

## (19) 대한민국특허청(KR)

### (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08F 2/01 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0081655

C08J 9/00 (2006.01)

(43) 공개일자 2006년07월13일

B29C 44/34 (2006.01)

B29C 51/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7021943

(22) 출원일자 2005년11월17일

번역문 제출일자 2005년11월17일

(87) 국제공개번호 WO 2004/103675

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/015246

국제출원일자 2004년05월14일

국제공개일자 2004년12월02일

(30) 우선권주장 60/471,477 2003년05월17일 미국(US)

(71) 출원인  
 마이크로그린 폴리머스, 인코포레이티드  
 미국 (우편번호: 98292) 워싱턴주 스텐우드 8316 272 스트리트 엔.더블유.  
 브랜치 그레고리 엘.  
 미국 (우편번호: 98292) 워싱턴주 스텐우드 8316 272 스트리트 엔.더블유.  
 워들 트레버  
 미국 (우편번호: 41101) 켄터키주 애쉬랜드 로빈후드 드라이브 4905

(72) 발명자  
 브랜치 그레고리 엘.  
 미국 (우편번호: 98292) 워싱턴주 스텐우드 8316 272 스트리트 엔.더블  
 유.  
 워들 트레버  
 미국 (우편번호: 41101) 켄터키주 애쉬랜드 로빈후드 드라이브 4905

(74) 대리인  
 강승우  
 김진희

심사청구 : 없음

(54) 기체 함침 중합체로부터 열성형 물품을 제조하는 방법

#### 요약

고체 상태 가공은 기체 함침을 사용하여 열가소성 물질의 열성형을 향상시킨다. 만약 기체를 가소화시키면, 그에 따라 물품이 가소화되고 열성형된다. 일부 구체예에서, 본 발명은 기체 노출 동안 용존 기체의 높은 수준을 창출함으로써 열성형 이전 또는 열성형 동안 중합체를 발포시키는 것을 제공한다. 기체 압력을 감소시킴에 따라 발포는 자연스럽게 진행할 수 있으며, 또는 중합체의 유리 전이 온도 부근 또는 그 이상으로 중합체 시트(112)를 가열함으로써 발포를 향상시킬 수 있다. 비발포 중합체의 대상물을 목적하는 경우, 기체 압력 하에서 기체 포화 물품을 열성형시킴으로써 발포를 억제할 수 있다. 이 공정을 사용하여, 종래 기술에 의하여 발포시킨 물품을 포함하여 사전 발포시킨 물품의 열성형 성능을 향상시킬 수 있다. 일부 구체예에서, 중합체를 충분히 가소시켜 가열 없이 발포시킬 수도 있다. 중합체의 가소화는 가역적이다.

## 색인어

열성형, 발포, 기체 함침 중합체

## 명세서

### 기술분야

#### 관련 출원의 상호引用

본원은 2003년 5월 17일자로 출원된 미합중국 가출원 번호 제60/471,477호(명칭: 열성형 발포 열가소성 패키징(Thermoformed Foamed Thermoplastic Packaging))에 기초한 우선권을 주장한다.

본 발명은 열성형된 열가소성 중합체 물품의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 열성형에 앞서 중합체에 기체를 함침시킬 수 있는 개선된 열성형 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

열성형 방법은 현대 생활에서 다량의 성형 물품을 제조하기 위하여 사용한다. 열가소물의 열성형된 시트로 제조한 제품은 쟁반, 사발, 비이커, 간판, 서류가방 외피, 냉장고 문 라이너 및 패키지를 포함한다.

열성형에 사용하는 열가소성 물질은 아크릴계, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하고, 후자는 결정형 폴리에스테르(CPET) 뿐만 아니라 글리콜화 폴리에스테르(PETG)로서 둘다 결정 형태이다. 또한, 발포 물질도 열성형시키는데, 특히 폴리스티렌 발포이다.

열성형 방법은 종종 적외 복사의 형태로 열가소성 시팅 또는 필름에 열을 가하여 열가소물이 부드럽고 유연해지는 온도, 종래 기술에서 일반적으로 섭씨 120 내지 180도로 물질의 온도를 올리는 단계를 수반한다. 그 후, 특정 열성형 과정에 따라서, 연화된 열가소성 물질을 성형하고 소정의 형태를 보유하는 지점까지 냉각시킨다. 주조된 시트를 이어서 절단하고 다듬어서 주조된 열성형 물품을 생산한다.

당업자가 이해하는 바와 같이, 열성형은 일반적으로 열가소물의 성형 물품을 제조하기 위한 일련의 관련 방법을 지칭한다. 진공 성형(vacuum forming), 가압 보조 열성형(pressure assisted thermoforming), 고선명 열성형(high definition thermoforming), 드레이프 성형(drape forming), 프레스 성형(press forming) 및 라인 벤딩(line bending)의 방법들이 열성형에 포함된다.

진공 성형에서, 웅형 도구(male tool) 또는 자형 도구(female tool) 상에서 진공을 가함으로써 가열된 시트를 흡인하여 형태를 만든다. 이러한 열성형 방법의 기본적인 한계는 필연적으로 물체의 가장자리 및 모서리가 항상 어느 정도 둥글고, 유의적인 언더컷(undercut) 또는 재진입(reentry)이 가능하지 않다는 것이다. 진공 성형은 경제적인 대량 생산을 가능하게 하는 간단한 기법이다.

가압 보조 열성형에서는, 기존의 진공 성형과는 달리, 사용하는 도구가 자형 도구이다. 플라스틱 시트를 공기압을 이용하여 주형 내로 넣는다. 일반적으로 매우 고속 생산에는 적합하지 않지만, 이러한 기법에 의하여 제조된 물체에서는 또렷한 세부, 90도 모서리 및 복잡한 형태를 얻을 수 있다.

고선명 열성형은 특별하게 개조한 성형 기계를 이용한다. 압력 박스를 이용하고 미세다공성, 공기 투과성 알루미늄 복합물과 같은 고급 주조 물질로 자형 도구를 세공하여, 이러한 방법은 기존의 진공 성형과 관련된 높은 생산 속도 및 낮은 비용을 유지하면서, 구성 요소에 가압 보조 열성형에서 달성되는 것에 가까운 선명도를 부여한다.

드레이프 성형은 압력을 이용하지 않고, 웅형 주형 위에 또는 자형 주형 내로 가열된 시트를 간단하게 드레이핑한다. 단일 굴곡 물체만을 형성할 수 있다. 압력을 가하지 않고 단순한 곡면을 사용하기 때문에, 성형 과정 동안 시트가 얇아지지 않는다. 이러한 방법은 충격 강도가 필수적인 폴리카보네이트 시트의 성형에 특히 유용하다.

프레스 성형은 초기 성형 기법의 하나이다. 가열된 시트를 문자 그대로 주조 도구로부터의 직접적인 압력을 이용하여 프레싱하여 형태를 만든다. 원래는 주형 아크릴 시트를 성형하기 위하여 개발되었으나, 현재는 PVC, 폴리카보네이트 및 PET 처리에 사용한다. 구성 요소 형태는 진공 성형보다 덜 복잡하여야 하지만, 이 방법은 왜곡이 덜 생긴다. 투명 또는 반투명 도장에서 광학적 투명도가 요구되는 경우에 바람직한 기법이다.

라인 벤딩은 벤딩 및 폴딩(folding)에 의하여 시트 열가소물을 성형하는데 사용한다. 프리-컷팅시킨 플라스틱 시트의 부분에 국소적으로 열을 가하기 위하여 스트립 히터(strip heater)를 사용한다. 이는 '핫 힙지(hot hinge)'를 생성하여 시트가 필요한 형태로 성형되도록 한다. 냉각하는 동안 플라스틱을 지지하기 위하여 지그(jig)를 사용한다.

사용하는 압력에 관계없이, 모든 열성형은 열가소성 중합체 분자를 고체상의 구조적 형태로 유지하기 위한 반데르발스 힘 때문에 열가소성 물질이 저온에서는 비교적 단단하다는 원리에 기초한다. 주어진 열가소물에서, 온도가 높아질수록, 유리 전이 온도, Tg로 지칭되는 온도에서, 분자의 운동 에너지가 비교적 약한 반데르발스 힘을 대체적으로 극복하여 중합성 물질이 가소화될 때까지 중합체 분자의 운동 에너지가 증가한다. 가소화된 상태에서, 중합체 분자는 완전한 액체 상태는 아니지만 서로 미끄러져서 물질이 고정된 형태를 보유하지 않고 구부러질 수 있게 한다. 그래서, 열성형은 중합체를 가소화될 때까지 단순하게 가열하고, 이를 성형하고, 이어서 물리적으로 그것의 형태를 계속 유지하면서, 중합체가 유리 전이 온도 이하가 되고 스스로 그 형태를 계속 유지할 때까지 냉각시키는 것이다.

가소화는 집합적인 분자 거동의 결과이고, 어느 정도는 온도의 현상이다. 유리 전이 온도에서, 유의적인 수의 중합체 분자가 약한 반데르발스 힘에 의한 고체 상태 유지로부터 풀려나고, 물질이 아직 액상은 아니지만 중합성 물질의 점도는 급격하게 떨어진다. 역시 상당하게, 물질의 온도가 그것의 유리 전이점 이상으로 증가됨에 따라서, 더 많은 비율의 중합체 분자가 반데르발스 힘을 극복하고, 온도 증가와 함께 점도는 더욱 낮게 떨어진다. 온도가 중합체의 용융 온도, Tm에 도달할 때, 실질적으로 모든 중합체 분자의 운동에너지에는 물질이 자유롭게 유동할 정도로 급격하게 분자간 힘을 극복한다.

열성형에서, 가소화된 열가소물의 유동학적 거동은 고품질의 물품을 성형하는데 결정적인 중요성을 갖는다. 당업자가 잘 이해하듯이, 연화된 중합체가 최대한의 세부, 예리한 가장자리, 그리고 물체에 요구되고 이용된 방법에 의하여 가능한 경우, 증가된 형태, 리세스 및 요각(re-entrants)을 나타낼 수 있도록 많은 경우, 가소화된 물질이 매우 낮은 점도를 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 열성형에서 일반적인 실무는 열가소물을 그의 용융점 이하에서 그의 유리 전이 온도 이상으로 충분하게 가열함으로써 성형하기 전에 낮은 플라스틱 점도를 얻는 것이다.

종래 기술의 열성형은 다수의 결점을 갖는다. 낮은 플라스틱 점도를 위하여 요구되는 더 높은 온도는 더 많은 에너지 투입을 요구하고, 따라서 열성형 비용을 증가시킨다. 저렴하고 및/또는 높은 생산성을 갖는 방법에 의하여 세부를 부여하기에 부적합한 플라스틱 점도는 성과를 얻기 위하여 보다 값비싸고 및/또는 낮은 생산성을 갖는 열성형 방법의 이용을 요구한다. 중합성 물질을 높은 온도로 만들면, 이들은 열-산화 분해되는데, 이때 중합체 쇄가 파괴되고 중합체가 보다 재활용되기 곤란해져서 그 가치가 감소된다. 또한, 종래 기술의 일부 중합성 물질의 점도는 일부 열성형 적용에서, 그 온도가 아무리 높다고 하여도 간단하게 가열에 의하여 충분하게 낮출 수 없다.

발포 중합성 물질의 종래 기술의 열성형은 추가적인 문제점을 나타낸다. 종래 기술에서, 발포 중합체는 발포 압출에 의하여 생산하는데, 이는 비-반응성 발포 기체를 생성하거나 주조된 중합체 혼합물 내로 주입, 또는 대신에 주조된 중합체 내에서 화학 반응으로 기체를 형성하여 용융물 내의 거품 형성을 수반한다. 혼합물을 냉각시키고 거품 둘레를 경화시키면, 현재의 고체 발포 물질에서 기체-충전된 소형 셀이 된다.

종래 기술의 발포 중합체는 발포 압출 직후 열성형하기에 적합하지 않고, 발포된 중합체를 압출 후 수일 동안 대기에 노출시키는 '경화(curing)' 기간을 요구한다. 경화 과정은 일반적으로 하기 이유 때문에 필수적이다. 발포 압출 후 냉각시, 발포 기체의 열수축 때문에 새로 냉각된 발포 중합체에서 현재의 단단한 셀은 0.5 기압의 등급으로 대기압보다 상당히 낮은 압력에서 발포 기체를 함유한다. 이러한 낮은 절대압에서의 성형은 셀 벽의 비틀림을 야기하고 셀을 붕괴시키는 것이 당연하다. 셀 벽은 발포 기체에 사용되는 다양한 기체보다 대기 기체에 보다 투과성이기 때문에, 경화 동안에 대기 기체가 삼투압적으로 발포 중합체의 셀을 관통하여, 초기에는 실제로 셀의 압력을 1.5 기압의 등급으로 대기압 이상으로 증가시킨다. 종래 기술의 발포 중합체가 셀이 대기압보다 높은 지점까지 경화되는 경우, 중합체의 추가적 압력이 가열시 중합체의 2차적인 팽창을 야기하기 때문에 기본적으로 열성형이 촉진된다. 가압된 셀은 열성형 동안의 붕괴 및 왜곡을 견디어서 우수한 열성형 발포 제품을 생산한다.

종래 기술의 발포 중합체가 열성형 전에 보다 장기간 동안 대기에 노출되는 경우, 잡힌 발포 기체가 점차 중합체 발포체의 셀로부터 방산되고, 셀의 압력은 대기압에 가까워진다. 따라서, 경화에 최적인 기간을 벗어나서 보관된 중합체 발포체의

열성형 시에, 발포체에서 실질적인 비율의 마이크로셀이 열성형 동안에 붕괴되거나 왜곡되어서, 성형 동안 인열 또는 왜곡되거나 아니면 열악한 열성형 발포 제품을 생산할 수 있는 물질을 야기한다. 종래 기술의 발포 중합체는 어렵게만 재사용되기 때문에, 발포 압출 과정의 반복 및 그러한 소진된 발포 중합체의 경화는 일반적으로 경제적으로 실용적인 선택이 아니다.

종래 기술의 열성형의 또 다른 한계는 가열된 종래기술의 발포 물질의 유동학적 특성과 관련이 있는데, 이는 그러한 물질로 성형될 수 있는 제품의 기하학적 배열을 제한한다. 종래 기술에서, 열성형 온도에서의 부적절한 가소성, 강도 및 유연성은 물체 벽의 경사도를 제한하여 수직으로부터 35도 이하의 벽의 각도가 가능하지 않고, 물체의 상대적 높이를 제한하여 1:1을 초과하는 깊이 대 너비의 비율을 얻을 수 없다.

종래 발포체 열성형 분야의 또 다른 제약은, 미처리된 종래의 발포 재료에 연속성의 평활 외피(skin)가 결핍되어 있어, 외관이 불량하고, 내구성이 낮으며, 오염 저항성이 부족하고, 다른 바람직하지 않은 성질을 가지는 열성형 대상체가 형성된다는 것이다. 외피 결핍은 가열 및 열성형 과정에서 종래의 발포 재료의 블리스터링 또는 인열(tearing)을 초래할 수 있다. 종래 기술에 따르면, 이들 단점을 해결하기 위해 비발포된 재료의 각 외피를 적층하거나, 또는 발포된 재료에 부착시킬 수 있지만, 부착시키는 방법은 부착된 외피로 인해 그 재료와 이로부터 형성된 대상체를 재활용하기에 덜 적합하기 때문에 경제적 및 환경적 측면에서의 비용이 높다. 종래 기술의 열성형된 발포 재료의 단점을 해소하고자 하는 시도는, 폐쇄된 또는 2개 면을 가진 몰딩을 사용하는 것을 추가로 포함하는 데, 이는 당업자가 잘 알고 있는 바와 같이 상당히 높은 공구 비용을 필요로 하고 생산 라인 효율성을 감소시킨다.

따라서, 당업자에게 명백한 바와 같이, 발포 중합체를 열성형시키는 종래 방법에는 몇몇 유의적인 단점이 있다. 첫째, 경화 기간이 필요하기 때문에, 중합체의 발포 및 열성형 공정은 불연속으로 실시되어야 하며, 따라서 생산성이 비효율적이다. 둘째, 지나치게 장기간 경화시킨 발포 중합체는 열성형용으로서의 가치를 상실하게 되는데, 종래 기술에서는 만족할 만한 해법을 제시하지 못하였다. 셋째, 종래 재료를 이용한 열성형된 발포 대상체의 기하 형태는 상당히 제한된다. 넷째, 완전한 외피의 결핍은 비발포 재료 층의 부착 및/또는 생산 라인 효율성 감소를 수반하는 고가의 공구를 사용해야 한다.

열가소성 물질의 가소성이 더 낮은 온도에서 가역적으로 강화될 수 있는 열성형을 위해 열가소성 물질을 처리하는 방법이 필요하다. 또한, 열가소성 물질을 처리하여, 물질의 유리 전이 온도와 용융 온도 사이의 소정 온도에서 물질의 점도를 종래 기술 분야의 물질의 점도보다 낮추는 방법이 필요하다. 또, 보다 저온에서 열성형하여, 더욱 경제적으로 생산하고 열성형된 중합체의 재활용성을 높일 수 있도록 열가소성 물질을 처리하는 방법이 필요하다. 나아가, 경화 기간을 필요로 하지 않는 발포 중합체의 열성형 방법이 필요하다. 또, 열성형 과정에서 발포면 상의 블리스터의 형성을 억제하는 방법이 필요하다. 또한, 열성형을 통하여 발포시로부터 연속하여 발포된 중합체를 열성형하는 방법이 필요하다. 또한, 장기간 동안 경화시킨 통상적인 발포 중합체를 처리하여 다시 최적 열성형에 적절하게 하는 경제적인 산업 규모 방법이 필요하다. (1) 경사진 또는 거의 수직인 벽을 갖는 발포된 대상체와 (2) 깊이 대 폭의 비가 1:1을 초과하는 높이가 높은 발포 대상체를 비롯하여 각종 기하 형태를 갖는 발포 대상체를 얻을 수 있는 방법이 필요하다. 나아가, 연속식 또는 반연속식 공업적 제조 요건에 적합한 방법이 필요하다. 그러한 공정은 환경에 대한 부정적인 영향이 최소인 것이 바람직하다.

비반응성 기체, 예컨대 이산화탄소를 중합체에 용해시키면 "가소화 효과(*plasticization effect*)"가 일어나서, 중합체의 레올로지 및 열적 특성에 영향을 준다는 것을 발견하였다 (예컨대, Regional Meeting on Polymer Processing, Taipei, 2002에 제시된, Surat Areerat 등의 *Effects of CO<sub>2</sub> on Polymer Properties* 참조, <http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/6koza/pdf/H14/ID059.pdf>에서 입수가능). 놀랍게도, 용존 기체를 포함하는 중합체는 용존 기체를 포함하지 않는 것보다 유리 전이 온도가 급격히 낮다. 예를 들어, CO<sub>2</sub>의 농도가 약 8~9 중량%가 되도록 하는 기간 동안 21°C 및 5 MPa에서 가소화 기체로서의 CO<sub>2</sub>에 PET를 노출시키면, 노출된 재료의 유리 전이 온도가 적어도 20°C 저하된다. 또한, 정상 유리 전이 온도보다 높은 소정 온도에서, 용존 기체를 포함하는 중합체 물질은 용존 기체를 포함하지 않는 중합체보다 점도가 낮다. 또한, 용존 기체는 대기압에서 경시적으로 중합체로부터 탈용매화되기 때문에, 가소화 효과는 일시적이며 가역적이다.

이들 발견에 기초하여, 충분한 비반응성 기체가 용해되어 가소화 효과를 산출하는 열가소성 중합체를 이용하여 열성형을 향상시킬 수 있다는 것이 당업자에게는 자명할 것이다. 그러나, 그러한 열성형이 실재 가치를 가지기 위해서는, 연속 또는 반연속 공정에 의해 공업 규모에서 가소화 효과를 나타내는 기체 함침된 중합체를 생성하기 위한 수단이 필요하다.

그 전문이 참고 인용된 미국 특허 5,684,055호(Kumar 등)는 고체 상태에서 기체 함침된 중합체로부터 발포 재료를 생성하는 방법을 개시한다. 그 과정에서, 중합체 시트의 롤에는 중합체 층 사이에 개재된 가스 채널링 수단이 구비되어 있다. 중합체 내에서 기체의 소정 농도를 실현하기에 충분한 시간 동안 고압 하에 비반응성 기체에 롤을 노출시킨다. 그 다음 포화된 중합체 시트를 기체 채널링 수단으로부터 분리한다. '055 특허에서는, 중합체 시트를 가열하여 기포 핵화 및 성장을

개시하여 중합체 시트를 발포시킨다. 그러나, 기체 압력 하에 중합체 시트의 기체 함침을 촉진하는 기체 채널링 수단을 사용한 방법은, 중합체가 차후에 발포되는지와는 무관하게, 가소화를 위한 중합체 내에서의 기체의 일반적 함침을 위해 공업적 방법으로서 사용할 수 있어 유리하다.

그러나, 중합체의 기체 함침을 사용하여 열성형하고자 하는 중합체를 발포시키는 경우, 추가의 장점이 있다. 함침 기체가 가소화시키는지와 무관하게, 발포 직후 실온에서 고체 상태 발포 중합체는 대기압 이상의 기체를 함유하는 마이크로셀을 가진다. 따라서, 그러한 중합체는, 경화 기간 없이도 종래의 경화된 발포 중합체보다 더욱 우수한 열성형 품질을 보유하는 것으로 밝혀졌다.

또한, 지나치게 장기간 동안 경화시킨 종래의 발포 중합체를 비반응성 기체에 노출시켜 그 셀이 고압에서 기체로 포화되는 경우, 그러한 재료의 열성형성이 크게 개선된다는 것을 발견하였다.

본 발명의 목적은 열가소성 물질의 가소성이 보다 낮은 온도에서 가역적으로 향상되는 열성형을 위한 열가소성 물질을 처리하는 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 소정의 온도에서 열성형을 위한 열가소성 물질의 점도를 낮추는 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은, 실재로 물질의 열성형이 종래 기술에서 조금이라도 가능하다면, 열가소성 물질을 가열할 필요없이 열성형 공정을 이용하여 대상체를 성형하는 것을 비롯하여, 종래 가능한 것보다 더 낮은 온도에서 열가소성 물질을 열성형시키는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은, 경화 기간이 필요하지 않은 발포 중합체의 열성형 방법을 제공하는 것; 발포시로부터 열성형을 통해 연속적으로 발포 중합체를 열성형하는 방법을 제공하는 것; 장기간 동안 경화시킨 통상의 발포 중합체를 처리하여 최적의 열성형에 다시 적합해지도록 하는 경제적인 공업 규모의 방법을 제공하는 것; 공업적 규모의 연속 또는 반연속 공정에 적용가능하고 환경적 측면에서 허용가능한 열성형용 재료를 개선하는 방법을 제공하는 것을 포함한다.

## 발명의 개요

본 발명은 고체 상태의 기체 함침을 이용하여 열성형에 사용되는 열가소성 물질의 성능을 향상시킨다. 중합체 시트의 둘에는 중합체 층 사이에 개재된 기체 채널링 수단이 구비되어 있다. 중합체 중의 고농도의 기체를 얻기에 충분한 시간 동안 고압 하에 비반응성 기체에 룰을 노출시킨다. 기체가 가소화 기체인 경우, 중합체의 가소화 효과를 유발하는 데 필요한 시간 동안 노출시킨다. 그 다음, 포화된 중합체 시트를 기체 채널링 수단으로부터 분리하고, 분해 후 열성형시킨다. 가소화 기체를 이용한 구체예에서, 노출된 중합체의 유리 전이 온도를 줄이면, 노출되지 않는 중합체를 열성형하는 데 사용되는 것보다 더 낮은 온도에서 열성형을 실시할 수 있다.

본 발명의 일부 응용예에서는 기체 노출 과정에서 고농도의 용존 기체를 형성하여 열성형 전에 중합체를 발포시킨다. 일부 발포 구체예에서, 기포 핵화 및 성장은 감압시 자발적으로 진행되는 반면에, 다른 발포 구체예에서, 기포 핵화 및 성장은 중합체의 유리 전이 온도 부근 또는 그 이상으로 중합체 시트를 가열함으로써 개시 및 증강되어, 즉시 열성형이 가능한 발포 중합체를 생성한다. 발포 구체예에서, 발포 및 열성형 공정은 연속적일 수 있다. 연속 발포 및 열성형을 실시하는 바람직한 구체예에서, 발포 직전에 가열하여 발포를 실시한다. 또한, 통상적인 발포 중합체의 열성형은 고체 상태 기체 함침에 의해 향상될 수 있음에 주목해야 한다.

발포가 바람직하지 않은 일부 다른 구체예에서, 본 발명은 가압 하에 포화된 중합체를 열성형하는 단계, 포화된 중합체에 대한 유리 전이 온도 이하로 중합체를 냉각시키는 단계, 및 중합체에 대한 압력을 해제하여 비발포된 중합체의 열성형 제품을 형성하는 단계를 제공한다.

## 도면의 간단한 설명

본 발명의 다른 목적, 장점, 특징 및 특성과, 구성의 관련 부재의 기능, 작용 및 방법과, 부품의 조합 및 배치의 경제성은, 본 명세서의 일부를 이루는 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위와 첨부 도면을 참조하면 분명해질 것이다.

도 1은 본 발명에 따른 가소화 중합체 및 이로부터 생성되는 열성형 제품에 대한 공정 흐름도이다.

도 2는 고체 상태 공정으로 형성된 중합체 내에서의 발포 이후에 시간 경과에 대한  $CO_2$  기체 농도를 예시하는 그래프이다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명은 열성형용 열가소제의 가소성을 가역적으로 향상시키기 위한 방법에 관한 것이다. 일반적으로 유리질 무정형, 비-유리질 탄성체계, 또는 반-결정형 열가소성 중합체 또는 공중합체의 클래스에 적용할 수 있다. 본원에서 다수의 문헌이 PET를 예시하고 있으며, 다른 중합체 또는 중합체의 혼합물을 PET 대신에 또는 PET에 추가하여 사용할 수 있는 것으로 여겨진다. 적절한 기체-중합체 시스템은  $CO_2$  및 폴리프로필렌을 포함하며,  *$CO_2$ -Assisted Crystallization of Polypropylene for Increased Melting Temperature and Crystallinity*, Mitsuko Takada et al, Proceedings of Polymer Processing Society meeting, Hertogenbosh, Netherland, May 31, 1999에 개시하고 있다. 다른 기체 및 압력을 사용할 수 있다(예컨대,  $CO_2$ 를 폴리에틸렌, 폴리비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리프로필렌과 함께 사용할 수 있으며;  $N_2$  기체를 폴리스티렌과 함께 사용할 수 있다). 이들 교시는 임의의 및 모든 그런 중합체의 열성형용 가소성을 가역적으로 향상시키기 위한 것을 포함하는 것으로 의도된다.

도 1로 돌아가보면, 후에 열성형되는 중합체계 물질의 가소성을 가역적으로 향상시키기 위한 일반적인 방법을 도시하고 있다. 이 방법에서, 기체 채널링 수단(104)으로 중합체 시트(102)를 삽입시켜 시트, 또는 중합체의 폐스툰(festoon)(108) 및 기체 채널을 적층시킨 삽입 롤을 형성한다. 기체 채널링 수단(104)은 바람직하게는 기체 투과성 가요성 물질로 이루어져 있다. 다공성 종이 시트가 바람직한 물질이며, 또한 다른 기체 투과성 물질, 예컨대 미립자 물질, 거즈(gauze), 메시(mesh), 및 우븐(woven) 또는 부직 직물을 본 발명에서 성공적으로 사용할 수 있다.

대안으로서, 기체 채널링 수단을 기체 투과성 물질의 형태가 아니라 기계적으로 구비할 수 있다. 그런 기계적 기체 채널링 수단은 중합체 물질에 부착되거나 또는 중합체 물질 중에 집적된 릿지(ridge) 또는 범프(bump)와 같은 상승부를 포함할 수 있다. 그 물질은 따라서 그 자체로 삽입된 것이며, 상승부는 기체 함침용 물질의 층을 구분하기 위한 것으로 작용한다.

경우에 따라, 중합체 중에 가용성인 비-반응성 기체에 대해 중합체 내에 기체의 목적하는 농도, 통상적으로 PET- $CO_2$  시스템의 경우 0.5 중량% 이상을 얻는데 충분한 시간 동안 가압하에서 삽입시킨 물질(106)을 노출시킨다(108). 용매화된 기체 농도는 반드시 중합체 중에 가소화 효과를 초래하는데 요구되는 최소량이어야 하지만, 기체를 함침시킨 중합체가 발포를 시작하게 될만큼 충분히 높지 않아야 한다.

압력에 대한 노출(108)은 일반적으로 실온(21°C 부근)에서 수행한다. 더 높은 온도를 사용하여 중합체 내의 기체의 확산 속도를 가속할 수 있으며, 낮은 온도는 시간에 걸쳐 더 높은 수준의 기체 포화를 초래할 수 있다. 부스터 펌프를 구비한 탱크 공급 위에서 압력이 다양할 수 있다. 예컨대,  $CO_2$ 를 사용하는 경우 바람직한 탱크 압력 범위는 약 0.345 내지 5.2 MPa이다. 이는 적절한 부스터 펌프로 8.27 MPa 이상으로 증가시킬 수 있다. 최대 17.2 MPa 또는 그 이상의 압력(초임계  $CO_2$ )을 사용할 수 있다.

바람직한 기체는 처리하는 중합체에 좌우될 수 있다. 예컨대, 이산화탄소는 PET, PVC 및 폴리카보네이트를 발포시키는데 사용하기 위한 바람직한 기체이며, 질소는 폴리스티렌을 발포시키는데 사용하기 위한 바람직한 기체이다. "개질 공기"는, 압력 하에서 역삼투에 의해 산소 퍼센트를 1% 내지 20%로 감소시킨 대기로서, 대기 만큼 순수하며, 일부 환경에서 대안으로 사용할 수 있다.

중합체 롤을 기체에 노출시키는 동안 시간의 양은 고체 중합체 시트의 두께, 특정 중합체-기체 시스템, 포화 압력, 및 중합체 내로의 확산 속도에 따라 다양하며, 일반적으로 실험에 의해 결정한다. 그렇지만, 시트 두께 0.25 mm 내지 2 mm에 대해 통상적으로 3 내지 100시간의 기간을 사용한다. 예컨대, 0.5 mm 두께의 PET 시트를  $CO_2$ 로 포화시키는 경우, 포화 시간은 약 15 내지 30 시간이 바람직하다.

중합체-기체 투과성 물질 시트를 포화시킨 이후, 시트를 정상 압력으로 되돌리고 그리고 기체 채널링 수단을 제거하여 (110), 기체를 함침시킨 중합체(112)로서 가소 효과를 나타내는 것의 시트를 얻게 되며, 함침시킨 중합체(112)로부터 기체를 소산시킴에 따라 점차 후진하게 된다.

일부 구체예에서, 함침시킨 가소화 중합체(112)를 열성형(122) 이전에 발포시킬 수 있으며(114), 다른 구체예에서는 발포시키지 않은 가소화 중합체(112)를 직접 열성형시킨다(122). 다른 구체예에서는, 가소화 중합체를 기체 포화 압력, 흡수된 기체 농도 수준, 및 열성형 온도에 좌우하여 열성형의 가열 단계 동안 발포시키거나 또는 발포시키지 않을 수 있다.

일부 구체예 중 선택적인 발포(114)의 경우, 기체 채널(110)로부터 풀려지면서, 가열 스테이션(116)을 통해 장력 하에서 연신(drawing)시킴으로써 중합체 시트(112)를 그것의 유리 전이 온도 이상으로 가열한다. 그럼으로써 중합체 시트를 연속 방식으로 발포시킨다. 가열 스테이션(116)을 통해 통과시킨 이후, 중합체 시트를 냉각 스테이션(118), 예컨대 냉각수조, 한 셋트의 냉각시킨 롤러 또는 단순히 공기를 통해 연신시킬 수 있으며, 중합체를 냉각시키고 버블링 핵생성 및 성장을 정지시키게 된다. 그런 구체예에서, 가열 스테이션(116)의 온도 뿐 아니라 가열 스테이션(116) 및 냉각 스테이션(118)을 통해 중합체 시트의 연신율이 다양할 수 있으며 다양한 버블 크기 및 밀도의 시트를 제공하게 된다. 발포 이후, 중합체 시트를 트리밍시키고(120), 완성된 중합체 물질을 제공하게 되며 이후 열성형시킬 수 있다(122).

구체예는 성형과 동시에 발포를 수행할 수 있으며, 그런 구체예는 물질이 발포되는 것을 허용하는 추가의 성형 시간을 필요로 하며, 따라서 높은 처리량의 생산 요구에 대해서는 덜 적절할 수 있다. 높은 처리량 생산 요구에 대한 바람직한 구체예는 가열 스테이션(116)을 사용하여 포화된 중합체를 발포 및 열성형에 적절한 온도로 가열하며, 이후 냉각 스테이션(118) 필요없이 물질(122)을 즉시 열성형시킨다.

놀랍게도, 사용하는 기체가 비-반응성이고 그리고 중합체를 화학적으로 변형시키지 않는다는 것을 발견하였으며, 그 이유는 기체 포화가 중합체를 가역적으로 가소시키고, 그것의 유리 전이 온도를 효과적으로 감소시켜, 중합체의 명목상의 유리 전이 온도보다 더 낮은 온도에서 약간의 발포가 발생하는 것을 가능하게 하기 때문이다. 사실, 만약 기체 압력에 대해 충분히 낮은 온도 또는 충분히 높은 온도에서 노출이 발생한다면, 중합체 중 용매화된 기체 압력은 충분하며, 따라서 대기압으로 감압시킴으로써, 기체의 탈용매화가 실온에서 중합체의 항복 강도(yield strength)를 극복할 수 있으며, 그럼으로써 버블 핵생성 및 성형을 유발하게 되고, 그럼으로써 중합체를 발포시키게 된다. 그런 경우, 목적하는 발포 정도에 좌우하여, 물질의 가열(116) 및 연속하는 냉각(118)을 필요로 하지 않으면서 전체적으로 발포시킨 중합체계 물질을 제조하는 것이 가능하다.

전술한 방법에 따라 발포 기체를 함침시킨 중합체에 대한 놀랍고도 현저한 결과는 대기압 이상으로 가압시킨 기체를 포함하는 것으로 제조된 중합체 포암(foam) 중의 마이크로-셀이다. 열성형 온도에서, 마이크로-셀 중에 트랩핑된 가압 기체의 효과는 마이크로-셀의 2차적인 팽창을 얻게 되며, 그럼으로써 버클링(buckling) 또는 붕괴(collapsing)로부터 셀을 보호하게 된다. 추가로, 기체를 가소시키는 경우, 셀 벽의 중합체가 상당량 가소되며, 중합체의 효과적인 가소화를 더욱 향상시키게 되어, 그럼으로써 주어진 온도에서 기대되는 것보다 더 낮은 점도의 발포 중합체를 제조하게 된다.

중합체를 선행 기술 방법으로 이미 발포시키고 기체를 함침시킨 경우 유사한 결과를 얻는다. 발포 중합체 중에 마이크로-셀은 압력 하에서 기체를 축적하며 노출 이후 가압 기체를 유지하게 된다. 만약 그런 기체를 함침시킨다면, 선행 기술로 발포시킨 중합체를 이후 열성형시키고, 셀 벽이 버클링 및 붕괴로부터 유사하게 저항하게 되며, 그리고, 만약 기체를 가소화시킨다면, 열성형 온도에서 중합체의 점도는 선행 기술로 발포시킨 중합체를 처리하지 않은 것의 점도보다 더 낮아진다.

어떤 경우에서도, 발포시키지 않은 함침 중합체(112) 또는 기체 함침시킨 발포 중합체(114)를 열성형시킬 수 있다(122). 전술한 바와 같이, 가소화 기체를 함침시킨 물질로부터 물품을 열성형시키는데 필요한 온도는 가소화 효과를 갖지 않는 동일한 물질에 대해 일반적으로 더 낮거나 또는 현저하게 더 낮다. 놀랍게도, 중합체를 가소화 기체로 상당량 포화시킨 일부 기체/중합체 시스템의 경우, 물질을 실온에서 "열성형"시킬 수 있을 만큼 중합체를 충분히 가소화시킬 수 있다. 추가로, 가소화 효과에 의해 중합체의 점도가 낮아지기 때문에, 주어진 열성형 공정에서, 가소된 물질을 열성형시킬 때 가소화시키지 않았을 때보다 상당히 더 디테일하고 깊은 "드로잉"이 가능하다. 일부 경우, 예컨대 PET 포암으로 진공 성형시키는 경우, 가소화시키지 않은 중합체로 열성형시킬 수 있는 물품을 열성형시킬 수 있다.

대기압에서 열성형시킬 때 발포시키지 않은 물품이 바람직하지만 사용되는 포화 중합체가 발포될 경우, 압력 하에서 열성형이 일어날 수 있다. 다시 도 1을 참조하여, 상기 발포시키지 않은 물품에 대해 압력(108) 하에서 기체로 포화시킨 후, 압력 하에 잔존하는 동안 기체 채널링 수단을 제거하고(110), 포화된 중합체(112)를 열성형시킨다(122). 이후, 열성형된 물품을 대기압에서 발포되는 온도 또는 이의 유리 전이 온도 이하로 냉각시킨 뒤 감압하여, 열성형된 발포시키지 않은 물품을 얻을 수 있다는 것을 당업자는 이해할 것이다.

어떠한 경우에서든, 열성형 후(122), 필요한대로 물품을 자르고 다듬어(124), 당업자가 익히 잘 알고 있는 공정에 따라 완성품(126)을 만든다. 유의적으로, 관련된 공정이 중합체의 화학에 대해 거의 또는 전혀 비가역적인 효과를 보이기 때문에, 또한 낮은 열 요구성으로 인해 열산화성 변성(thermo-oxidative degeneration)이 최소화되기 때문에, 이 공정으로부터의 파편(scrap)은 더 재생성이 있어 열성형 물품에 대한 종래 기술 공정으로부터의 파편보다 더 유용하다. 또한 비반응성 기체만 이 공정에서 사용하기 때문에, 환경 친화적이다.

## 실시예

**실시예 1** 시험. 하기 각 실시예에서, 두께가 0.762 mm인 본래(virgin) PET를 21°C에서 67.25시간 동안 4 MPa 압력에서 CO<sub>2</sub>로 포화시켰다. 감압 후 10분 내에, 포화된 물질을 100°C에서 발포시켜 뚜렷한 표면 표피(surface skin)와 거친 표면 구조가 거의 또는 전혀 없는 발포시킨 중합체를 얻었다. 열성형 오븐은 일정한 온도(약 550°C)로 유지하였다. 따라서 열성형된 플라스틱의 온도는 가열이 계속되는 중 증가하였다. 면적 연신비(areal draw ratio)는 2.4, 높이는 11.11 cm, 상측 개구부는 8.636 cm, 높이 대 너비 비는 1.29, 하측 직경은 5.842 cm, 평균 벽 각도는 수직으로부터 6.5°인 한면 수금형을 사용하였다. 발포 후 탈기 시간을 다양하게 하여, 상이한 온도에서 유의적인 표면 표피가 없는 발포시킨 물체를 열성형 할 때의 효과를 관찰하였다. 발포 후 경과된 탈기 시간은 열성형 전 증가하기 때문에, 도 2에 도시한 바와 같이 중합체 중 기체 농도는 감소한다.

### 1. 성형 후 탈기 시간이 10~19분인 시험:

성형 압력: 0.31 MPa. 모든 시험에서 관찰된 열성형시 제2팽창.

시험 1: 가열 시간 .7초: 발포체가 깨짐(foam broke through), 컵 형성 안됨.

시험 2: 가열 시간 10초: 컵 형성, 약간의 주름(crease), 금형 디테일 명료도 우수(good mold detail definition).

시험 3: 가열 시간 15초: 블리스터 및 기포 발생 – 표피가 제2기포 팽창을 함유하기에는 충분하지 않음.

### 2. 발포 후 탈기 시간이 2.5시간인 시험:

성형 압력: 0.31 MPa. 모든 시험에서 관찰된 열성형시 제2팽창.

시험 1: 가열 시간 8초: 발포체가 깨짐, 어떤 컵도 충분한 연성을 나타내지 않음.

시험 2: 가열 시간 12초: 컵 형성, 금형 디테일 명료도 우수, 약간의 주름.

### 3. 발포 후 탈기 시간이 23시간인 시험:

성형 압력: 0.31 MPa. 임의의 시험에서 유념해야 하는 열성형체의 2차 팽창은 없음.

시험 1: 가열 시간 4초: 컵 형성, 명료도 불량, 주름 없음.

시험 2: 가열 시간 8초: 컵 형성, 명료도 불량, 주름 없음.

시험 3: 가열 시간 10초: 컵 형성, 금형 디테일 명료도 불량, 주름 없음.

### 4. 발포 후 탈기 시간이 51시간인 시험

0.758 MPa 성형에 필요한 성형 압력. 임의의 시험에서 유념해야 할 열성형체의 제2팽창은 없음.

시험 1: 가열 시간 4초: 물체가 약 5 cm의 깊이에 도달했을 때, 클램프 프레임에서 꺼낸 플라스틱.

시험 2: 가열 시간 8초: 전깊이에서 클램프 프레임에서 꺼낸 플라스틱, 부분적으로 형성된 컵.

시험 3: 가열 시간 14초: 부분적으로 형성된 컵, 스트레칭에 대해 플라스틱 시트를 잡고 있지 않은 플라스틱 클램프 프레임.

**실시예 1 결론:** 두껍거나 뚜렷한 표피가 없는 발포체를 열성형할 경우:

- a. 발포 후 짧은 탈기 시간은 열성형하기에 충분히 낮은 온도에 대해 (발포 온도) 가열 시간을 제한하였다 - 시간이 길어지면 블리스터가 발생함;
- b. 몇 시간의 탈착 시간에서 기체 농도에 대한 성형성(유연성)의 타협점이 최고였다.
- c. 탈기 시간이 길면 성형성은 감소되었다. 51시간에서, 낮은 유연성으로 인해 가열 시간 14초, 100 psi 성형 압력에서도 컵을 형성할 수 없었지만, 23시간의 탈기 시간 및 45 psi 압력에서 가열 시간 4초 내에 컵을 만들었다;
- d. 열성형체의 제2팽창은 디테일을 증가시킨다.

**실시예 2** 시험. 하기 각 실시예에서, 두께가 0.762 mm인 본래 PET를 21°C에서 26시간 동안 5 MPa 압력에서 CO<sub>2</sub>로 포화시켰다. 발포 전 감압 후 탈착 시간을 다양하게 하여 다양한 두께의 표피를 만들었다. 포화되고 부분적으로 탈착된 물질을 105°C에서 2분간 발포시켜, 발포시키지 않은 중합체에 대해 밀도가 21%인 발포시킨 중합체를 얻었다. 열성형 오븐은 일정한 온도(약 550°C)로 유지하였다. 따라서 열성형된 플라스틱의 온도는 가열 지속 시간에 비례하였다. 면적 연신비는 1.7, 높이는 8.73 cm, 상측 개구부는 7.62 cm, 높이 대 너비 비는 1.31, 하측 직경은 5.08 cm, 평균 벽 각도는 수직으로부터 6.5°인 한면 수금형을 사용하였다.

시험 세트 1: 감암 10~20분 내의 발포: 열성형은 발포 10분 내에 시도하였다. 가열 시간 10~15초로는 컵이 적절하게 형성되지 않았다. 가열 시간이 증가하면, 컵이 뒤틀리고 블리스터된다. 이들 컵은 만드는 도중 플라스틱이 찢어져 완성되지 않았다. 표피는 육안으로 뚜렷하게 만들어지지 않았다.

시험 세트 2: 발포 1.5시간 전 탈착. 매끄럽고 윤이 나는 표피는 발포시킨 물질 상에서 관찰되었다. 모든 컵의 면적 연신비는 2.1이었다.

- a. 발포 후 탈기 38분. 열성형 가열 시간 9초: 표면 디테일이 우수한 컵. 플라스틱을 잡고 있는 클램프 프레임.
- b. 발포 후 탈기 19시간 50분. 열성형 가열 시간 10초: 명료도가 불량한 컵; 클램프 프레임에서 빠져 나온 플라스틱.
- c. 발포 후 탈기 99시간 30분, 열성형 가열 시간 30초 이상: 명료도가 불량한 컵. 클램프 프레임은 플라스틱의 더 큰 강직도에 대해 플라스틱을 잡을 수 없다.
- d. 발포 후 탈기 135시간, 제2 열성형 가열 시간 30초 이상: 명료도가 매우 불량한 컵. 클램프 프레임은 플라스틱의 더 큰 강직도에 대해 플라스틱을 잡을 수 없다.
- e. 발포 후 탈기 135시간, 제2 열성형 가열 시간 40초 이상: 거미줄 효과를 통해 차차 사라지는 컵 발포체 벽. 유용한 결과 없음.

실시예 2 결론:

- a. 물체를 만들기 위한 탈기 시간이 더 길면 더 높은 온도를 필요로 하였다.
- b. 기체 농도가 6.0~7.0% 이상일 경우, 성형성이 유의적으로 증가하여, 연신도가 더 커진다는 것을 알았다.
- c. 기체 농도가 약 0.5 중량%이면, PET에 대한 유연성이 거의 부여되지 않는다.

**실시예 3** 시험. 21°C에서 40시간 동안 5 MPa 압력에서 CO<sub>2</sub>로 포화된, 두께가 0.889 mm인 재활용 PET를 사용하여 다수의 시험을 수행하였다. 뚜렷한 표피를 형성하기 위해, 중합체는 감압시키고, 대략 390분간 CO<sub>2</sub>를 제거하였다. 그 후, 550°C에서 적외선 가열기로 10~30초의 다양한 시간 동안 포말시킨 직후 열성형시켰다. 면적 연신비는 1.97, 높이는 11.11 cm, 상측 개구부는 8.26 cm, 높이 대 너비 비는 1.31, 하측 직경은 5.72 cm, 평균 벽 각도는 수직으로부터 7.0°인, 플러그 어시스트가 있는 한면 웅형 금형을 사용하였다. 생성된 발포시킨 물체의 상대 밀도는 발포시키지 않은 중합체에 대해 평균 20%였다.

실시예 3 결론: 발포에서 열성형까지의 연속 공정은 기체 포화상태 중합체를 사용하여, 가파른 벽이 있고 높이 대 너비 비가 1:1 이상인, 상대적으로 밀도가 낮은 물체를 생성할 수 있다.

실시예 2 및 실시예 3에 대한 실시예 1의 비교에서, 고체 일체형 표피는 강도를 위하여 연신도를 더 크게 하고, 제2팽창을 포함하여 더 높은 기체 농도에서도 블리스터 형성을 억제한다는 것이 명백하다. 종래 기술에서 발포 열성형에 통상적으로 사용한 폐쇄형 도구보다, 한면 개방형 도구를 사용하는 것이 일체형 표피에서 가능하다.

상기 상세한 설명이 많은 상세 사항을 포함하고 있지만, 이는 본 발명의 범위를 제한하고자 함이 아니라, 단지 본 발명의 현재 바람직한 구체예 중 몇몇을 예시하고자 함이다. 다양한 다른 구체예 및 세분화가 이 범위 내에서 가능하며, 이 중 다수는 상기 일반 용어에 논의되어 있다.

본 발명을 특정한 상세 정도로 기재하였으나, 본 발명의 발명 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위에서 당업자가 본 발명의 구성 요소를 바꿀 수 있다는 것을 인지해야 한다. 따라서, 본 발명은 본원에 개시된 특이적인 형태 세트에 제한되는 것이 아니라, 본 발명의 범위 내에 합리적으로 포함될 수 있는 상기 대안, 변형 및 등가물을 포함하고자 한다. 본 발명은 본원에 첨부된 청구의 범위 및 이의 균등 범위에 의해서만 제한된다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

열성형용 중합체계 물질의 가소성을 가역적으로 향상시키는 방법으로서,

- (a) 기체 채널링 수단(channeling means)으로 중합체계 원료(raw material)의 물품을 삽입(interleaving)하는 단계;
  - (b) 상승 압력에서, 삽입시킨 물품을 중합체 중에 가용성인 가소화 기체에 중합체 내에서 기체의 목적하는 농도를 얻는데 충분한 시간 동안 노출시키고, 그럼으로써 적어도 부분적으로 기체-포화되고 그리고 가소화된 노출 중합체계 물품을 형성하는 단계; 및
  - (c) 노출 중합체계 물품을 감압시키고 그리고 기체 채널링 수단으로부터 물품을 분리하는 단계
- 를 포함하는 방법.

#### 청구항 2.

중합체계 대상물(object)을 고선명(high definition)으로 열성형시키는 방법으로서,

- (a) 기체 채널링 수단으로 중합체계 원료의 물품을 삽입하는 단계;
  - (b) 상승 압력에서, 삽입시킨 물품을 중합체 중에 가용성인 비-반응성 기체에 중합체 내에서 기체의 목적하는 농도를 얻는데 충분한 시간 동안 노출시키고, 그럼으로써 적어도 부분적으로 기체-포화된 노출 중합체계 물품을 형성하는 단계;
  - (c) 노출 중합체계 물품을 감압시키고 그리고 기체 채널링 수단으로부터 물품을 분리하는 단계; 및
  - (d) 적어도 부분적으로 기체-포화된 중합체계 물품으로부터 대상물을 열성형시키는 단계
- 를 포함하는 방법.

#### 청구항 3.

제2항에 있어서, 열성형 이전에 물품을 발포시키는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 4.

제3항에 있어서, 물품을 노출시키는 동안 중합체 내에서 기체의 적절한 농도를 수득함으로써 그리고 감압 후 노출 물품의 유리 전이 온도와 동일한 온도 또는 그 이상으로 물품을 가열함으로써 물품을 발포시키는 것인 방법.

#### 청구항 5.

제4항에 있어서, 감압 후 비노출 중합체에 대한 유리 전이 온도 이하의 온도로 물품을 가열하는 것인 방법.

#### 청구항 6.

제4항에 있어서, 노출 중합체의 유리 전이 온도와 동일한 온도 또는 그 이상의 온도 및 노출 물품의 용융 온도 이하로 물품을 가열하는 것인 방법.

#### 청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 물질 또는 대상물이 사전 발포시킨 중합체를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 8.

제2항에 있어서, 열성형시키는 단계가 물품의 유리 전이 온도와 그것의 용융 온도 사이의 온도로 물품을 가열하는 단계를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 9.

제8항에 있어서, 열성형 온도가 중합체계 원료의 용융 온도보다는 유리 전이 온도에 더 가까운 것인 방법.

#### 청구항 10.

제2항에 있어서, 물품을 열성형시키는 때에 물품을 발포시키는 것인 방법.

#### 청구항 11.

제2항에 있어서, 가열하지 않고 물품을 성형시킴으로써 물품을 열성형시키는 것인 방법.

#### 청구항 12.

발포시키지 않은 중합체계 대상을 고선명 및 심부 드로잉(deep draw)이 가능하도록 성형시키는 방법으로서,

(a) 기체 채널링 수단으로 중합체계 원료의 물품을 삽입하는 단계;

- (b) 상승 압력에서, 삽입시킨 물품을 중합체 중에 가용성인 가소화 기체에 중합체 내에서 기체의 목적하는 농도를 얻는데 충분한 시간 동안 노출시키고, 그럼으로써 적어도 부분적으로 기체-포화된 노출 중합체계 물품을 형성하는 단계;
- (c) 기체 채널링 수단으로부터 물품을 분리하는 단계;
- (d) 압력 하에서, 적어도 부분적으로 기체-포화된 중합체계 물품으로부터 대상물을 열성형시키는 단계; 및
- (e) 성형된 대상물을 감압시키고 그리고 가소화 기체를 탈착하도록 방치하는 단계
- 를 포함하는 방법.

### 청구항 13.

제12항에 있어서, 기체-포화된 중합체계 물품에 추가 열을 공급하지 않고 대상물을 성형시키는 단계를 수행하는 것인 방법.

### 청구항 14.

제13항에 있어서, 물품이 두 면을 가지며 그리고 물품의 두 면 사이의 압력 차이를 이용함으로써 대상물을 성형시키는 것인 방법.

### 청구항 15.

제13항에 있어서, 기계적 수단을 이용하여 대상물을 성형시키는 것인 방법.

### 청구항 16.

제13항에 있어서, 압력을 이용하여 대상물을 성형시키는 것인 방법.

### 청구항 17.

제13항에 있어서, 물품에 기계적 수단을 이용하여 대상의 목적하는 형상으로 대상을 성형시키는 것인 방법.

### 청구항 18.

제12항에 있어서, 물품이 사전 발포시킨 중합체를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 19.

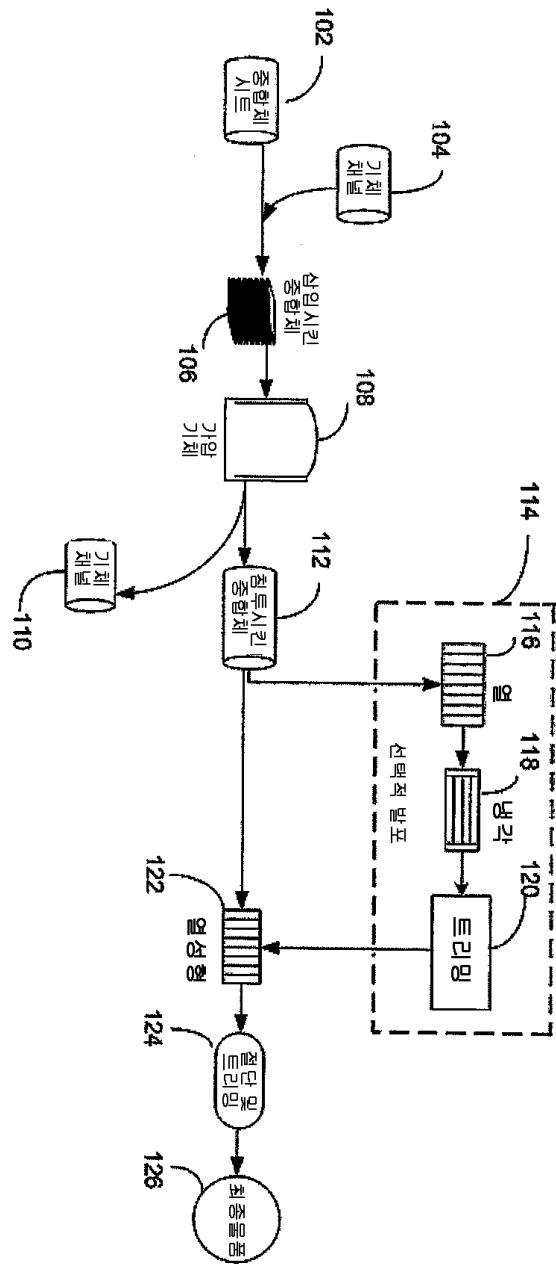
수직으로부터 35도 이하의 각을 가지는 벽을 갖는, 열성형 발포 대상을 제조하는 방법.

### 청구항 20.

깊이 대 폭의 비가 1:1을 초과하는, 열성형 발포 대상물을 제조하는 방법.

도면

도면1



도면2

