

引用格式: 崔寅鑫, 喻秉俊, 马晶芬, 等. 可循环利用的聚丙烯热成型技术专利分析及综述[J]. 中国材料进展, 2024, 43(11): 1016-1021.

CUI Y X, YU B J, MA J F, *et al.* Patents Analysis and Summary of Recyclable Polypropylene Thermoforming Technology[J]. Materials China, 2024, 43(11): 1016-1021.

# 可循环利用的聚丙烯热成型技术专利分析及综述

崔寅鑫<sup>1</sup>, 喻秉俊<sup>2</sup>, 马晶芬<sup>2</sup>, 朱春龙<sup>2</sup>, 王耀华<sup>2</sup>, 汪家宝<sup>1</sup>

(1. 聚烯堂(南京)供应链有限公司, 江苏 南京 210000)

(2. 东华能源(宁波)新材料有限公司, 浙江 宁波 315800)

**摘要:**近年来,从“限塑令”到“禁塑令”的升级,尤其是塑料包装造成的白色污染问题成为大众关注的焦点,能够进行回收利用的聚丙烯是目前成本效益最高的环境友好型树脂之一,尤其是热成型专用聚丙烯广泛应用于药品包装、食品包装等领域。随着热成型技术的发展,热成型聚丙烯在家用冰箱内衬、汽车结构件、化工容器等大型制品中的应用也日益增多。通过对国内外聚丙烯在热成型技术领域的相关专利申请进行检索、筛选和梳理,从技术方向、区域分布、专利申请趋势、专利主要申请人、核心专利和技术演进路线等多方面,综述了近 50 年来技术人员对聚丙烯热成型技术改进研究等方面所采用的技术手段;分别分析了原料聚合、聚合后填充改性等 5 种技术方向的演进路线,总结了聚丙烯材料在热成型领域的应用发展进程,以期为该领域的技术人员提供参考和研究方向。

**关键词:**聚丙烯;热成型;透明性;改性;专利分析

**中图分类号:** TQ325.1<sup>+</sup>4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)11-1016-06

## Patents Analysis and Summary of Recyclable Polypropylene Thermoforming Technology

CUI Yinxin<sup>1</sup>, YU Bingjun<sup>2</sup>, MA Jingfen<sup>2</sup>, ZHU Chunlong<sup>2</sup>,  
WANG Yaohua<sup>2</sup>, WANG Jiabao<sup>1</sup>

(1. E-juxitang (Nanjing) Supply Chain Co., Ltd., Nanjing 210000, China)

(2. Oriental Energy (Ningbo) New Materials Co., Ltd., Ningbo 315800, China)

**Abstract:** In recent years, the policy upgrading from “plastic restriction order” to “plastic prohibition order”, especially the white pollution caused by plastic packaging, has become a focus of public attention. Polypropylene can be recycled, it is one of the most cost-effective environment-friendly resins at present. In particular, special polypropylene for thermoforming is widely used in microwave appliances, food packaging and other fields. With the development of thermoforming technology, the application of polypropylene thermoforming technology in household refrigerator lining, automobile parts, chemical containers and other large products is also increasing. This article analyzes and introduces the patent applications of polypropylene in the field of thermoforming technology in the past 50 years. The patents are searched, screened and sorted in the worldwide patent database from the technical direction, applicant regional distribution, patent application trends, main patent applicants, core patents and technology evolution routes. It summarizes the technical means used by technicians in recent decades for the application improvement of polypropylene materials in thermoforming technology. It also explores evolution routes of 5 kinds of patented technologies, such as the polymerization of raw materials, filling modification after polymerization, *etc.* In a word, this article summarizes the application development process of polypropylene materials in the field of thermoforming and may provide reference value and research direction for technicians in this field.

**Key words:** polypropylene; thermoforming; transparency; modification; patent analysis

收稿日期: 2022-10-25 修回日期: 2023-03-09

第一作者: 崔寅鑫, 女, 1987 年生, 中级工程师,

Email: 279393451@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202210027

## 1 前言

2023 年 5 月 10 日,国家商务部和发改委联合印发了《商务领域经营者使用、报告一次性塑料制品管理办法》,

要求商品零售、电子商务、餐饮、住宿、展览等 5 类经营者应当遵守国家有关禁止、限制使用不可降解塑料袋等一次性塑料制品的规定。从“限塑令”到“禁塑令”的升级,尤其是塑料包装造成的白色污染问题成为大众关注的焦点。在所有塑料材料中,能够进行回收利用的聚丙烯是目前成本效益最高的环境友好型树脂之一,常应用于微波食品用具和家用冰箱的内衬、医药包装等包装领域<sup>[1,2]</sup>。

热成型加工通过加热片材使其软化后采用压力(真空或正压)作用于模具表面,后冷却定型,切边后即可获得薄壳状敞口制品<sup>[3]</sup>。目前热成型的原料有聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯和聚丙烯。但聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯耐热性差,不可用于热灌装的容器;而聚丙烯无毒、质轻、价廉,具有较高的热变形温度,可用于制作一次性饮水杯、餐具等。因此,从环境保护、耐热刚性等方面出发,聚丙烯相比聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯具有更大的优势<sup>[3]</sup>。

然而,聚丙烯分子链的规整度很高,抗冲击性能较差,生产和运输过程中易开裂破损。另外,聚丙烯易成核并形成较大尺寸的球形晶体<sup>[4]</sup>,因此,聚丙烯的透明度仅相当于聚对苯二甲酸乙二酯的 47%,仍需要采取各种方法改进其透明性。除此之外,聚丙烯的热成型加工存在一些难题,一方面是热成型温度窗口范围窄,即熔点与软化点很接近,熔程较短<sup>[5]</sup>,难以拉伸成型,而且板材在被加热时常流挂而变形,导致制品的厚度不均匀;另一方面,聚丙烯的分子链为线型结构,在发泡温度下熔体粘度急剧下降,从而导致泡孔塌陷、破裂等问题<sup>[6-8]</sup>,限制了其在发泡制品领域的应用。

为了解决上述问题,研究人员研究主要集中在聚丙烯的透明度、耐冲击性、热成型加工性、发泡性等方面。本文综述了近 50 年来聚丙烯在热成型领域的技术专利的应用发展进程,通过对国内外相关专利申请进行检索,分别综述了原料聚合、聚合后填充改性、聚合后混合改性、聚合后化学改性、设备与工艺改进等 5 个方面的技术演进路线,以期为聚丙烯在热成型技术领域的开发应用提供参考。

## 2 专利申请情况分析

### 2.1 热成型专利技术方向分布

本文以国内外涉及聚丙烯热成型的配方、工艺和设备的专利文献为切入点,通过在中外专利数据库中进行检索筛选(1975 年~2021 年),得到 1005 篇相关专利文献,对其进行技术主题的分解。主要技术方向包括原料聚合、聚合后填充改性、聚合后共混改性、聚合后化学改性、设备与工艺改进等,这 5 种技术方向的专利申请数量如图 1 所示。

由图 1 可知,化学改性占比 38%,共混改性占比 28%,专利技术主要集中在聚合后改性的技术分支。关于聚丙烯热成型的专利文献中,中国总共 39 件;而日本有 257 件,且在其中 3 个技术方向的专利申请数量占比均达 20%~40%,表现出较强的研发实力。

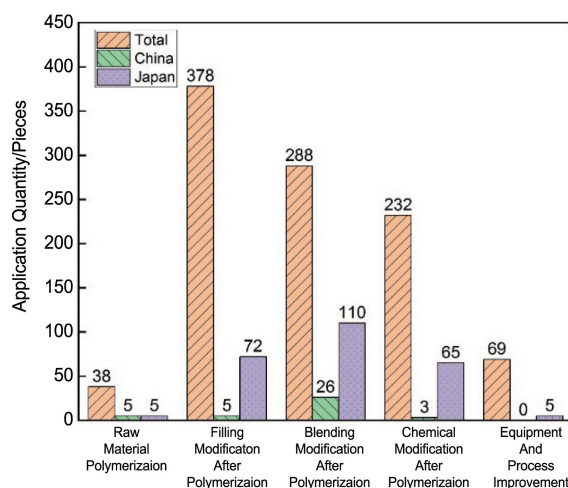


图 1 聚丙烯热成型领域典型技术方向的专利申请数量

Fig. 1 Number of patent applications for typical technical directions in the polypropylene thermoforming field

### 2.2 热成型专利申请数量变化趋势

图 2 为全球聚丙烯热成型相关专利的申请数量变化趋势,由此可知,聚丙烯热成型技术专利起源于 20 世纪 70 年代,1993 年和 1999 年达到了顶峰。之后增长量逐渐平缓,偶有波动,说明该材料及技术发展日益稳定,2016 年又出现增长的小高峰,说明对此材料技术的关注有回暖趋势。

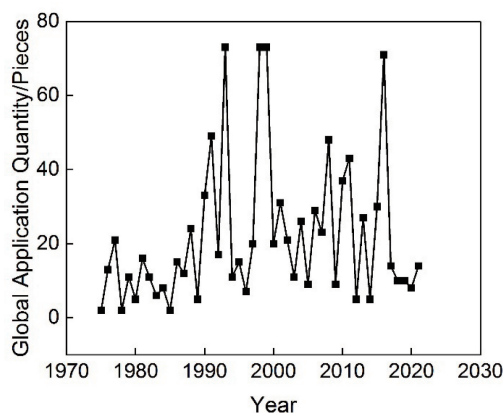


图 2 聚丙烯热成型专利申请数量变化趋势

Fig. 2 Trend in the number of patent applications in the polypropylene thermoforming field

### 2.3 热成型专利申请单位地域分布

2021 年度热成型专利申请单位地域分布见图 3,

2021 年日本在该技术领域的申请数量占比位居世界第一, 其次是美国、意大利、中国、荷兰等国家。日本提供的专利技术总量占据较大比重, 提供了较多的技术参考。

## 2.4 热成型专利申请人分布

对相关专利文献的主要申请人及其技术方向分布进行深入分析梳理, 得到图 4。热成型专利申请主要集中在包装、化工等领域的企业, 重点申请人有日本的三井化学、日本聚丙烯、钟渊化学和美国的陶氏化学等。专利技术申请主要集中在聚合后改性, 尤其是共混改性, 其他如原料聚合、设备与工艺改进等方面专利申请数量较少。相对其他申请人, 三井化学、日本聚丙烯等在热成型领域的研究发展都较为全面, 申请的专利在原料聚合、聚合后改性等方面都有涉及。

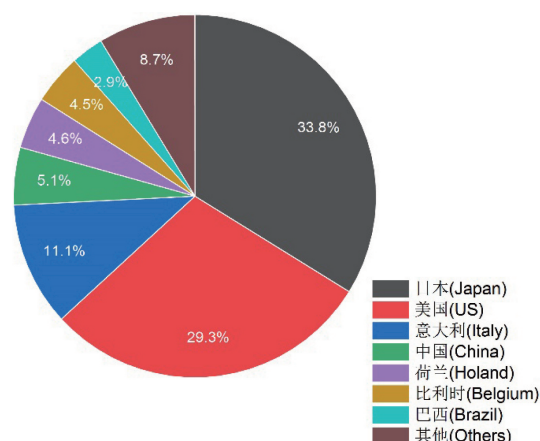


图 3 2021 年度聚丙烯热成型的专利申请单位地域分布

Fig. 3 Geographical distribution of polypropylene thermoforming patent applicant in 2021

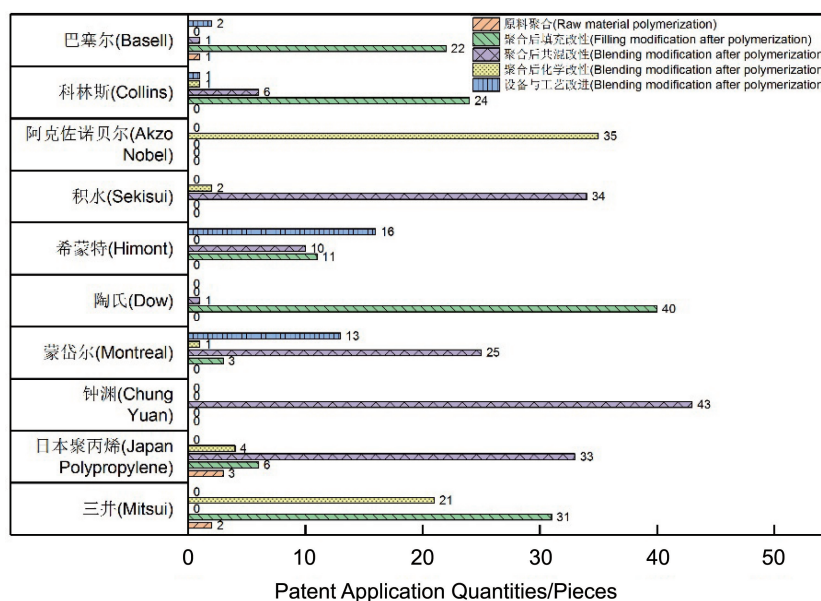


图 4 聚丙烯热成型专利主要申请人和技术方向分布

Fig. 4 Technical direction distribution in the major polypropylene thermoforming patent applicants

## 3 核心专利分析

表 1 列出了引用次数排前十的核心专利。从技术内容来看, 被引证次数最多的专利 US5116881A 是美国 James River of Virginia 公司于 1990 年申请的, 该专利涉及聚丙烯泡沫板及其制造方法, 解决了低熔体强度的聚丙烯无法制备生产出均匀泡孔结构的技术问题, 因此在全球范围内受到了广泛关注。此外, 在这 10 篇核心专利中, 化学改性类的有 6 篇, 共混改性类的有 2 篇, 原料聚合类的有 2 篇, 围绕如何优化改善聚丙烯配方及工艺, 尤其是聚合后化学改性(发泡)制品的专利受到了

广泛关注。例如, James River of Virginia 公司于 1992 年申请的专利 US5149579A, 通过挤出成核剂、物理发泡剂和聚丙烯的混合物制备泡沫板; 积水化成工业株式会社于 1994 年申请的专利 US5286428A 和陶氏化学于 2001 年申请的专利 US6251319B1, 都是通过化学改性发泡混合树脂从环模挤出泡沫管再切割成发泡片来生产片材; 而采用发泡工艺热成型的产品从最初简单的泡沫板发展到复杂的泡沫管切割成的片材, 配方也逐步优化, 该技术的应用深度逐步呈现成熟化和多样化。这些核心专利都为该领域未来的发展奠定了基础和提供了思路方向。

表 1 聚丙烯热成型技术核心专利  
Table 1 Core patents of polypropylene thermoforming technology

No.	Patents No.	Filing date	Applicant	Number of citations	Number of congeners	Countries and regions involved
1	US5116881A	1992-05-26	James River of Virginia	189	14	WO, AT, JP, DE, ES, KR, CA, EP
2	US5180751A	1999-09-28	James River of Virginia	132	14	TW, US, WO, AT, JP, DE, ES, KR, CA, EP
3	US5310584A	1999-02-16	Amoco	131	8	CN, MX, CA, EP, AT, WO, US
4	US6251319B1	2001-06-26	Dow Chemical	85	28	TW, CN, CA, US, WO, AT, TR, JP, AU, ES, EP, NO, KR, RU, IL, DE
5	US5149579A	1992-09-22	James River of Virginia	71	14	TW, US, WO, AT, JP, DE, ES, KR, CA, EP
6	US5986009A	1999-11-16	Dow Chemical Company	66	5	US, EP, WO, JP
7	WO1991013933A1	1991-09-19	JAMES RIVER	57	14	TW, US, WO, AT, JP, DE, ES, KR, CA, EP
8	US6403708B2	2002-06-11	Primar Polymer	56	3	US, JP, EP
9	WO1999061520A1	1999-12-02	Dow Chemical, TUSIM MARTIN H, CORNELL MARTIN C, SUH KYUNG W, CHRISTENSON CHRISTOPHER P, PARK CHUNG P	52	28	TW, CN, CA, US, WO, AT, TR, JP, AU, ES, EP, NO, KR, RU, IL, DE
10	US5286428A	1994-02-15	Shuishui Chemical Products Industry	49	2	US, JP

注：AT-奥地利；AU-澳大利亚；CA-加拿大；CN-中国；DE-德国；EP-欧专局；ES-西班牙；GB-英国；IL-以色列；JP-日本；KR-韩国；TW-台湾；MX-墨西哥；NO-挪威；NZ-新西兰；RU-俄罗斯；TR-；US-美国；WO-国际局。

4 技术演进路线

通过对聚丙烯热成型领域不同时期的专利文献等资料进行梳理，针对热成型技术的 5 个技术方向，分析得到图 5 所示的以时间为轴线的技术演进路线。

4.1 原料聚合

原料聚合改性方面，研究人员通过引入  $\alpha$  烯烃单体、过氧化物、成核剂及茂金属催化等技术来解决透明性、刚韧平衡性等方面问题，具体的专利技术还涉及气相聚合、溶液聚合、环管聚合等多种不同聚合方式的应用。

1992 年申请的俄罗斯专利 RU2081132C1 通过两阶段的气相聚合形成不同分子量的结晶聚丙烯，改进了聚丙烯的熔体强度和力学性能。1996 年申请的美国专利 US20010025090A1 通过多级聚合的方式来增加不同分子量的链段，以改善聚丙烯的刚韧平衡性。2003 年申请的日本专利 JP4389072B2 通过引入一定含量的乙烯或  $\alpha$  烯烃的结构单元与丙烯聚合来提高热成型片材的刚性和耐热性以及改善热成型性。

4.2 聚合后填充改性

从填充改性配方上来看，主要通过向聚丙烯添加不

同的物质，如无机填料、成核剂、过氧化物、其他树脂等方式来改善制品的流挂性、透明性和加工性等。

1978 年出光石油化学株式会社申请的日本专利 JP1983046141B2 披露了一种结晶聚丙烯与乙烯-乙酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物等的混合物配方成分，在保持聚丙烯优异的透明性和刚性的同时显著改善了其耐低温冲击性和热成型性，提高制品的生产效率。1982 年三井化学株式会社申请的日本专利 JP1990269128A 公开了一种通过将无机填料和马来酸酐改性的聚丙烯混合而获得的组合物，并通过在热成型工艺中用加热片材并施加气压的方式来改善流挂性。2006 年的韩国专利 KR100717639B1 提出在聚丙烯内引入  $\beta$  成核剂，使其具有优异的熔体强度和热成型性能。

4.3 聚合后共混改性

共混改性是将聚丙烯与其他添加组分在熔融加工温度和强剪切力作用下混合得到均匀的熔体后再冷却造粒，具有工艺简单、成本低等优势。

新日本理化株式会社于 1978 年申请的专利 JP1980012460B2 首次公开提出向聚丙烯中添加山梨糖醇类透明剂来提高热成型制品的透明度、光滑度和亮度。



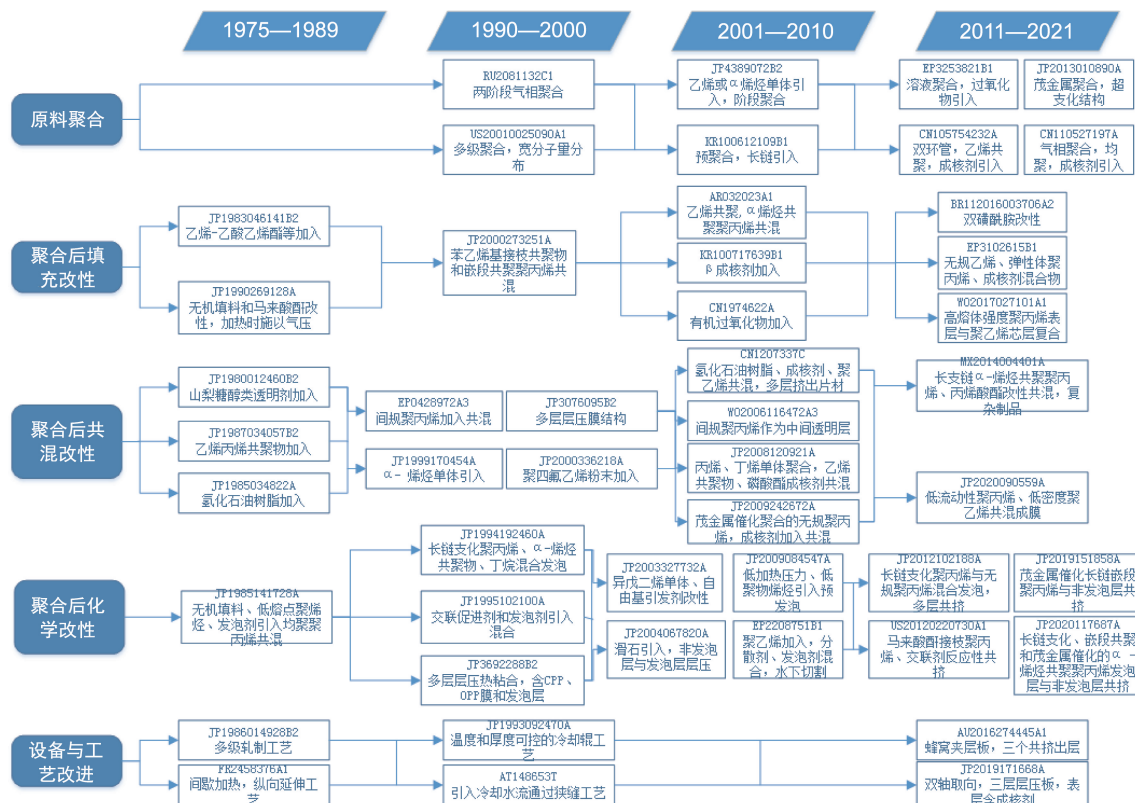


图5 聚丙烯热成型技术演进路线

Fig. 5 Evolution route of polypropylene thermoforming technology

住友电木株式会社于 1999 年公开的专利 JP1999170454A 显示,在聚丙烯基片材中间层添加聚乙烯与  $\alpha$ -烯烃共聚物可改善热成型性。2000 年以后公开的专利普遍都以之前的专利为基础,添加以成核剂、聚乙烯、氢化石油树脂、间规聚丙烯、接枝聚丙烯中的一种或几种与聚丙烯共混改性,挤出单片片材或多层片材来改善制品性能。

#### 4.4 聚合后化学改性

化学改性主要是指通过发泡技术来制备高熔体强度聚丙烯。具体方法主要分为物理法和化学法两种<sup>[9-11]</sup>,物理法是将普通聚丙烯与非结晶或低结晶的树脂、发泡剂、弹性体、无机填料共混,其中发泡剂可用氯氟烃、烷烃、超临界二氧化碳等<sup>[12]</sup>;而化学法包括接枝改性和交联改性。接枝改性是在聚合时加入共聚单体或者反应挤出后熔融引发接枝形成接枝侧链,交联改性是通过不同交联方法引入化学交联点,增强分子链间的缠结程度来提高聚丙烯的熔体强度<sup>[13, 14]</sup>。

积水化成工业株式会社的专利 JP1985141728A 于 1985 年公开了一种加入无机填料的均聚聚丙烯发泡组合物配方。而 1994 年此公司再次公开一种长链支化聚丙烯、丁烷混合发泡的组合物配方专利 JP1994192460A,可制备兼具低刚性和低开孔率的泡沫层。随后,继续于 1995 年公开专利 JP1995102100A,它公布了一种向聚丙烯

树脂中引入热分解型发泡剂和交联剂形成发泡片材的方法。钟渊化学工业株式会社于 2009 年公开的专利 JP2009084547A 和 EP2208751B1 都提供了一种聚丙烯基树脂预发泡颗粒,通过引入低聚物聚烯烃、发泡剂、水、分散剂等,在低压力容器下加热至预定温度制备。而日本聚丙烯株式会社于 2019 年公开的专利 JP2019151858A 和 JP2020117687A,都类似地通过茂金属催化长链嵌段聚丙烯所制备的发泡层与非发泡层共挤来获得发泡产品。

#### 4.5 设备与工艺改进

设备与工艺的改进包括对聚丙烯热成型条件的改进(如对温度、压力、冷却介质的调节)、增加功能性装置以及成型工艺的开发(如多层挤出)等方面。

昭和电工株式会社于 1979 年申请的专利 JP1986014928B2 提出在特定温度下对具有特定滚动因子的原始聚丙烯片材进行多级轧制,从而解决了片材的取向问题。三菱树脂株式会社于 1993 年申请的专利 JP1993092470A 公开了一种温度和厚度可控的冷却轧制工艺方法。出光石油化学株式会社于 1997 年申请的专利 AT148653T 公开了一种将挤出的聚丙烯薄膜引入冷却水流过的狭缝中且使薄膜在一定的温度和压力下通过夹辊的生产工艺方法。四川大学于 2016 年申请的专利 CN105383029A 公开了一种在常规的热成型挤出设备上增

加力组装单元的结构, 通过形成不同取向的串晶结构来提升聚丙烯的拉伸强度。华南理工大学于 2016 年申请的专利 CN205836044U 公开了在常规的热成型挤出设备上将紫外光发生器设置于挤出机机头与牵引装置之间, 用于接枝制备高熔体强度聚丙烯; 2019 年又申请了专利 CN110216958A, 公开了一种多层熔体热成型装置, 即通过间歇发泡的方式——两种熔体在共挤机头内复合, 经层倍增器后实现多层叠加即发泡层聚丙烯和实体层聚烯烃/低密度聚乙烯交替叠合的发泡片材。

## 5 结 语

本文对近 50 年来聚丙烯热成型专利技术进行梳理, 从全球相关专利技术方向和区域分布、专利申请趋势、专利主要申请人的技术方向分布、核心专利和技术演进路线等多方面进行了详细的统计分析, 得出结论如下。

(1) 在聚丙烯热成型领域技术发展较为成熟的国家主要有日本、美国、意大利、德国等发达国家, 专利申请人多集中于有较强科研实力的企业, 说明都以实际商业化应用为主, 并且以丙烯聚合后各种改性技术为主要申请方向, 核心专利也集中于此。

(2) 通过聚合技术改进、聚合后改性、设备和工艺改进等各种手段来改善聚丙烯的各方面性能, 使该材料能更好地在工业包装、食品包装、药品包装等行业实现商业化应用。

(3) 在各个技术方向中, 涉及丙烯聚合后改性的专利申请量最大, 尤其是丙烯聚合后化学改性(发泡类)方向成为该领域技术人员的关注热点。如何提高聚丙烯的熔体强度也将依旧是该领域的主要技术改进方向, 目前有 3 种途径: 提高分子量、拓宽分子量分布和引入长链支化结构。

## 参考文献 References

- [1] 张宝忠, 王辉. 合成树脂及塑料[J], 2019, 36(4): 41-44.  
ZHANG B Z, WANG H. Synthetic Resin and Plastic[J], 2019, 36(4): 41-44.
- [2] 江娴, 周祚东. 云南化工[J], 2020, 47(7): 107-109.  
JIANG X, ZHOU Z D. Yunnan Chemical Industry[J], 2020, 47(7): 107-109.
- [3] 刘春阳, 每评. 工程塑料应用[J], 2018, 46(11): 138-142.  
LIU C Y, MEI P. Application of Engineering Plastics[J], 2018, 46(11): 138-142.
- [4] 张广明, 苑东兴, 李晓庆, 等. 齐鲁石油化工[J], 2006, 34(4): 401-403.  
ZHANG G M, YUAN D X, LI X Q, *et al.* Qilu Petrochemical[J], 2006, 34(4): 401-403.
- [5] WANG Y R, NI Q L, LIU Z H, *et al.* Journal of Polymer Research[J], 2011, 18: 2185-2193.
- [6] GUO P, XU Y H, LU M F, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2016, 55(29): 8104-8113.
- [7] 郭鹏, 徐耀辉, 吕明福, 等. 化学通报[J], 2015, 78(2): 164-169.  
GUO P, XU Y H, LV M F, *et al.* Chemical Bulletin[J], 2015, 78(2): 164-169.
- [8] 徐耀辉, 郭鹏, 吕明福, 等. 石油化工[J], 2021, 50(2): 137-143.  
XU Y H, GUO P, LV M F, *et al.* Petrochemical Industry[J], 2021, 50(2): 137-143.
- [9] 王红英, 胡徐腾, 李振宇, 等. 化学进展[J], 2007, 19(6): 932-958.  
WANG H Y, HU X T, LI Z Y, *et al.* Chemical Progress[J], 2007, 19(6): 932-958.
- [10] 王占军, 刘晨光, 贺爱华. 塑料工业[J], 2014, 42(8): 1-6.  
WANG Z J, LIU C G, HE A H. Plastics Industry[J], 2014, 42(8): 1-6.
- [11] 矫阳, 汪文昭, 陆永俊, 等. 塑料包装[J], 2018, 28(3): 5-9.  
JIAO Y, WANG W Z, LU Y J, *et al.* Plastic Packaging[J], 2018, 28(3): 5-9.
- [12] 唐伊文, 吕明福, 郭鹏, 等. 石油化工[J], 2022, 51(5): 593-600.  
TANG Y W, LV M F, GUO P, *et al.* Petrochemical Industry[J], 2022, 51(5): 593-600.
- [13] 王素玉, 张美玲. 石化技术[J], 2020, 27(10): 108-110.  
WANG S Y, ZHANG M L. Petrochemical Technology[J], 2020, 27(10): 108-110.
- [14] 周志英, 张彪, 苏丹, 等. 浙江化工[J], 2021, 52(7): 22-26.  
ZHOU Z Y, ZHANG B, SU D, *et al.* Zhejiang Chemical Industry[J], 2021, 52(7): 22-26.

(编辑 惠 琼)