族和脂环族硝基化合物的方法            | 1961-11-09 | 期限届<br>满 | 11  | 1  |
| SG42737G      | Preparation of cyclohexanone and<br>cyclohexanol-制备环己酮和环己醇                                          | 1987-09-04 | 期限届<br>满 | 52  | 12 |
| KR100443389B1 | 폴리에스테르 예비중합체의 제조                                                                                    | 1996-12-12 | 未缴年      | 198 | 15 |





|  |               |  |              |  |  |
|--|---------------|--|--------------|--|--|
|  | 방법-生产聚酯预聚物的方法 |  | 费   权<br>利转移 |  |  |
|--|---------------|--|--------------|--|--|

## 8.7 小结

结合上述情况，对杜邦公司相关专利分析的主要结论如下：

1、杜邦公司专利申请量不多，但授权率达到 100%，专利质量很高；无有效专利，也无审中专利，表明杜邦公司近年来在相关领域的研发和专利申请不太活跃。

2、杜邦公司相关专利申请从上世纪 30 年代开始，研究开始很早，近二十年来，杜邦公司在相关领域没有专利申请，预计未来一段时间，相关领域专利将继续保持零申请的状态。

3、杜邦公司主要市场竞争国在美国和英国。

4、杜邦公司的专利均在 1996 年前申请，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域的专利多于环己烷一步法生产己二酸技术领域的专利，其中，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域专利大多涉及制备环己酮肟的方法。





## 第9章巴斯夫公司专利分析

### 9.1 公司简介

巴斯夫股份公司（以下简称“巴斯夫公司”，BASF SE），是一家德国的化工企业，也是世界最大的化工厂之一。巴斯夫公司在欧洲、亚洲、南北美洲的41个国家拥有超过160家全资子公司或者合资公司。2019年7月，《财富》世界500强排行榜发布，巴斯夫公司位列第115位。

公司业务主要包括化学品及塑料、天然气、植保剂和医药等，保健及营养，染料及整理剂，化学品，塑料及纤维，石油及天然气等。

巴斯夫公司作为世界领先的化工公司，拥有多项先进技术和多种优异产品。在己内酰胺生产工艺中，对于环己酮与硫酸羟胺生成环己酮肟的反应，巴斯夫公司提出一氧化氮还原工艺，其中，硫酸羟胺是控制氮氧化生成一氧化氮，再在硫酸中用氢气还原而生成的，硫酸铵副产物产量比传统拉西法少得多。

### 9.2 专利概况

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和筛选，巴斯夫公司累计申请相关发明专利13件，专利法律状态如下图：



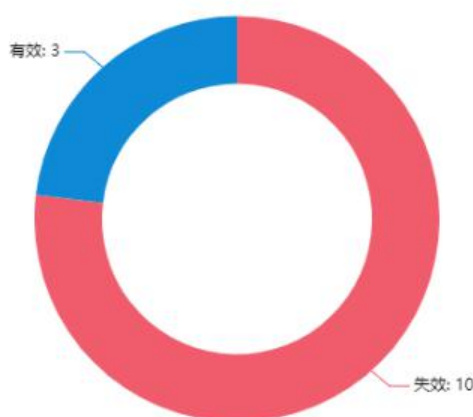


图 9-1 专利法律状态

根据图 9-1 分析可知，巴斯夫公司相关全球专利共 13 件，其中有效专利 3 件，约占总数 23%；失效专利 10 件，约占总数 77%，无审中专利。

其中，10 件失效专利中，因未缴年费的 2 件，期限届满 8 件。

分析可知，巴斯夫公司专利申请量不多，但授权率达到 100%，专利质量很高，无审中专利表明近年来巴斯夫公司在相关领域的研发和专利申请不太活跃。

### 9.3 申请趋势

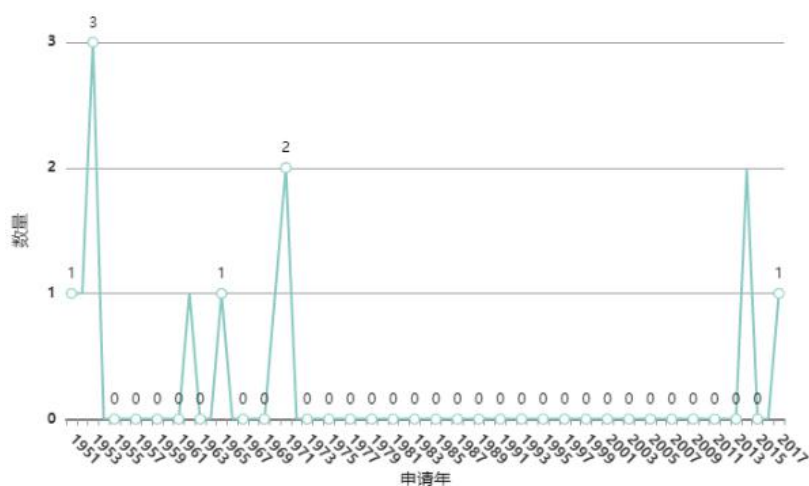


图 9-2 专利申请趋势



根据图 9-2 分析可知，巴斯夫公司专利从上世纪 50 年代开始，研究开始很早，在 1971 年前专利呈间断性申请，1972 年至 2013 年，专利申请量多年持续为 0，仅在 2014 年后有极少量申请，预计未来一段时间，相关专利申请量将继续保持间断性的低位波动趋势。

## 9.4 申请区域

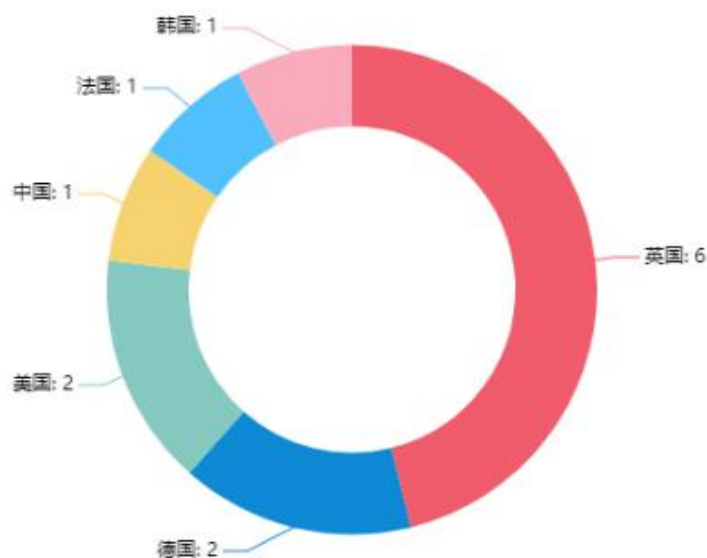


图 9-3 专利主要申请区域

根据图 9-3 分析可知，巴斯夫公司相关的 13 件专利中，英国专利申请量最多，占比 46%；其次是德国和美国，均占比 15%；日本、法国和韩国申请的专利均占比 8%。

分析可知，巴斯夫公司主要市场竞争国在英国、美国和德国。



## 9.5 技术路线分析

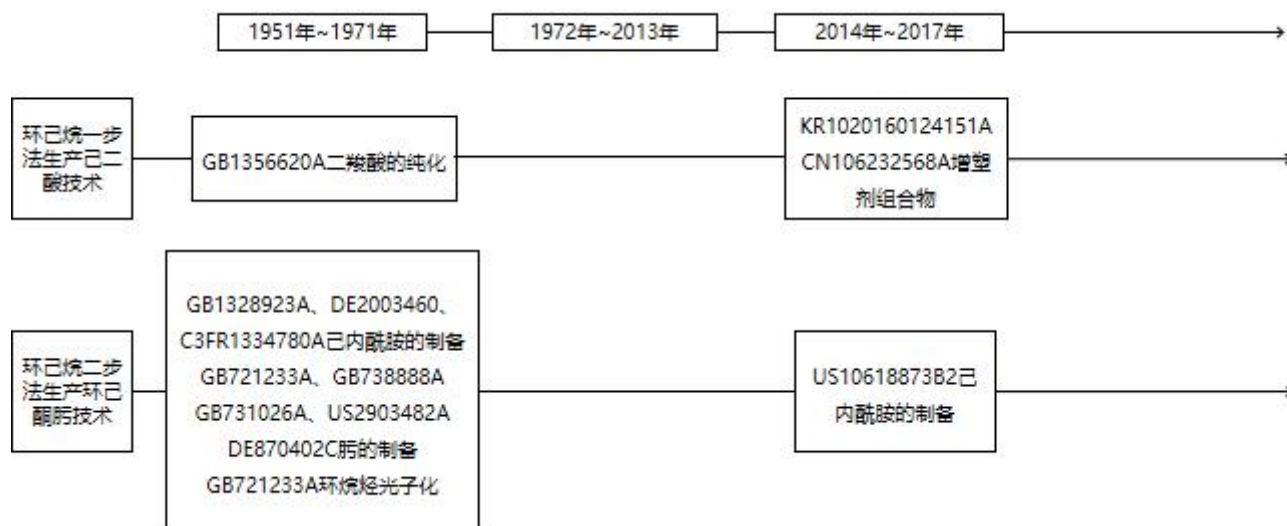


图 9-4 专利技术路线

结合图 9-4 分析可知，巴斯夫公司在 1951~1972 年间在环己烷一步法生产己二酸技术领域和环己烷二步法生产环己酮肟技术领域均申请有专利，但重点是环己烷二步法生产环己酮肟，尤其是涉及肟的制备和己内酰胺的制备。

1951~1972 年间无相关专利申请，在 2014~2017 年间在上述两个领域均有极少量专利申请，在环己烷一步法生产己二酸技术领域涉及增塑剂组合物，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域涉及己内酰胺的制备。

总体而言，巴斯夫公司的专利大部分在 1972 年前申请，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域的专利多于环己烷一步法生产己二酸技术领域的专利，其中，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域专利大多涉及肟的制备和己内酰胺的制备。





## 9.6 重要专利列表

| 公开（公告）号      | 专利名称                                                                                         | 申请日        | 法律状态      | 被引次数 | 同族数量 |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|------|------|
| GB721233A    | Improvements in the production of alkali metal salts of aci-nitro compounds-改进了硝基化合物的碱金属盐的生产 | 1952-05-27 | 期限届满      | 2    | 1    |
| GB1095916A   | Continuous photochemical reactions-连续光化学反应                                                   | 1965-04-15 | 期限届满      | 8    | 2    |
| GB1328923A   | Production of lactams-生产内酰胺                                                                  | 1971-04-19 | 未缴年费      | 0    | 12   |
| GB738888A    | Improvements in the production of oximes-肟生产的改进                                              | 1953-06-21 | 期限届满      | 0    | 1    |
| GB731026A    | Improvements in the production of oximes-肟生产的改进                                              | 1953-06-16 | 期限届满      | 0    | 1    |
| US2903482A   | Production of oximes-生产肟                                                                     | 1953-06-16 | 期限届满      | 2    | 1    |
| US10618873B2 | Method for producing C4-C15 lactamsC4-C15-内酰胺的制备方法                                           | 2017-01-30 | 授权   权利转移 | 0    | 4    |
| DE2003460C3  | Verfahren zur Herstellung von Lactamen-制备内酰胺的方法                                              | 1970-01-27 | 期限届满      | 0    | 12   |
| FR1334780A   | Procédé pour l'épuration de lactames-内酰胺的纯化方法                                                | 1962-09-28 | 期限届满      | 2    | 1    |
| DE870402C    | Verfahren zur Herstellung von                                                                | 1951-02-08 | 期限        | 0    | 1    |





|                      |                                                                 |            |         |    |    |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------|------------|---------|----|----|
|                      | Cyclohexanonoximen-制备环己酮肟的方法                                    |            | 届满      |    |    |
| KR1020160124151<br>A | 발명의 명칭 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트를 포함하는 가소제 조성물-包含对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的增塑剂组合物 | 2014-02-20 | 授权   复审 | 3  | 12 |
| GB1356620A           | Purifying mixtures of aliphatic dicarboxylic acids-纯化脂族二羧酸的混合物  | 1971-10-19 | 未缴年费    | 0  | 9  |
| CN106232568A         | 包含对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的增塑剂组合物                                        | 2014-02-20 | 授权      | 10 | 12 |

## 9.7 小结

结合上述情况，对巴斯夫公司相关专利分析的主要结论如下：

- 1、巴斯夫公司累计申请相关发明专利 13 件，专利申请量不多，但授权率达到 100%，专利质量很高，近年来巴斯夫公司在相关领域的研发和专利申请不太活跃。
- 2、巴斯夫公司专利从上世纪 50 年代开始，研究开始很早，但中间专利申请量多年持续为 0，预计未来一段时间，相关专利申请量将继续保持间断性的低位波动趋势。
- 3、巴斯夫公司主要市场竞争国在英国、美国和德国。
- 4、巴斯夫公司的专利大部分在 1972 年前申请，环己烷二步法生产环己酮肟





技术领域的专利多于环己烷一步法生产己二酸技术领域的专利，其中，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域专利大多涉及肟的制备和己内酰胺的制备。





## 第 10 章 SNIASPA 公司专利分析

### 10.1 公司简介

SNIA S.p.A.（以下简称……SNIASPA 公司？）是一家位于意大利米兰的公司，主要生产国防产品，纺织品，化学品，香水和瓦楞纸等产品。Società di Navigazione Italo-Americana（SNIA）于 1917 年由意大利都灵金融家 Riccardo Gualino 创立。20 世纪 20 年代初，SNIA 开始生产人造纺织纤维。战前生产人造纤维素纤维。

到 20 世纪 20 年代中期，SNIA Viscosa 是意大利最大的资本公司。到 1926 年，SNIA Viscosa 已成为世界第二大人造丝生产商。当时，意大利是世界上最大的人造丝出口国。

1931 年，SNIA 是第一家生产短纤维绒毛的公司，也是第一家从芦苇生产纤维素以消除对进口材料依赖的公司。20 世纪 80 年代，SNIA 与索林集团合并来生产医疗产品。

### 10.2 专利概况

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和筛选，SNIASPA 公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域累计申请发明专利 7 件，其专利法律状态如下图：



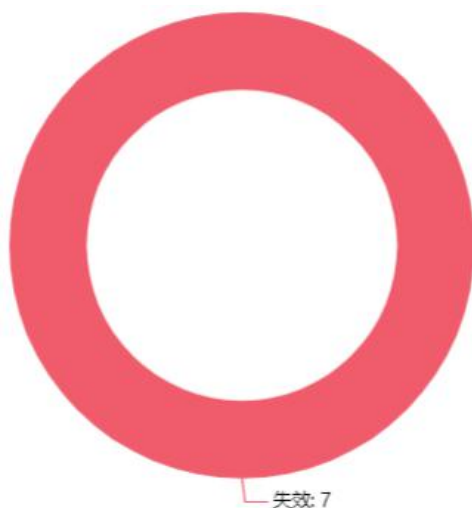


图 10-1 专利法律状态

结合图 10-1 分析可知，SNIASPA 公司 7 件发明专利全都失效，其中因期限届满而失效的专利 6 件，因放弃而失效的专利 1 件，表明 SNIASPA 公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域已无研发投入。

### 10.3 申请趋势

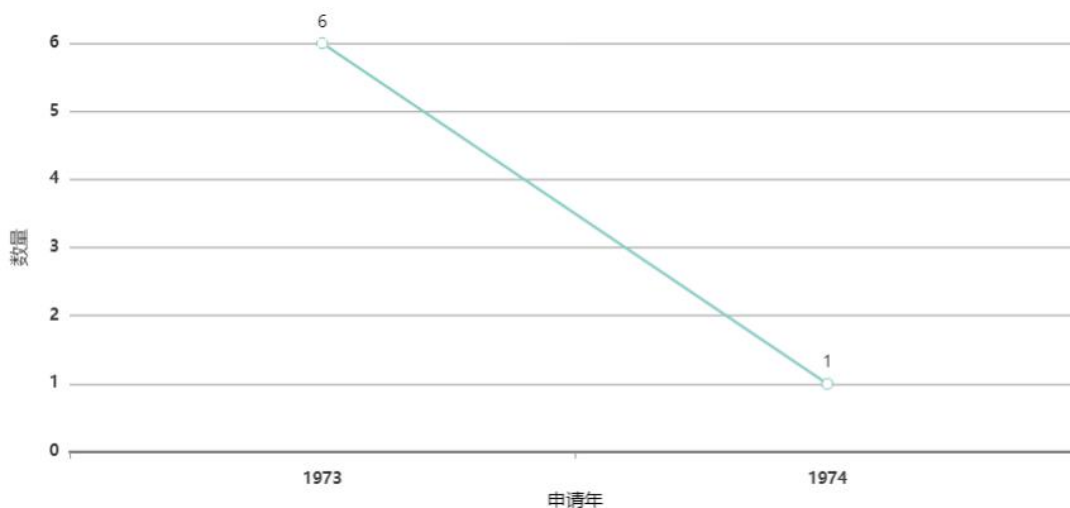


图 10-2 专利申请趋势



结合图 10-2 分析可知，SNIASPA 公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域专利申请从 1973 年开始，在 1974 年只申请了一件专利，之后再无专利申请，表明 SNIASPA 公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域早已停止研发。

#### 10.4 申请区域

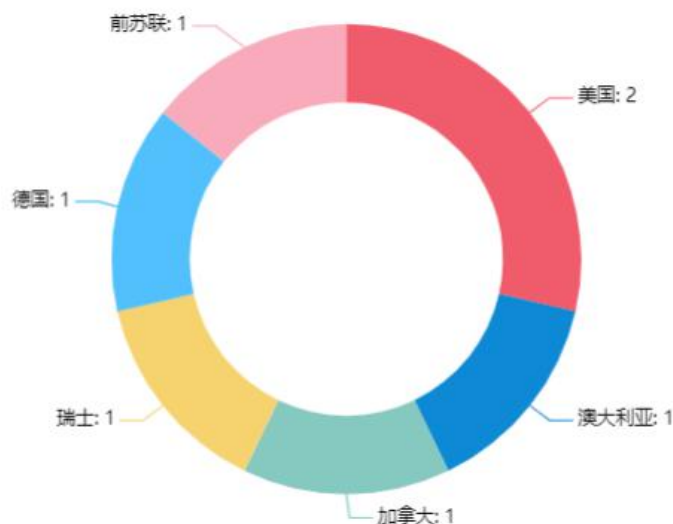


图 10-3 专利申请主要区域

结合图 10-3 分析可知，SNIASPA 公司环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域专利涉及的范围较广，主要包括美国（专利占比 28.57%）、加拿大（专利占比 14.28%）、瑞士（专利占比 14.28%）、德国（专利占比 14.28%）、前苏联（专利占比 14.28%）。

分析可知，SNIASPA 公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的主要竞争区域包括美国、德国、英国、法国、印度。





## 10.5 技术路线分析

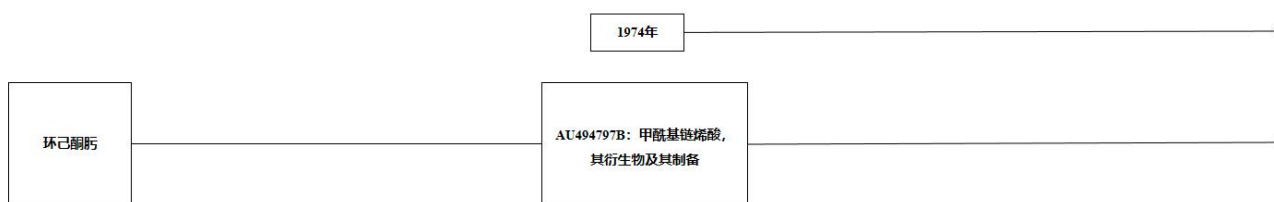


图 10-4 技术路线图

结合图 10-4 分析可知，在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，SNIASPA 公司只在环己酮肟技术方向有所研究。其中，公司重点关注的技术方向为甲酰基链烯酸，其衍生物及其制备。

## 10.6 重要专利列表

| 公开（公告）号     | 专利名称                                                                                                                                                                            | 申请日        | 法律状态 | 被引次数 | 同族数量 |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------|------|------|
| DE2303821A1 | Verfahren zur Herstellung von omega- Lactamen und dazugehörigen Vorproduktenω-内酰胺及其相关初级产品的生产方法                                                                                  | 1973-01-26 | 放弃   | 0    | 32   |
| US3835124A  | Method for the production of caprolactam and its precursors by formation and nitrosation of the cyclopentamethylene, ketene-so adduct and products obtained thereby-通过环戊二烯，乙烯酮等 | 1973-01-22 | 期限届满 | 2    | 32   |





|            |                                                                                                                                                                                                                            |            |          |   |    |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------|---|----|
|            | 加合物的形成和亚硝化以及由此获得的产物制备己内酰胺及其前体的方法                                                                                                                                                                                           |            |          |   |    |
| US3904609A | Method for the preparation of pure lactam from its primary solutions in an organic solvent-由有机溶剂中的初级溶液制备纯内酰胺的方法                                                                                                            | 1973-07-18 | 期限<br>届满 | 6 | 30 |
| AU494797B  | Formuyl alkenoic acids, derivatives thereof and their preparation-甲酰基链烯酸，其衍生物及其制备                                                                                                                                          | 1974-07-09 | 期限<br>届满 | 0 | 53 |
| CA1038869A | Method for the production of omega lactams and their precursors by formation and nitrosation of the cyclomethylene ketene-so2 adduct and products obtained thereby-通过环亚甲基乙烯酮-so2 加合物的形成和亚硝化生产 $\omega$ -内酰胺及其前体的方法和由此获得的产物 | 1973-01-26 | 期限<br>届满 | 0 | 32 |

## 10.7 小结

结合上述情况，SNIASPA 公司的专利分析的主要结论如下：

1、SNIASPA 公司 7 件发明专利全都失效，其中因期限届满而失效的专利 6 件，因放弃而失效的专利 1 件，表明 SNIASPA 公司在环己烷联产己二酸和环己





酮肟技术领域已无研发投入。

2、SNIASPA 公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域早已停止研发。

3、SNIASPA 公司在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的主要竞争区域包括美国、德国、英国、法国、印度。

4、在环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域，SNIASPA 公司只在环己酮肟技术方向有所研究。其中，公司重点关注的技术方向为甲酰基链烯酸，其衍生物及其制备。





## 第 11 章 DSM 公司专利分析

### 11.1 公司简介

DSM 公司，即荷兰皇家帝斯曼集团，公司在纽约-泛欧交易所上市（NYSE Euronext），是一家国际性的化工原料和医药集团，总部设在荷兰的赫尔伦市，目前在欧洲、亚洲、南北美洲等设有 200 多个机构，在全球拥有数万名员工。其于 1995 年在中国设立帝斯曼（中国）有限公司。

DSM 公司的主要经营范围为：塑料及工程塑料产品、合成橡胶、精细化工制品、包装材料和化肥。DSM 公司是欧洲最大的抗生素类药品生产商。在乙内酯、蜜胺 EPDM 橡胶、Dyneema 纤维和一些医药半成品的生产方面，DSM 公司居世界领先水平。

### 11.2 专利概况

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和筛选，DSM 公司累计申请相关发明专利 48 件，专利法律状态如下图：



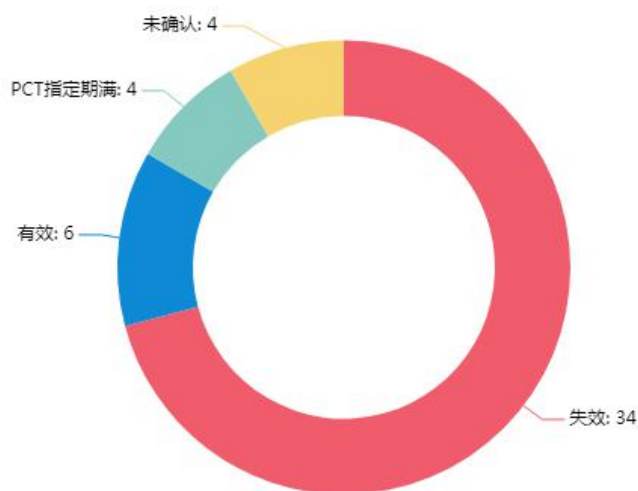


图 11-1 专利法律状态

根据图 11-1 分析可知，DSM 公司相关全球专利共 48 件，其中失效专利 34 件，约占总数 70.84%；有效专利 6 件，约占总数 12.5%；PCT 指定期满专利 4 件，约占总数 8.33%；未确认专利 4 件，约占总数 8.33%，无审中专利。

其中，34 件失效专利中，因未缴年费、放弃、期限届满导致专利权失效的有 25 件，因撤回、驳回导致专利权失效的有 9 件。

分析可知，DSM 公司失效专利占比较高，有效专利较少，且无审中专利，表明 DSM 公司在相关领域的研发减少。



### 11.3 申请趋势

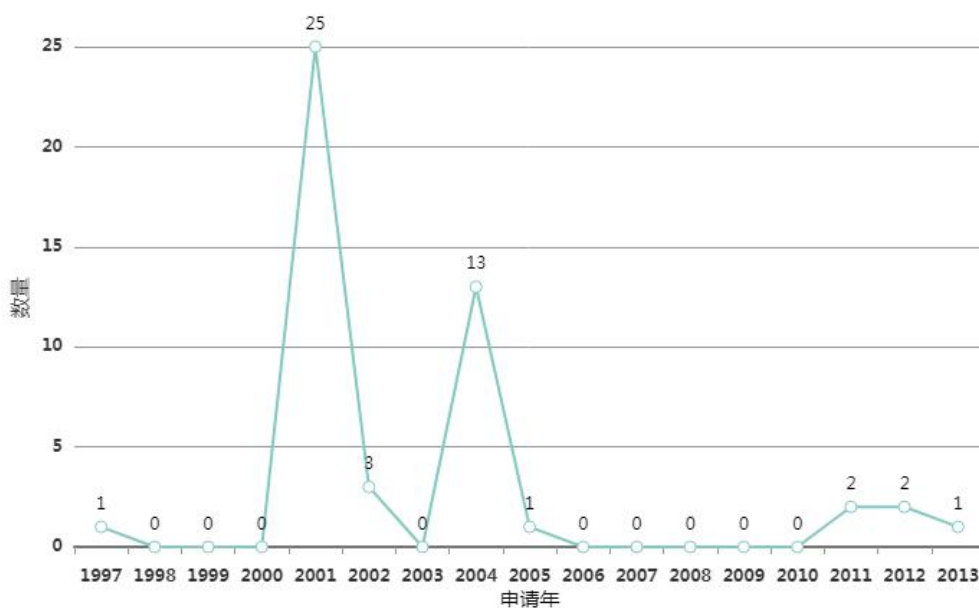


图 11-2 专利申请趋势

结合图 11-2 分析可知，DSM 公司专利申请始于 20 世纪 90 年代末，在 2000 年至 2005 年期间比较活跃，2006 年至 2013 年，专利申请不太活跃，2014 年之后，无相关专利申请。

结合上文可知，DSM 公司专利申请起步较早，近几年相关技术研发和专利申请处于低糜状态。



## 11.4 申请区域

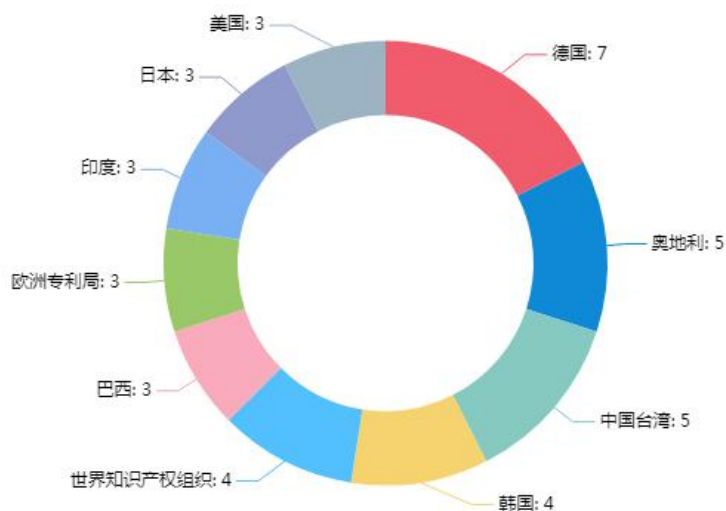


图 11-3 专利申请受理局

结合图 11-3 分析可知，DSM 公司专利申请受理局分布较广，主要分布国家/区域为：德国、奥地利、中国台湾、韩国、世界知识产权组织、巴西、欧洲专利局、印度、日本、美国，以上国家/地区专利申请总数量相差较小，且均在 3 件以上；澳大利亚、墨西哥、中国专利各 2 件，波兰和欧亚专利局专利各 1 件。

结合上文可知，DSM 公司在 12 个国家、3 个区域（世界知识产权组织、欧洲专利局、欧亚专利局）进行了专利申请，可见 DSM 公司专利布局较广泛。



## 11.5 技术路线分析

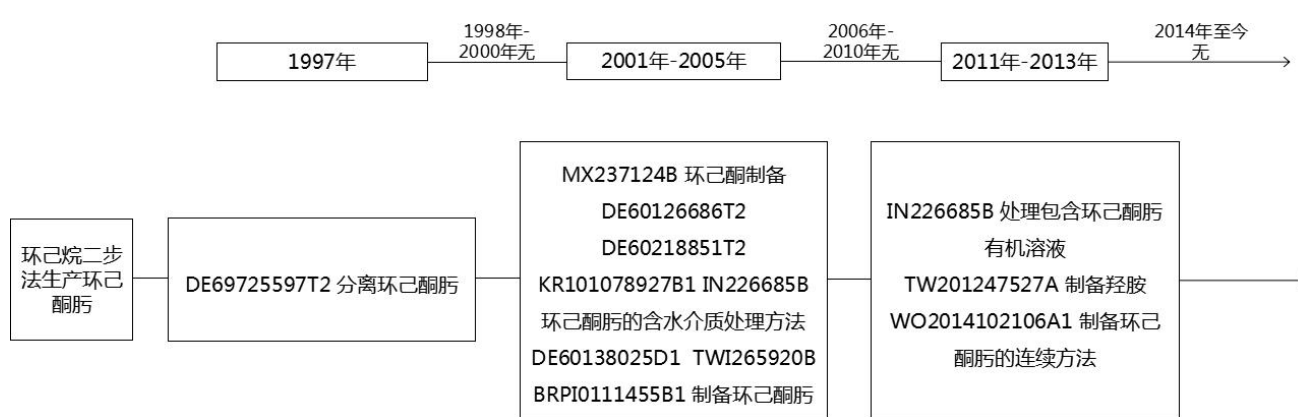


图 11-4 专利技术路线

结合图 11-4 分析可知，DSM 公司主要在环己烷二步法生产环己酮肟技术分支上申请了相关专利，其中以环己酮肟的制备为主。

在 1997 年申请了分离环己酮肟的方法，1998 年-2000 年无相关专利申请，2001 年-2005 年主要是申请环己酮肟制备方法及其含水介质的处理方法（有机溶液等），2006 年-2010 年无相关专利申请，2006 年-2013 年主要是申请含环己酮肟有机溶液的处理、制备羟胺、制备环己酮肟方法，2014 年至今无相关专利申请。

综上所述，DSM 公司主要涉及的技术分支为环己烷二步法生产环己酮肟，主要申请专利保护的技术内容为环己酮肟制备及其含水介质的处理。

## 11.6 重要专利列表

| 公开(公告)号 | 专利名称 | 申请日 | 法律状态 | 被引次数 | 同族数量 |
|---------|------|-----|------|------|------|
|---------|------|-----|------|------|------|





|               |                                                                                                                                               |            |     |   |    |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----|---|----|
| DE60138025D1  | VERFAHREN ZUR<br>HERSTELLUNG VON<br>CYCLOHEXANONOXIM-制<br>备环己烷酮的方法                                                                            | 2001-05-31 | 失效  | 0 | 17 |
| BRPI0111455B1 | PROCESSO PARA A<br>PREPARAÇÃO DE OXIMA<br>DE CICLOEXANONA.-制备<br>环己酮的氧化物的方法                                                                   | 2001-05-31 | 未确认 | 0 | 19 |
| KR101078927B1 | 사이클로헥산온 옥심, 사이<br>클로헥산온 및 유기 용매를<br>포함하는 유기 용액을 처리<br>하는 방법-处理包含环己酮<br>肟, 环己酮和有机溶剂的有机<br>溶液的方法                                                | 2004-01-28 | 有效  | 0 | 15 |
| DE60126686T2  | VERFAHREN ZUR<br>BEHANDLUNG EINES<br>CYCLOHEXANONOXIM<br>UND CYCLOHEXANON<br>ENTHALTENDEN<br>WÄSSRIGEN MEDIUMS -处<br>理含环己烷氧基和含环己酮<br>的含水介质的方法 | 2001-12-04 | 失效  | 0 | 19 |
| TWI335317B    | 製備己內醯胺之連續方法                                                                                                                                   | 2004-05-21 | 失效  | 0 | 60 |
| TWI265920B    | 製備環己酮 的方法                                                                                                                                     | 2001-06-26 | 失效  | 1 | 19 |





|                  |                                                                                                                                                                          |            |              |   |    |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------|---|----|
| DE60218851T2     | VERFAHREN ZUR<br>BEHANDLUNG EINES<br>PHOSPHAT,<br>CYCLOHEXANON,<br>CYCLOHEXANONOXIM<br>ENTHALTENDEN<br>WÄSSRIGEN MEDIUMS -处<br>理磷酸盐, 环己酮, 含环己烷<br>氧基的含水介质的方法             | 2002-05-29 | 失效           | 0 | 23 |
| DE69725597T2     | VERFAHREN ZUR<br>TRENNUNG VON<br>CYCLOHEXANONEOXIM<br>UND CAPROLACTAM -分离<br>环己烷酮肟和己内酰胺的方<br>法                                                                           | 1997-07-08 | 失效           | 0 | 30 |
| WO2014102106A1   | Steam stripping inorganic<br>process liquid discharged from<br>hpo® extraction section and<br>utilizing heat of condensation -<br>从 HPO®萃取部分中排出的<br>蒸汽脱除无机工艺液体并利<br>用冷凝热 | 2013-12-18 | PCT 指定<br>期满 | 0 | 5  |
| IN4430DELNP2011A | Catalysed cyclohexane<br>oxidation -催化环己烷氧化                                                                                                                              | 2011-06-10 | 失效           | 0 | 1  |
| IN226685B        | Process for treating an organic<br>solution comprising                                                                                                                   | 2005-07-28 | 有效           | 0 | 1  |





|           |                                                                                                            |            |    |   |   |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----|---|---|
|           | cyclohexanone oxime,<br>cyclohexanone, and an organic<br>solvent -处理包含环己酮肟,<br>环己酮和有机溶剂的有机溶<br>液的方法        |            |    |   |   |
| MX237124B | PROCEDIMIENTO PARA<br>LA PRODUCCION DE<br>OXIMA<br>DECICLOHEXANONA.-生产<br>OXIMA<br>DECICLOHEXANONA 的程<br>序 | 2002-12-03 | 有效 | 0 | 1 |

## 11.7 小结

结合上述情况，对 DSM 公司相关专利分析的主要结论如下：

- 1、DSM 公司累计申请相关发明专利 48 件，有效专利较少，且无审中专利，表明 DSM 公司在相关领域的研发减少。
- 2、DSM 公司专利申请起步较早，近几年相关技术研发和专利申请处于低糜状态。
- 3、DSM 公司在 12 个国家、3 个区域（世界知识产权组织、欧洲专利局、欧亚专利局）进行了专利申请，可见 DSM 公司专利布局较广泛。
- 4、DSM 公司主要涉及的技术分支为环己烷二步法生产环己酮肟，主要申请专利保护的技术内容为环己酮肟制备及其含水介质的处理。





## 第 12 章 重要申请人与委托方专利对比分析

### 12.1 专利概况

本章主要对中国石化石油化工科学研究院、拜耳公司、杜邦公司、巴斯夫公司、SNIASPA 公司和 DSM 公司 6 个重要申请人和委托方的专利进行对比。

截至检索截止日，通过智慧芽数据库检索和筛选，上述申请人在由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域申请专利的法律状态如下图：

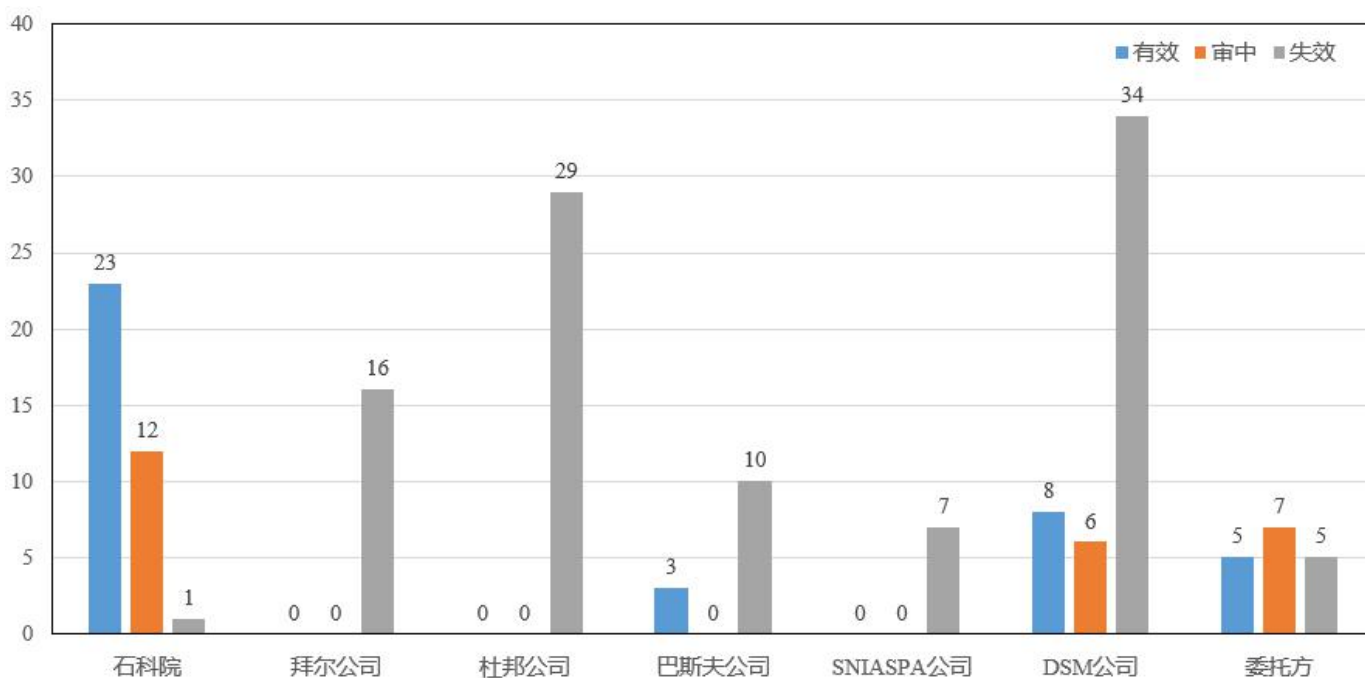


图 12-1 主要申请人专利法律状态

结合图 12-1 分析可知,6 个重要申请人中 DSM 公司的相关专利最多(48 件),其次是石科院 (36 件), 杜邦公司 (29 件), 拜尔公司 (16 件), 巴斯夫公司 (13 件), SNIASPA 公司 (7 件)。委托方目前申请的相关专利数量 (17 件) 相对较少, 专利数量有待进一步增加。





对比有效专利的数量，石科院（23 件）最多，其次是 DSM 公司（8 件）和巴斯夫公司（3 件），拜耳公司、杜邦公司和 SNIASPA 公司没有有效专利；委托方有效专利数量（5 件）相比其他公司不算多，委托方的专利质量有待进一步提高。

对比审中专利的数量，石科院（12 件）最多，其次是 DSM 公司（6 件），拜耳公司、杜邦公司、巴斯夫公司和 SNIASPA 公司没有审中专利；委托方审中专利数量（7 件）仅次于石科院，另外委托方审中专利数量占比最高（41.2%），表明委托方研发热情相对较高。

对比失效专利的数量，DSM 公司（34 件）最多，其次是杜邦公司（29 件）、拜耳公司（16 件）、巴斯夫公司（10 件）、SNIASPA 公司（7 件）和石科院（1 件）；委托方有 5 件失效专利。

综上所述，对委托方而言：

（1）石科院在本领域的技术积累雄厚，有效专利和审中专利较多，表明其在本领域的专利技术以及后续的持续研发能力较强，值得重点关注。委托方可以就石科院的专利技术预测其未来的研发方向，进而进行相应的专利布局 and 规划。

（2）需要关注的是 DSM 公司，该公司虽然失效专利较多，但是其有效专利和审中专利也相对较多，表明其专利技术发展较早，技术积累较为雄厚，专利技术实力较强。

（3）需要关注的是 LG 集团，虽然专利总量不是很多，但有效专利和审中





专利占比很高，表明其专利质量很高，综合技术实力较强。

(4) 巴斯夫公司、杜邦公司和拜尔公司作为本领域的龙头企业，其技术发展较早，其专利绝大部分处于失效状态，且近期几乎没有专利申请，委托方可以就巴斯夫公司、杜邦公司和拜尔公司早期的专利进行分析，推测其技术瓶颈，指导自身进行进一步的研发。

(5) SNISPA 公司专利申请量较少，且全部处于失效状态，专利技术实力相对较弱。

## 12.2 申请趋势

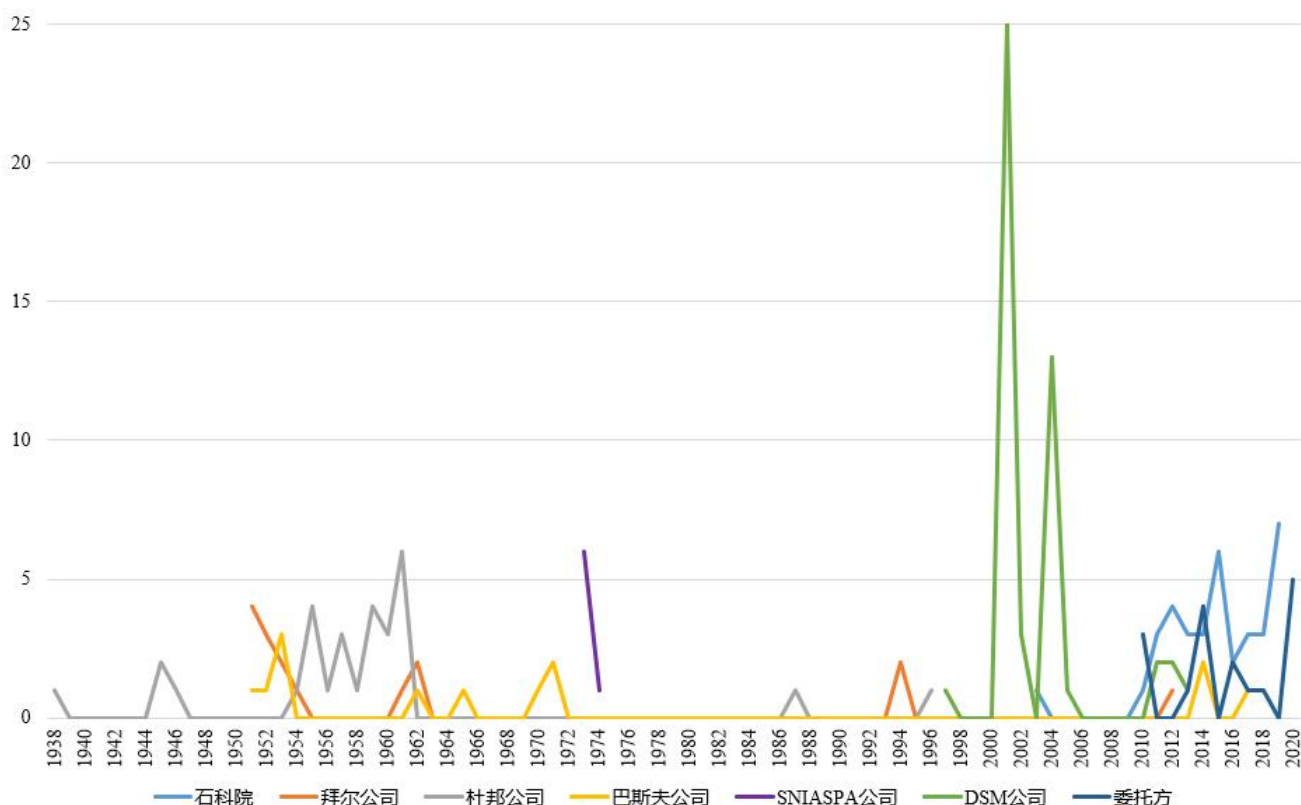


图 12-2 主要申请人专利申请趋势

结合图 12-2 分析可知，杜邦公司的专利申请集中在 19 世纪 60 年代之前；





拜尔公司在 1950 年至 2012 年陆续有专利申请；巴斯夫公司在 1951 年至 2018 年陆续有专利申请，专利申请呈波动性发展趋势；SNIASPA 公司的专利申请量较少，且集中在 1973 年和 1974 年；DSM 公司的专利申请始于 1997 年，专利申请量集中在 2001 年至 2005 年，其余年份专利申请量较少；石科院开始申请相关专利的时间较晚，年专利申请趋势总体呈上升的趋势。委托方开始申请相关专利的时间与石科院相当，年专利申请量呈波动性发展趋势。

综上所述，以专利申请趋势来看，近二十年来，由环己烷联产己二酸和环己酮肟领域委托方关注的竞争对手中，前十年 DSM 公司占据明显优势，后十年，石科院占据明显优势且推测其年专利申请量有上升的趋势，巴斯夫公司和拜尔公司活跃度大大降低，杜邦公司和 SNISPA 公司几乎没有专利申请；近十年石科院的专利技术稍微占据优势，委托方与其存在一定差距但是差距不明显，建议委托方可以加强与石科院合作交流，保持自身技术研发先进性。



## 12.3 申请区域

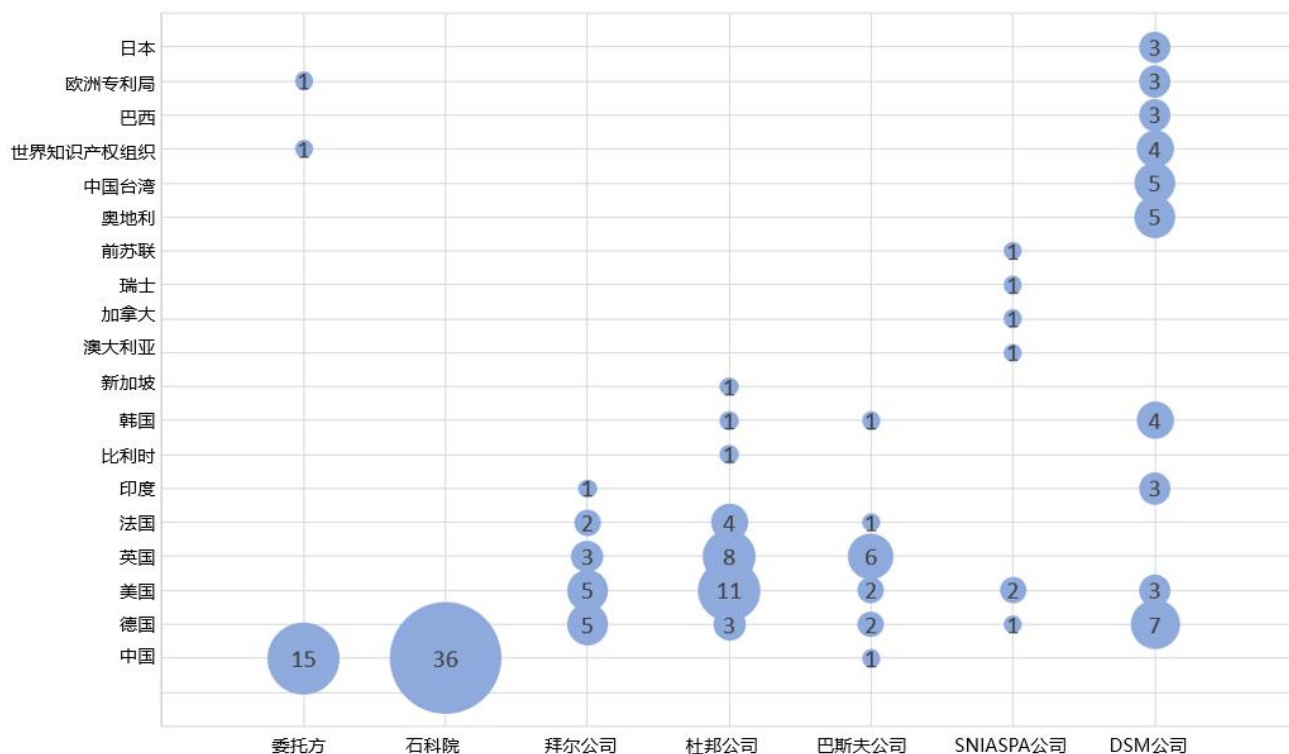


图 12-3 主要申请人专利申请区域

结合图 12-3 分析可知，由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域主要申请人的专利主要是在中国、美国、德国和英国等国家申请。

具体而言，在中国，石科院和委托方具有明显优势；在美国，杜邦公司优势明显，拜尔公司也积累了一定量的专利；在德国，DSM 公司和拜尔公司实力相当；在英国，杜邦公司和巴斯夫公司实力相当且专利总量占据绝大多数。如在其它地区，可关注 DSM 公司，该公司专利分布涉及的区域较广且有一定数量专利通过世界知识产权组织申请。

进一步分析可知，委托方的专利主要在中国区域，且分别有一件专利过欧洲



专利局和世界知识产权组织申请，表明委托方有意在全球进行专利布局，建议委托方根据自身的发展定位和市场开拓计划在国外进行适当的专利布局以增强自身专利优势。

## 12.4 技术功效矩阵分析

对比重要申请人与委托方的专利，综合考虑技术相关性、被引次数、同族数量、重要法律事件发生情况等分别筛选出重要申请人与委托方重要专利后，得到以下技术功效矩阵图：

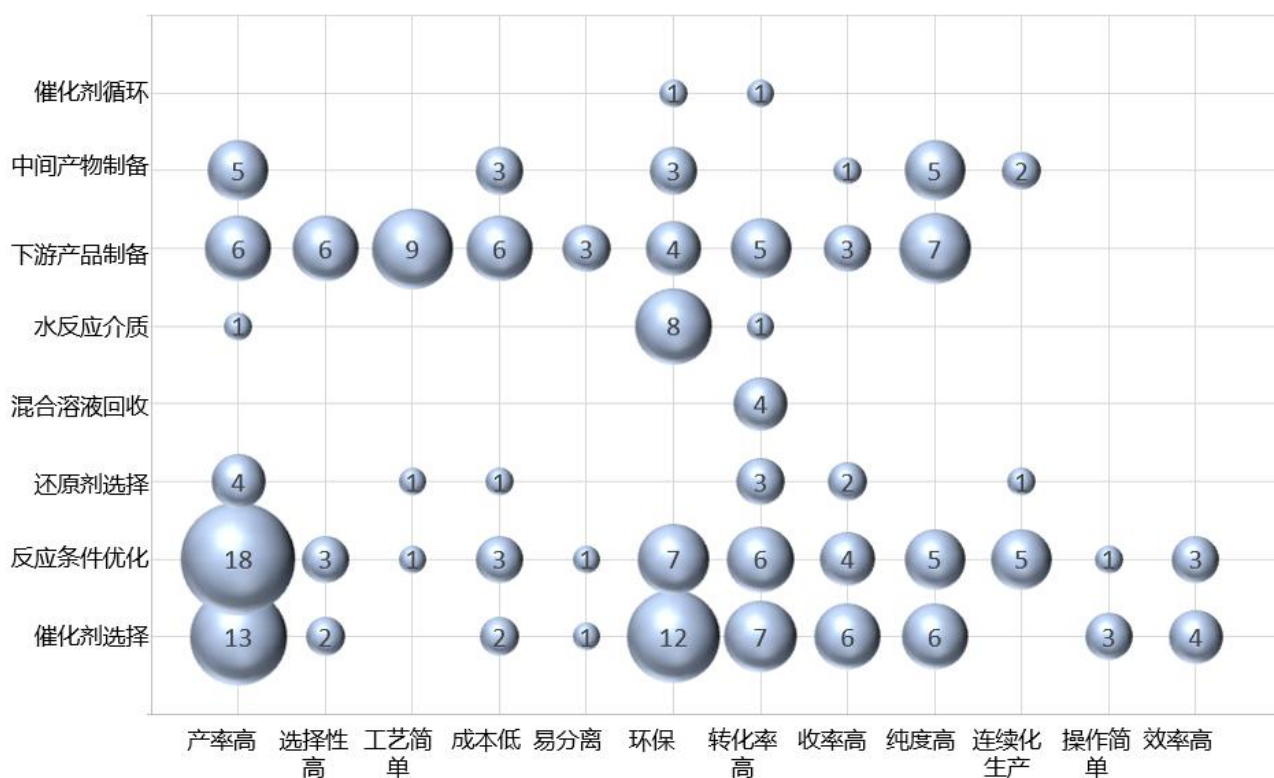


图 12-4 重要申请人技术功效矩阵



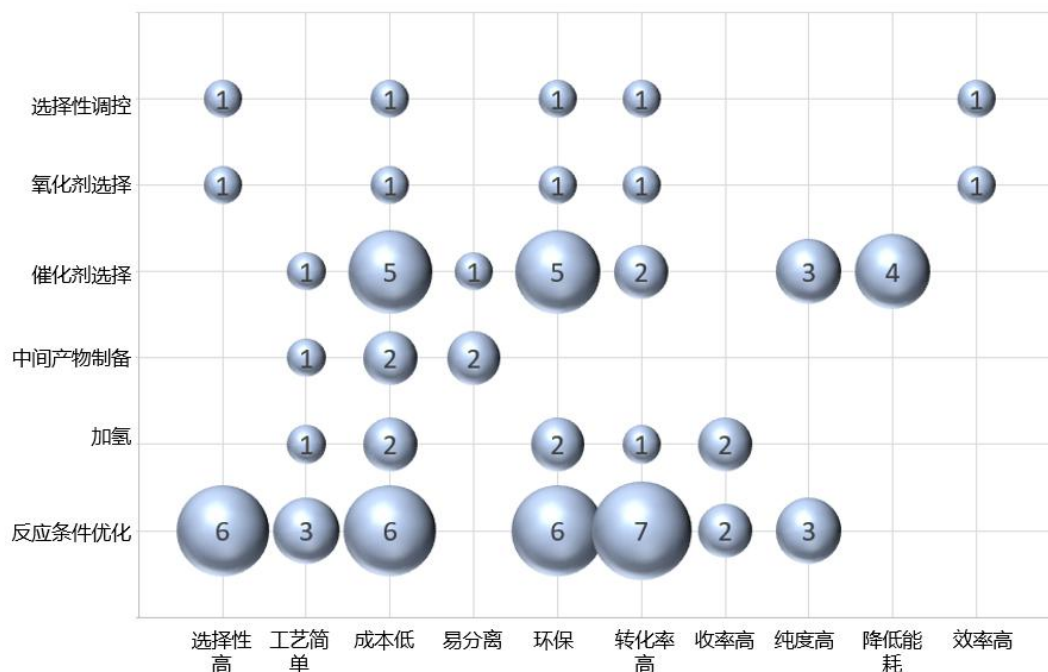


图 12-5 委托方技术功效矩阵

结合图 12-4 分析可知，重要申请人技术手段分别为催化剂选择、反应条件优化、还原剂选择、混合溶液回收、水反应介质、下游产品制备、中间产物制备和催化剂循环。

重要申请人在由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的技术热点是通过反应条件优化和催化剂选择提高产率。

重要申请人未涉及或者较少涉及的技术方向包括：

- (1) 通过混合溶液回收等技术的改进提高产率；
- (2) 通过中间产物制备、水反应介质、还原剂选择等技术的改进提高选择性；
- (3) 通过催化剂循环、中间产物制备、水反应介质、混合溶液回收和催化





剂选择等技术的改进简化工艺；

(4) 通过催化剂循环、水反应介质、混合溶液回收等技术的改进降低成本；

(5) 通过催化剂循环、中间产物制备、水反应介质、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进使分离简单；

(6) 通过混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进实现环保目的；

(7) 通过中间产物制备等技术的改进提高转化率；

(8) 通过水反应介质和混合溶液回收等技术的改进提高收率；

(9) 通过水反应介质、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进提高纯度；

(10) 通过催化剂循环、水反应介质、混合溶液回收等技术的改进实现连续化生产；

(11) 通过催化剂循环、中间产物制备、水反应介质、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进使操作简单；

(12) 通过催化剂循环、中间产物制备、水反应介质、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进提高效率。

结合图 12-5 分析可知，委托方技术手段分别为反应条件优化、加氢、中间产物制备、催化剂选择、氧化剂选择、选择性调控。

委托方在由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的技术热点是通过反应条件优化提高选择性、降低成本以及提高转化率。

委托方未涉及或者较少涉及的技术方向主要包括：

(1) 通过催化剂选择、中间产物制备和加氢等技术的改进提高选择性；





(2) 通过选择性调控、氧化剂选择等技术的改进使工艺简单；

(3) 通过选择性调控、氧化剂选择和反应条件优化等技术的改进达到易分离的目的；

(4) 通过中间产物制备等技术的改进达到环保的目的；

(5) 通过中间产物制备等技术的改进提高转化率；

(6) 通过选择性调控、氧化剂选择和中间产物制备等技术的改进提高收率；

(7) 通过选择性调控、氧化剂选择、中间产物制备和加氢等技术的改进提高纯度；

(8) 通过选择性调控、氧化剂选择、中间产物制备、加氢和反应条件优化等技术的改进降低能耗。

对比重要申请人与委托方的技术热点不同，建议委托方可在以下几个方向进行专利布局：

(1) 通过中间产物制备、加氢、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进提高选择性；

(2) 通过混合溶液回收、还原剂选择和中间产物制备等技术的改进达到环保的目的；

(3) 通过中间产物制备等技术的改进提高转化率；

(4) 通过水反应介质、混合溶液回收、选择性调控、氧化剂选择等技术的改进提高收率；

(5) 通过混合溶液回收、还原剂选择、氧化剂选择和加氢等技术的改进提





高纯度。

## 12.5 小结

结合上述情况，对委托方与其他重要申请人专利对比分析的主要结论如下：

1、委托方专利申请量相对较少，审中专利数量占比最高（41.2%），表明委托方研发热情相对较高。

2、近十年石科院的专利技术稍微占据优势，委托方与其存在一定差距但是差距不明显，建议委托方可以加强与石科院合作交流，保持自身技术研发先进性。

3、委托方的专利主要在中国区域，且分别有一件专利过欧洲专利局和世界知识产权组织申请，表明委托方有意在全球进行专利布局，建议委托方根据自身的发展定位和市场开拓计划在国外进一步进行适当的专利布局以增强自身专利优势。

4、对比重要申请人与委托方的技术热点不同，建议委托方可在以下几个方向进行专利布局：

（1）通过中间产物制备、加氢、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进提高选择性；

（2）通过混合溶液回收、还原剂选择和中间产物制备等技术的改进达到环保的目的；

（3）通过中间产物制备等技术的改进提高转化率；

（4）通过水反应介质、混合溶液回收、选择性调控、氧化剂选择等技术的改进提高收率；





(5) 通过混合溶液回收、还原剂选择、氧化剂选择和加氢等技术的改进提高纯度。





## 第 13 章 结论和建议

### 13.1 主要结论

#### 13.1.1 由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域专利总体情况

1、由环己烷联产己二酸和环己酮肟相关专利授权率为 67.1%，专利质量较高。但是失效专利中，因期限届满而失效的专利占比较大，表明大多专利技术为 20 年前技术，相关技术起步较早。而审中专利占比较低，表明近几年相关技术研发热度有所下降。

2、从 1998 年之后，由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术的研发总体处于一个下降的趋势，预测未来一段时间，对于环己烷联产己二酸和环己酮肟技术研究热度会继续下降。

3、由环己烷联产己二酸和环己酮肟专利布局范围广，建议高校结合自身技术优势，以寻求企业合作，来扩大布局范围。

4、在由环己烷联产己二酸和环己酮肟领域，中国申请人占据一定优势，中国申请人中企业申请人相对较多，建议高校积极参与企业的研发过程，进一步加强与企业的产学研合作，多从市场的角度拓宽研发思路，提升研发水平。

#### 13.1.2 重要申请人专利关注方向总结

1、石科院重点关注的技术方向为环己烷二步法生产环己酮肟，近年来主要关注的技术方向包括再生催化剂条件下环己酮肟化工艺的色度报警与联锁方法、催化剂及其制备方法和烃类的催化氧化方法、具有催化氧化作用的催化剂及





其制备方法以及环己烷氧化方法、含杂原子纳米碳材料及其制备方法以及环己烷氧化方法。

2、拜耳公司重点关注的技术方向为环己烷一步法生产己二酸，近年来主要关注的技术方向包括制备己二酸的方法、“取代的 3-苯基丙酸及其用途”。

3、杜邦公司的专利均在 1996 年前申请，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域的专利多于环己烷一步法生产己二酸技术领域的专利，其中，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域专利大多涉及制备环己酮肟的方法。

4、巴斯夫公司的专利大部分在 1972 年前申请，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域的专利多于环己烷一步法生产己二酸技术领域的专利，其中，环己烷二步法生产环己酮肟技术领域专利大多涉及肟的制备和己内酰胺的制备。

5、SNIASPA 公司只在环己烷二步法生产环己酮肟技术方向有所研究。其中，公司重点关注的技术方向为甲酰基链烯酸，其衍生物及其制备。

6、DSM 公司主要涉及的技术分支为环己烷二步法生产环己酮肟，主要申请专利保护的技术内容为环己酮肟制备及其含水介质的处理。

## 13.2 重要技术专利导航建议

### 13.2.1 专利技术热点

委托方在由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的技术热点是通过反应条件优化提高选择性、降低成本以及提高转化率。

重要申请人在由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域的技术热点是通过





反应条件优化和催化剂选择提高产率。

### 13.2.2 专利技术空白点

委托方未涉及或者较少涉及的技术方向主要包括：

- (1) 通过催化剂选择、中间产物制备和加氢等技术的改进提高选择性；
- (2) 通过选择性调控、氧化剂选择等技术的改进使工艺简单；
- (3) 通过选择性调控、氧化剂选择和反应条件优化等技术的改进达到易分离的目的；
- (4) 通过中间产物制备等技术的改进达到环保的目的；
- (5) 通过中间产物制备等技术的改进提高转化率；
- (6) 通过选择性调控、氧化剂选择和中间产物制备等技术的改进提高收率；
- (7) 通过选择性调控、氧化剂选择、中间产物制备和加氢等技术的改进提高纯度；
- (8) 通过选择性调控、氧化剂选择、中间产物制备、加氢和反应条件优化等技术的改进降低能耗。

重要申请人未涉及或者较少涉及的技术方向包括：

- (1) 通过混合溶液回收等技术的改进提高产率；
- (2) 通过中间产物制备、水反应介质、还原剂选择等技术的改进提高选择性；
- (3) 通过催化剂循环、中间产物制备、水反应介质、混合溶液回收和催化剂选择等技术的改进简化工艺；





- (4) 通过催化剂循环、水反应介质、混合溶液回收等技术的改进降低成本；
- (5) 通过催化剂循环、中间产物制备、水反应介质、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进使分离简单；
- (6) 通过混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进实现环保目的；
- (7) 通过中间产物制备等技术的改进提高转化率；
- (8) 通过水反应介质和混合溶液回收等技术的改进提高收率；
- (9) 通过水反应介质、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进提高纯度；
- (10) 通过催化剂循环、水反应介质、混合溶液回收等技术的改进实现连续化生产；
- (11) 通过催化剂循环、中间产物制备、水反应介质、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进使操作简单；
- (12) 通过催化剂循环、中间产物制备、水反应介质、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进提高效率。

### 13.3 高价值专利组合布局建议

基于上述专利信息，对委托方由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术领域专利布局有以下建议：

#### 1、总体规划，分级管理

首先，建议根据项目实际情况，确定项目三年专利规划，明确专利规划的投入，确立包括专利规模在内的专利规划总体目标，并根据总体目标确定项目期内





专利进度规划。

根据总体目标，对预申请的专利采用内部分级管理，如按照重要程度不同可分为重要专利、一般专利和其它专利三个级别，对不同级别的专利采用不同的申请管理策略。通常重要专利和其它专利比较容易甄别，占比都较小，除此之外均为一般专利，一般专利可能占比较多。需要注意的是，此内部分级管理制度更多的是根据研发情况粗分，但具体实践中一般专利也可能在专利转化过程中发挥出比重要专利更关键的作用，因此也不能忽视。

## 2、以点带面，组合式布局

### (1) 围绕目标技术效果采用多种技术手段进行改进

从目标技术效果反推，可考虑多种技术手段相结合。对具体的技术分支，可参考其中的技术空白点作为入手点，结合研发内容进行组合式布局。

如为了实现连续化生产，考虑改进催化剂循环和混合溶液回收技术等；

如为了提高纯度，可考虑改进氧化剂和加氢技术等。

### (2) 针对某一技术点拓宽使用的不同场景挖掘不同的技术效果

如催化剂循环，可以将其应用到硝基环己烷等中间产物的制备、己二酸和环己酮肟最终产品的制备过程等的应用场景中，针对不同场景的特性进行挖掘不同的技术效果，例如将催化剂循环技术应用到制备最终产品己二酸的特定场景中，可以通过结合混合溶液回收技术的改进，可能实现提高产率、降低成本等技术效





果。

### (3) 对同一核心技术方案根据不同客体多角度保护

具体如还原剂的具体组成和具体制备方法，可分别结合技术点申请专利。

通过上述方式可能产生一系列有技术关联的专利，从而实现组合式布局，对技术方案进行全方位的保护。

### 3、结合专利信息，多点布局

按照委托方与重要申请人在由环己烷联产己二酸和环己酮肟相关专利分析，委托方及重要申请人均未涉及技术方向包括：

(1) 通过中间产物制备、加氢、混合溶液回收和还原剂选择等技术的改进提高选择性；

(2) 通过混合溶液回收、还原剂选择和中间产物制备等技术的改进达到环保的目的；

(3) 通过中间产物制备等技术的改进提高转化率；

(4) 通过水反应介质、混合溶液回收、选择性调控、氧化剂选择等技术的改进提高收率；

(5) 通过混合溶液回收、还原剂选择、氧化剂选择和加氢等技术的改进提高纯度。

### 4、专利申请类型和区域





对于申请区域，结合专利规划以及本项目的实际情况，建议先在中国申请相关专利，如后续有专利转化可能和产品市场开拓需求，再选择以 **PCT** 途径进入其他国家。

我国专利申请的类型一般包括发明、实用新型和外观，结合由环己烷联产己二酸和环己酮肟技术的全球专利情况，建议委托方优先申请发明专利，对于后续有专利转化可能性的设备改进型专利可以考虑同日申请发明和实用新型专利。

## 5、辅助竞争策略

由于专利具有地域性，对于重要申请人或发明人未进入目标国或未在目标国获得授权的技术发展过程中的新技术新专利也可重点关注，并尽早在目标国内布局相关专利，从而抢占技术高地。

对于重要申请人或发明人仍在审查中的重要专利可以考虑通过提公众意见的方式进行阻击，加大其授权难度。





## 第 14 章 附件

- 1、附件一-环己烷一步法生产己二酸技术重要专利集
- 2、附件二-环己烷二步法生产环己酮肟技术重要专利集
- 3、附件三-中国石化石油化工科学研究院重要专利集
- 4、附件四-拜耳公司重要专利集
- 5、附件五-杜邦公司重要专利集
- 6、附件六-巴斯夫公司重要专利集
- 7、附件七-SNIASPA 公司重要专利集
- 8、附件八-DSM 公司重要专利集

