



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 24 151 T2 2005.07.07**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 960 015 B1**

(51) Int Cl.7: **B29C 67/24**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 24 151.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL98/00093**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 905 869.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/035818**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **20.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(30) Unionspriorität:  
**1005294 17.02.1997 NL**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:  
**Stichting Dutch Polymer Institute, Eindhoven, NL**

(72) Erfinder:  
**RASTOGI, Sanjay, NL-5641 DR Eindhoven, NL;  
LEMSTRA, Jan, Pieter, NL-5502 HK Veldhoven,  
NL; KOETS, Paul, Peter, NL-5624 KR Eindhoven,  
NL**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte Dr. Solf & Zapf, 81543 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR VERARBEITUNG VON POLYETHYLEN MIT EINEM MOLEKULARGEWICHT  
VON ZUMINDEST 400.000 DURCH HEIZEN BEI HOHEM DRUCK**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verarbeiten von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) mit einem Molekulargewicht von mindestens 400.000 durch Erhitzen unter erhöhtem Druck, gefolgt von Abkühlen, ein derart gewonnenes UHMWPE und eine biomedizinische Anwendung dieses UHMWPE.

**[0002]** Ein derartiges Verfahren zum Verarbeiten von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) mit einem Molekulargewicht von mindestens 400.000 ist aus dem US-Patent Nr. 4 587 163 bekannt. Dieses Verfahren umfasst das Erhitzen von UHMWPE-Pulver bzw. einem ähnlichen teilweise geschmolzenen, schmelzkristallisierten Material auf eine Temperatur von 220 bis 320°C in Abwesenheit von Sauerstoff unter einer Kompressionslast von etwa 1.500–2.000 Pfund (1 Pfund = 0,454 kg) für etwa 10 Minuten. Daraufhin wird das Material einer Kompressionslast von etwa 12.000 bis 14.000 Pfund (1 Pfund = 0,454 kg) bei einer Temperatur von etwa 150°C für 10 Minuten unterworfen, woraufhin das resultierende Material auf Umgebungstemperatur unter einer Kompressionslast von etwa 1.500 Pfund (1 Pfund = 0,454 kg) abgekühlt wird, um eine halbkristalline Morphologie zu erzielen, wodurch das Gedächtnis an die granuläre Natur des ursprünglichen Ausgangsmaterials nicht länger vorhanden ist. Obwohl der Kompressionswert präzise genannt ist, ist es nicht klar, welche Bereichseinheit zutrifft, wenn der Druck in Kraft/Fläche angegeben ist. Umstände wie diese führen dazu, dass das Ausgangsmaterial vollständig schmilzt unter Bildung einer homogenen Schmelze, in welcher die vorausgehende granuläre Struktur nicht länger vorhanden ist. In Übereinstimmung mit diesem US-Patent findet eine vollständige Verschmelzung der Pulverpartikel von ultrahochmolekularem Polyethylen statt, wodurch eine gleichmäßige schmelzkristalline Morphologie bei Erwärmung auf eine Temperatur höher als 220°C erhalten wird. Zusätzlich hierzu ist es aus dieser Druckschrift bekannt, dass lediglich eine teilweise Verschmelzung der Pulverpartikel bei Temperaturen niedriger als 220°C stattfindet, was auf der hohen Schmelzviskosität (im Temperaturbereich von 145 bis 210°C) beruht, wodurch die Ausbildung eines molekularen Netzwerks zwischen den Pulverpartikeln verhindert wird. Der hohe Grad an physikalischen Verwicklungen behindert Kettenbeweglichkeit während der Kompressionsformverabeitung; in Übereinstimmung mit dem US-Patent kann eine wirksame Kettendurchdringung zwischen Pulverpartikeln bei einer Erhitzung des Rohpulvermaterials bzw. eines teilweise geschmolzenen schmelzkristallisierten Materials auf eine Temperatur über 220°C nicht stattfinden, bei welcher Temperatur die Schmelzviskosität signifikant niedriger ist.

**[0003]** Experimente haben gezeigt, dass derart zu-

beritetes UHMWPE, wenn es bei künstlichen Hüftgelenken zum Einsatz kommt, in denen ein Metallbolzen, der in dem Schenkel zu liegen kommt, mit einer UHMWPE-Schicht versehen ist, wobei der Stift in dem Hohlraum der Hüfte zu liegen kommt, nach einer Nutzungszeitdauer von etwa 7 Jahren derart stark verschleißt, dass der Metallzapfen aus dem Körper chirurgisch entfernt werden muss, um ihn durch einen neuen Zapfen zu ersetzen. Eine derartige Operation nach relativ kurzer Nutzungszeitdauer ist unerwünscht. In der Zukunft wird die Anzahl an künstlichen Hüftgelenken, die sich im Einsatz befinden, außerdem größer werden, was eine längere Nutzungszeitdauer wünschenswert macht.

**[0004]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht deshalb darin, ein Polyethylen mit einem hohem Molekulargewicht von zumindest 400.000 zu schaffen, wobei dieses Material eine größere Verschleißbeständigkeit aufweist als zum Stand der Technik gehörendes UHMWPE.

**[0005]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Verarbeiten von Polyethylen mit einem ultrahohem Molekulargewicht von zumindest 400.000 zu schaffen, welches Verfahren unter einer signifikant niedrigeren Temperatur und niedrigerem Druck ausgeführt werden kann als dies beim Stand der Technik bekannt ist.

**[0006]** Das einleitend genannte Verfahren ist in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass UHMWPE mit einer lamellaren Stärke < 12 nm und einer Schmelztemperatur bei Luftdruck > 141°C verwendet wird, wobei das Erhitzen bei einem erhöhten Druck über eine transiente Hexagonalphase stattfindet, welche in der Figur durch eine schraffierte Zone dargestellt ist, die unter der Gleichgewichtslinie des Phasenübergangs orthorhombische Phase – flüssige Phase liegt, welche Zone durch Punkte  $(P_1, T_1')$ ,  $(P_2, T_1')$ ,  $(P_2, T_2)$  und  $(P_1, T_1)$  eingeschlossen ist, wobei  $T_1$  und  $T_2$  die Gleichgewichtstemperaturen darstellen, die jeweils mit den Drücken  $P_1$  und  $P_2$  assoziiert sind, gefolgt vom Erhitzen bis zum Schmelzen und Abkühlen auf Raumtemperatur.

**[0007]** Das UHMWPE-Phasendiagramm ist allgemein unterteilt in drei getrennte Phasenbereiche, d. h., eine orthorhombische Phase, eine hexagonale Phase und eine flüssige Phase, und in dem Artikel mit dem Titel "Equilibrium triple point pressure and pressure-temperature phase diagram of polyethylene", Polymer 1992, Bd. 33, Ausgabe 12, von Hikosaka, M. et al., ist dieses erläutert. Der thermodynamisch kritische Punkt  $Q_0$  ist assoziiert mit einem Druck  $Q_p$  von 3, 5 kbar und einer Temperatur  $Q_t$  von 230°C, und für UHMWPE mit einem Molekulargewicht von zumindest 400.000 hängt er nicht von der Höhe des Molekulargewichts ab. Die transiente he-

xagonale Phase liegt unter der Gleichgewichtslinie der flüssigen orthorhombischen Phase, wie durch den schraffierten Teil in der anliegenden schematischen [Fig. 1](#) dargestellt.

**[0008]** Ein derartiges Verfahren zum Verarbeiten von UHMWPE ist aus der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 614 347 ebenfalls bekannt, demnach Polyethylen ein ultrahohes Molekulargewicht von zumindest 400.000, einen kristallinen Schmelzpunkt größer als 144°C und eine Kristall-Morphologie aufweist, umfassend eine bimodale Verteilung molekularer Kettenfaltungsabstände, wobei eine Gruppe 200 bis 800 nm groß ist, während die andere Gruppe 5 bis 50 nm groß ist, wobei die Verarbeitung durchgeführt wird, indem Polyethylen mit einem hohen Molekulargewicht von zumindest 400.000 einem Fluid ausgesetzt wird, das einen Druck von zumindest 2 kbar aufweist und eine Temperatur von 190 bis 300°C für zumindest 0,5 Stunden, woraufhin die Temperatur auf etwa 160 bis 170°C verringert oder auf eine geringere Temperatur verringert wird, wobei der Druck auf zumindest 2 kbar gehalten wird, wobei schließlich auf eine Temperatur von etwa 130 bis 0°C oder eine geringere Temperatur abgekühlt und der Druck auf etwa 1 bar reduziert wird.

**[0009]** Das Verfahren in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung unterscheidet sich signifikant von dem in der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 614 347 offenbarten Verfahren, weil Heizen bei erhöhtem Druck in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung über eine transiente hexagonale Phase ausgeführt wird, welche Phase unter niedrigeren Druck- und Temperaturbedingungen gewonnen wird als im Fall der hexagonalen Phase, die in dieser europäischen Patentanmeldung erläutert ist. Die Verarbeitung des Ausgangsmaterials über die transiente hexagonale Phase zur Gewinnung eines Materials, das zufriedenstellende Eigenschaften in Bezug auf Verschleißbeständigkeit besitzt, ist aus dieser Veröffentlichung nicht bekannt. Zusätzlich unterscheidet sich das Ausgangsmaterial der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 614 347 signifikant von demjenigen der vorliegenden Anmeldung, weil die Erfinder der vorliegenden Anmeldung ein spezielles Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht verwenden, welches Polymer eine lamellare Dicke von weniger als 12 nm und eine Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck > 140°C aufweist, bevorzugt eine lamellare Dicke von 5 bis 12 nm und eine Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck von 141 bis 148°C. Experimente haben gezeigt, dass dann, wenn die lamellare Dicke größer als 12 nm ist, keine vollständige Verschmelzung des Ausgangsmaterials stattfindet. Eine entsprechende Wirkung wird beobachtet, wenn die Schmelztemperatur niedriger als 141°C, beispielsweise 140°C ist. Die Obergrenze der geeigneten Schmelztemperatur ist durch das verwendete UHMWPE festgelegt.

**[0010]** Experimente in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung haben die Beziehung zwischen der Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck, der lamellaren Dicke und dem Verfahren gezeigt, das ausgeführt wird zur Verarbeitung von UHMWPE über die transiente hexagonale Phase zur Gewinnung von UHMWPE, das bessere Verschleißbeständigkeitseigenschaften besitzt als UHMWPE, das in Übereinstimmung mit Verfahren verarbeitet wurde, welche Temperatur- und Druckbedingungen nutzen, die signifikant höher sind als diejenigen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Das Vorliegen dieser transienten hexagonalen Phase in dem orthorhombischen Phasenbereich bildet einen wesentlichen Aspekt des Verfahrens in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung.

**[0011]** Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung erklären sich dies so, wie im folgenden angeführt, obwohl bemerkt wird, dass eine derartige Erklärung auf freiwilliger Basis erfolgt. Es wird angenommen, dass das Schmelzen der lamellaren Kristalle, die eine lamellare Dicke < 12 nm besitzen, über eine metastabile transiente hexagonale Phase stattfindet, welche Phase in der thermodynamisch stabilen orthorhombischen Phase zu liegen kommt. Nach Beendigung des Schmelzprozesses und der Rekristallisierung aus der Schmelze wird das Vorliegen einer transienten hexagonalen Phase nicht mehr beobachtet. Während des Erhitzens und dem Altern der Proben, die in Lösung kristallisiert wurden, wird die Dicke der lamellaren Kristalle größer, insbesondere in der mobilen hexagonalen Phase, und das Aussehen einer transienten hexagonalen Phase kann auf die ursprüngliche, kleine lamellare Dicke zurückgeführt werden. Die lamellare Dicke des Ausgangsmaterials mit ultrahohem Molekulargewicht ist für die vorliegende Erfindung deshalb wesentlich. Die Verwendung von Polyethylen mit einem ultrahohen Molekulargewicht von zumindest 400.000 und mit einer lamellaren Dicke < 12 nm und einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck > 141°C, welche Kristalle hochgradig metastabil sind, kann der Übergang von der orthorhombischen Phase in die transiente hexagonale Phase bei einem Druck von etwa 1 kbar bereits stattfinden, welcher Druck signifikant niedriger als der Druck ist, der in den Druckschriften gemäß dem Stand der Technik genannt ist.

**[0012]** Die anliegenden Figuren zeigen das Phasendiagramm von Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht. Der Punkt Q, der mit einem Druck  $Q_p$  und einer Temperatur  $Q_t$  assoziiert ist, stellt den Gleichgewichtspunkt der drei Phasenübergänge dar, d. h., des Übergangs von der rhombischen Phase in die hexagonale Phase, des Übergangs von der hexagonalen Phase auf die flüssige Phase, und des Übergangs von der orthorhombischen Phase auf die flüssige Phase. Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben festgestellt, dass eine transiente hexa-

gonale Phase in dem orthorhombischen Bereich vorliegt, welche transiente hexagonale Phase durch den schraffierten Bereich dargestellt, und durch Drücke  $P_1$  und  $P_2$  und Temperaturen  $T_1'$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  festgelegt ist.

**[0013]** Die transiente hexagonale Phase wird erzielt, indem ein spezielles Polyethylen mit einem ultrahohen Molekulargewicht Heizen unter Überdruck unterworfen wird, welche Temperatur- und Druckgrenzen bezeichnet sind durch  $T_1'$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $P_1$  und  $P_2$  in dem Phasendiagramm. Der Begriff "spezielles Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht" bedeutet Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht ( $M_w > 400.000$ ) mit einer lamellaren Dicke  $> 12$  nm, insbesondere im Bereich von 5 bis 12 nm, und einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck  $> 141^\circ\text{C}$ , insbesondere im Bereich von 141 bis  $148^\circ\text{C}$ . Obwohl eine derartige transiente hexagonale Phase nicht scharf definiert ist, liegt sie in dem Druckbereich von 0, 5 kbar ( $P_1$ ) bis 3, 4 kbar ( $P_2$ ) und einer Temperatur von zumindest  $155^\circ\text{C}$  ( $T_1'$ ) vor. Die Werte für  $T_1$  und  $T_2$  werden ermittelt durch die Gleichgewichtslinie der Übergangsphase von der flüssigen auf die orthorhombische Phase, und sie belaufen sich auf  $160^\circ\text{C}$  ( $T_1$ ) bzw.  $220^\circ\text{C}$  ( $T_2$ ).

**[0014]** Heizen ausgehend von Umgebungstemperatur findet bevorzugt unter erhöhtem Druck von zumindest 0,5 kbar, besonders bevorzugt 0,8 kbar statt. Wenn ein erhöhter Druck von weniger als 0,5 kbar verwendet wird, kann eine Verarbeitung über die transiente hexagonale Phase nicht stattfinden, wodurch die gewünschten Materialeigenschaften nicht erzielt werden können.

**[0015]** Ein Erhitzen ausgehend von Umgebungstemperatur unter erhöhtem Druck findet bevorzugt bis zumindest  $155^\circ\text{C}$  statt, welcher Wert die untere Grenze der transienten hexagonalen Phase bezeichnet. Wenn eine Temperatur von weniger als  $155^\circ\text{C}$  verwendet wird, kann UHMWPE mit ultrahohem Molekulargewicht über die transiente hexagonale Phase nicht verarbeitet werden.

**[0016]** Zu dem Zeitpunkt, zu welchem die transiente hexagonale Phase während des Erhitzens unter erhöhtem Druck erreicht wird, ist es bevorzugt, die Aufheizgeschwindigkeit derart zu reduzieren, dass eine minimale Aufenthaltszeit in der transienten hexagonalen Phase erzielt wird, um das Schmelzen der UHMWPE-Partikel im wesentlichen vollständig zu bewirken. Wenn ein vollständiges Schmelzen der UHMWPE-Partikel in der transienten hexagonalen Phase nicht erzielt wird, besitzt das derart gewonnene UHMWPE keine ausreichende Verschleißbeständigkeit. Die Erhitzungsgeschwindigkeit ausgehend von Umgebungstemperatur auf die transiente hexagonale Phase muss höher sein als die Erhitzungsgeschwindigkeit, die verwendet wird, sobald die transiente hexagonale Phase erreicht worden ist. Wenn

eine geringe Erhitzungsgeschwindigkeit verwendet wird, bis die transiente hexagonale Phase erreicht ist, neigen die UHMWPE-Kristalle dazu, eine größere lamellare Dicke einzunehmen, was mit dem Risiko verbunden ist, dass eine lamellare Dicke größer als 12 nm erreicht wird, was zur Folge hat, dass eine Verarbeitung über die transiente hexagonale Phase nicht mehr stattfindet.

**[0017]** Sobald die transiente hexagonale Phase erreicht ist, wird das Erhitzen unter erhöhtem Druck fortgesetzt, bis auf eine Temperatur über der Schmelztemperatur, welche Temperatur über der Gleichgewichtslinie für die orthorhombische und flüssige Phase liegt, wie in der anliegenden Figur mit dem Phasendiagramm dargestellt. Sobald das Ausgangsmaterial geschmolzen ist, wird das Aggregat gekühlt. Dieser Kühlvorgang kann oder kann auch nicht unter erhöhtem Druck stattfinden, bevorzugt unter Atmosphärendruck.

**[0018]** Experimente haben gezeigt, dass Heizen auf eine höhere als die Schmelztemperatur auf das Kühlen auf Umgebungstemperatur folgen kann, was oder was auch nicht stattfinden kann unter erhöhtem Druck. Wenn das Kühlen auf Atmosphärentemperatur unter Atmosphärendruck stattfindet, wird der Druck von dem System entfernt, sobald die gewünschte Schmelztemperatur erreicht worden ist, woraufhin Kühlen stattfindet. Es wird jedoch bemerkt, dass das Heizen von UHMWPE unter Überdruck von zumindest 0,5 kbar stattfinden muss. Bevorzugt wird dieses Heizen unter isobaren Bedingungen ausgeführt; eine geringfügige Druckerhöhung von etwa 200 bar ist jedoch zulässig, während eine Druckverringern von etwa 200 bar während des Heizens unter isobaren Bedingungen zu einem Produkt führt, das unerwünschte mechanische Eigenschaften besitzt.

**[0019]** Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die medizinische Anwendung des in Übereinstimmung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen UHMWPE. Der Begriff "medizinische Anwendung" bedeutet eine Anwendung in einem menschlichen Körper, beispielsweise für Sehnen, insbesondere für die Achillesferse, Kniescheiben, Hüftgelenke, sowie Anwendungen, bei welchen eine Kombination aus biomedizinischer Kompatibilität, Festigkeit und Verschleißbeständigkeit erforderlich sind, wie z. B. im Fall von Bandscheiben.

**[0020]** Andere Anwendungen, bei denen die Homogenität der Morphologien, die in Übereinstimmung mit der Erfindung erzielt werden, wesentlich ist, betreffen die Herstellung industrieller Komponenten mit hoher Verschleißbeständigkeit, wie etwa Lager, Zahnräder, Dichtungen, Förderbandbestandteile und weitere industrielle Komponenten, die aktuell aus Metall hergestellt werden. Auch Rohrleitungen, insbesondere Innenauskleidungen und Bodenschichten

für Skier sind als geeignete industrielle Anwendungen zu nennen.

**[0021]** Die vorliegende Erfindung wird nunmehr unter Bezug auf Beispiele näher erläutert. Hierbei wird bemerkt, dass die vorliegende Erfindung in keinster Weise auf spezielle Beispiele, wie etwa die nachfolgenden Beispiele beschränkt ist.

#### Beispiel 1

**[0022]** Polyethylen mit einem Molekulargewicht von 500.000 (Hostalen GUR 4130, vermarktet von Hoechst) mit einer mittleren lamellaren Dicke von 8 nm und einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck von 145°C wurde einem Überdruck von 0,8 kbar bei einer Temperatur von 25°C unterworfen. Daraufhin wurde die Temperatur unter isobaren Bedingungen auf 150°C erhöht bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 8°C/min. Erhitzen von 150°C auf 200°C wurde unter demselben Druck mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1°C/min ausgeführt. Bei 200°C war das Ausgangsmaterial vollständig geschmolzen. Die Probe wurde ausgehend von 200°C bis Raumtemperatur bei einem Druck von 0,8 kbar und mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10°C/min abgekühlt. Die Raumtemperatur des Drucks wurde auf Atmosphärenbedingungen reduziert, und die Probe wurde aus der Druckzelle entnommen. Eine Elektronenmikroskopaufnahme zeigte, dass vollständiges Schmelzen der Polymerkristalle stattgefunden hatte.

#### Beispiel 2

**[0023]** Polyethylen mit einem Molekulargewicht von 500.000 (Hostalen GUR 4130, vermarktet von Hoechst) mit einer lamellaren Dicke von 9 nm und einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck von 145°C wurde derselben Behandlung wie in Beispiel 1 unterworfen, mit der Ausnahme, dass andere Temperatur- und Druckbedingungen verwendet wurden. Der Druck war mit 1,2 kbar gewählt und die Temperatur wurde unter isobaren Bedingungen auf 160°C mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 8°C/min erhöht, gefolgt durch weiteres Erhitzen auf 220°C mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1°C/min. Bei 220°C schien das Ausgangsmaterial vollständig geschmolzen zu sein. Die Probe wurde daraufhin auf Raumtemperatur mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10°C/min abgekühlt, wodurch der Druck beibehalten wurde. Bei Raumtemperatur wurde der Druck auf Atmosphärenbedingungen reduziert, und die Probe wurde aus der Druckzelle entnommen. Eine Elektronenmikroskopaufnahme zeigte, dass das derart zubereitete Material vollständiges Schmelzen der Partikel zeigt.

#### Beispiel 3

**[0024]** Polyethylen mit einem Molekulargewicht von 500.000 (Hostalen GUR 4130, vermarktet von Hoechst) mit einer lamellaren Dicke von 12 nm und einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck von 145°C wurde derselben Behandlung wie in Beispiel 1 unterworfen, mit der Ausnahme, dass die Temperatur- und die Druckbedingungen geändert waren. Bei Raumtemperatur wurde der Druck 2,0 kbar erhöht, woraufhin die Probe unter isobaren Bedingungen auf 170°C erhitzt wurde, mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 8°C/min, gefolgt von einer weiteren Erhitzung auf 225°C mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1°C/min. Bei 225°C schien das Ausgangsmaterial vollständig geschmolzen zu sein. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht worden war, wurden das Aggregat unter Druck auf Raumtemperatur gekühlt und der Druck wurde von dem System bei dieser Temperatur entfernt. Eine Elektronenmikroskopaufnahme zeigte, dass das derart zubereitete Polyethylen eine halbkristalline Morphologie besitzt, wodurch vollständige Fusion der Partikel stattgefunden hatte.

#### Beispiel 4

**[0025]** Die Behandlung gemäß Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass das Abkühlen auf Raumtemperatur unter Atmosphärenbedingungen stattgefunden hatte. Eine Elektronenmikroskopaufnahme zeigte, dass die Polyethylenpartikel keine getrennten Bereiche zeigen.

#### Beispiel 5

**[0026]** Die Behandlung gemäß Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass der Druck während des Heizens und Abkühlens 1,4 kbar betrug. Das derart zubereitete Polyethylen entspricht dem in Beispiel 1 zubereiteten Polyethylen.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0027]** Dieselben Temperatur- und Druckbedingungen wie in Beispiel 1 wurden mit der Ausnahme verwendet, dass das Polyethylen mit einem Molekulargewicht von 500.000, einer lamellaren Dicke von 11 nm und einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck von 140°C verwendet wurde. Die Elektronenmikroskopaufnahme zeigte, dass kein vollständiges Schmelzen der ursprünglichen Polyethylenpartikel stattgefunden hatte. Dieses Vergleichsbeispiel zeigt, dass ein Polyethylen mit einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck von weniger als 141°C zu einem Endprodukt mit unerwünschten mechanischen Eigenschaften führt.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0028]** Dieselben Temperatur- und Druckbedingungen wie in Beispiel 1 wurden mit der Ausnahme verwendet, dass das Polyethylen mit einem Molekulargewicht von 500.000, einer lamellaren Dicke von 13 nm und einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck von 142°C verwendet wurde. Die Elektronenmikroskopaufnahme zeigte dasselbe Ergebnis wie im Fall des Vergleichsbeispiels 1. Die Ergebnisse des Vergleichsbeispiels 1 zeigen, dass ein Polyethylen mit einer lamellaren Dicke von 13 nm zu einem Endprodukt führt, das unerwünschte mechanische Eigenschaften besitzt.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0029]** Polyethylen mit einem Molekulargewicht von 500.000 (Hostalen GUR 4130 vermarktet von Hoechst), mit einer mittleren lamellaren Dicke von 8 nm und mit einer Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck von 145°C wurde einem Überdruck von 0,8 kbar bei einer Temperatur von 25°C unterworfen. Daraufhin wurde die Temperatur auf 200°C unter isobaren Bedingungen erhöht bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1°C/min. Sobald diese Temperatur erreicht worden war, fand ein Abkühlen auf Raumtemperatur unter Druck mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10°C/min statt. Bei Raumtemperatur wurde der Druck auf Atmosphärenbedingungen reduziert und die Probe wurde aus der Druckzelle entfernt. Eine Elektronenmikroskopaufnahme zeigte, dass keine vollständige Verschmelzung der polymeren Kristalle stattgefunden hatte. Die langsame Erhitzungsgeschwindigkeit während der gesamten Verarbeitung führt zu einer Vergrößerung der lamellaren Dicke der UHMWPE-Kristalle auf einen Wert > 12 nm, wodurch keine Verarbeitung über die transiente hexagonale Phase stattgefunden hat.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0030]** Dasselbe Ausgangsmaterial wie im Fall des Vergleichsbeispiels 3 wurde einem Überdruck von 0,8 kbar ausgehend von Umgebungstemperatur ausgesetzt. Daraufhin wurde die Temperatur unter isobaren Bedingungen auf 200°C erhöht mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 8°C/min. Sobald diese Temperatur erreicht war, wurde die Probe so weiter verarbeitet, wie im Vergleichsbeispiel 3 erläutert. Eine Elektronenmikroskopaufnahme zeigte, dass keine vollständige Verschmelzung der Polymerkristalle stattgefunden hatte. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung führen diese unvollständige Verschmelzung auf die Tatsache zurück, dass die Aufenthaltzeit in der transienten hexagonalen Phase zu kurz ist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Verarbeiten von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) von mindestens 400.000 durch Erhitzen unter einem erhöhten Druck, gefolgt von Abkühlen, dadurch gekennzeichnet, dass UHMWPE mit einer lamellaren Stärke < 12 nm und einer Schmelztemperatur bei Luftdruck > 141°C verwendet wird, wobei das Erhitzen bei einem erhöhten Druck über eine transiente Hexagonalphase stattfindet, welche in der Figur durch eine schraffierte Zone dargestellt ist, die unter der Gleichgewichtslinie des Phasenübergangs orthorhombische Phase – flüssige Phase liegt, welche Zone durch Punkte  $(P_1, T_1')$ ,  $(P_2, T_1')$ ,  $(P_2, T_2)$  und  $(P_1, T_1)$  eingeschlossen ist, wobei  $T_1$  und  $T_2$  die Gleichgewichtstemperaturen darstellen, die jeweils mit den Drücken  $P_1$  und  $P_2$  assoziiert sind, gefolgt vom Erhitzen bis zum Schmelzen und Abkühlen auf Raumtemperatur,

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen ab Raumtemperatur unter einem erhöhten Druck von mindestens 0,5 kbar erfolgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen ab Raumtemperatur unter einem erhöhten Druck von mindestens 0,8 kbar erfolgt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen ab Raumtemperatur unter einem erhöhten Druck bis auf eine Temperatur von mindestens 155°C erfolgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufwärmgeschwindigkeit in der transienten Hexagonalphase reduziert wird, um die Verweilzeit in der transienten Hexagonalphase zu steigern, um im Wesentlichen das komplette Schmelzen der UHMWPE-Partikel zu bewirken.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen unter einem erhöhten Druck fortgesetzt wird, bis die Temperatur die Schmelztemperatur übersteigt, wonach das Abkühlen stattfindet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlen bei Luftdruck stattfindet.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass UHMWPE mit einer Schmelztemperatur bei Luftdruck im Bereich von 141 bis 148°C verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass UHMWPE mit einer lamellaren Stärke

im Bereich von 5 bis 12 nm verwendet wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufwärmgeschwindigkeit maximal  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  beträgt, bis die transiente Hexagonalphase erreicht ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufwärmgeschwindigkeit 5 bis  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufwärmgeschwindigkeit 0,5 bis  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  beträgt, sobald die transiente Hexagonalphase erreicht ist.

13. UHMWPE, das nach einem der vorhergehenden Ansprüche gewonnen wird.

14. Biomedizinische Anwendung von UHMWPE, dadurch gekennzeichnet, dass UHMWPE nach Anspruch 13 verwendet wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIGUR

