

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11 1005294

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1005294

22 Ingediend: 17.02.97

51 Int.Cl.<sup>6</sup>  
B29C53/52, B29D31/02, B29D15/00,  
A61L27/00

41 Ingeschreven:  
18.08.98

47 Dagtekening:  
18.08.98

45 Uitgegeven:  
01.10.98 I.E. 98/10

73 Octrooihouder(s):  
Technische Universiteit Eindhoven te  
Eindhoven.

72 Uitvinder(s):  
Sanjay Rastogi te Eindhoven  
Pieter Jan Lemstra te Veldhoven  
Peter Paul Koets te Eindhoven

74 Gemachtigde:  
Ir. J.J.H. Van kan c.s. te 5600 AP Eindhoven.

54 Werkwijze voor het verwerken van polyetheen met een zeer hoog molecuulgewicht (UHMWPE) van ten minste 400.000 door verwarmen onder verhoogde druk en daarna afkoelen, aldus verkregen UHMWPE en een biomedische toepassing hiervan.

57 Werkwijze voor het verwerken van polyetheen met een zeer hoog molecuulgewicht (UHMWPE) van ten minste 400.000 door verwarmen onder verhoogde druk en daarna afkoelen waarbij UHMWPE met een lameldikte < 12 nm en een smelttemperatuur bij atmosferische druk groter dan 141°C wordt toegepast door het verwarmen onder verhoogde druk uitvoeren via een hexagonale overgangsfase, welke fase wordt weergegeven door een gebied, zoals gearceerd aangegeven in de figuur, gelegen onder de evenwichtslijn van de fase-overgang orthorhombische fase-vloeistoffase, welk gebied is omsloten door de punten (P<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>'), (P<sub>2</sub>, T<sub>1</sub>'), (P<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>) en (P<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>), waarbij T<sub>1</sub> en T<sub>2</sub> de evenwichtstemperaturen behorende bij de respectieve drukken P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> weergeven, vervolgens verwarmen tot smelten en afkoelen naar omgevingstemperatuur.

NL C 1005294

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het verwerken van polyetheen met een zeer hoog molecuulgewicht (UHMWPE) van ten minste 400.000 door verwarmen onder verhoogde druk en daarna afkoelen, aldus verkregen UHMWPE en een biomedische toepassing hiervan.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwerken van polyetheen met een zeer hoog molecuulgewicht (UHMWPE) van ten minste 400.000 door verwarmen onder verhoogde druk en daarna afkoelen, aldus verkregen UHMWPE en een biomedische toepassing van dergelijk UHMWPE.

Een dergelijke werkwijze voor het verwerken van polyetheen met een zeer hoog molecuulgewicht (UHMWPE) van ten minste 400.000 is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 4.587.163. Deze werkwijze omvat het verwarmen van poedervormig UHMWPE of een dergelijk gedeeltelijk gesmolten, in de smelt gekristalliseerd materiaal tot een temperatuur van 220-320 °C in afwezigheid van zuurstof bij een compressiebelasting van ongeveer 1500-2000 pound (1 pound = 0,454 kg) gedurende ongeveer 10 minuten. Vervolgens wordt bij een temperatuur van ongeveer 150 °C het materiaal gedurende 10 minuten onderworpen aan een compressie van ongeveer 12.000-14.000 pound (1 pound = 0,454 kg) waarna het resulterende materiaal onder een belasting van ongeveer 1500 pound (1 pound = 0,454 kg) naar omgevingstemperatuur wordt afgekoeld ter verkrijging van een semikristallijne morfologie waarbij het korrelachtige gedrag of geheugen van het oorspronkelijke uitgangsmateriaal niet meer aanwezig is. Hoewel de compressie nauwkeurig is weergegeven, is het niet duidelijk welke oppervlakte-eenheid van toepassing is om de druk weer te geven in kracht/oppervlakte. Dergelijke omstandigheden zorgen ervoor dat het uitgangsmateriaal volledig smelt ter vorming van een homogene smelt waarin de voorheen aanwezige korrelachtige structuur is verloren gegaan. Volgens dit Amerikaanse octrooischrift treedt volledige versmelting op van de poederdeeltjes van polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht, en daardoor ontstaat een uniforme, in de smelt gekristalliseerde morfologie, bij het verwarmen boven 220 °C. Daarnaast is het uit deze referentie bekend dat slechts gedeeltelijke versmelting van de poederdeeltjes onder 220 °C optreedt, hetgeen wordt veroorzaakt door de hoge smeltviscositeit (in het temperatuurgebied 145-210 °C) die de vorming van een moleculair netwerk tussen de poederdeeltjes verhindert. Bovendien verhindert de hoge mate

van fysische verstrengelingen de ketenmobiliteit tijdens het compressie-  
vormgevingsproces; een effectieve keten-interpenetratie tussen poederdeel-  
tjes kan volgens dit Amerikaanse octrooischrift slechts plaatsvinden na  
verwarming van het ruwe poedermateriaal of een gedeeltelijk gesmolten  
5 smelt-gekrystalliseerd materiaal boven een temperatuur van 220 °C bij welke  
temperatuur de smeltviscositeit significant lager is.

Uit experimenten is gebleken dat aldus bereid UHMWPE,  
indien toegepast in kunstheupen, waarbij een in het been aangebrachte  
metalen pen is voorzien van een laag UHMWPE, welke pen zich bevindt in  
10 de holle ruimte van de heup, na een gebruikersperiode van ongeveer 7 jaren  
aan zodanige slijtage onderhevig is, dat de metalen pen operatief uit het  
lichaam dient te worden verwijderd om te worden vervangen door een nieuwe  
pen. Een dergelijke operatie na een relatief korte gebruikersperiode is  
ongewenst. Bovendien zal in de toekomst het aantal toegepaste kunstheupen  
15 toenemen waardoor een langere gebruikersperiode is gewenst.

Het doel van de onderhavige uitvinding is daarom te  
voorzien in polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht van ten minste  
400.000, welk materiaal een betere bestandheid tegen slijtage heeft dan  
het volgens de stand van de techniek bekende UHMWPE.

20 Een ander doel van de onderhavige uitvinding is te  
voorzien in een werkwijze voor het bereiden van polyetheen met een zeer  
hoog molecuulgewicht van ten minste 400.000, welke werkwijze wordt  
uitgevoerd bij aanzienlijk lagere temperatuur- en drukomstandigheden dan  
bekend volgens de stand van de techniek.

25 De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, zoals  
vermeld in de aanhef, wordt gekenmerkt doordat UHMWPE met een lameldikte  
< 12 nm en een smelttemperatuur bij atmosferische druk > 141 °C wordt  
toegepast, waarbij het verwarmen onder verhoogde druk plaatsvindt via een  
hexagonale overgangsfase, welke fase wordt weergegeven door een gebied,  
30 zoals gearceerd aangegeven in de figuur, gelegen onder de evenwichtslijn  
van de fase-overgang orthorhombische fase-vloeistoffase, welk gebied is  
omsloten door de punten  $(P_1, T_1')$ ,  $(P_2, T_1')$ ,  $(P_2, T_2)$  en  $(P_1, T_1)$ , waarbij  
 $T_1$  en  $T_2$  de evenwichtstemperaturen behorende bij de respectieve drukken  
 $P_1$ ,  $P_2$  weergeven, vervolgens verwarmen tot smelten en afkoelen naar  
35 omgevingstemperatuur.

Het fasediagram van UHMWPE wordt in het algemeen  
onderverdeeld in drie afzonderlijke fasegebieden, te weten een orthorhombi-  
sche fase, een hexagonale fase en een vloeistoffase, en is beschreven in

het artikel "Equilibrium triple point pressure and pressure-temperature phase diagram of polyethylene", Polymer, 1992, volume 33, nummer 12 van Hikosaka, M., et al. Het thermodynamisch kritische punt  $Q_0$  is gelegen bij een druk  $Q_p$  van 3,5 kbar en een temperatuur  $Q_T$  van 230 °C en is voor UHMWPE met een molecuulgewicht van ten minste 400.000 onafhankelijk van de grootte van het molecuulgewicht. De hexagonale overgangsfase is gelegen onder de evenwichtslijn van de vloeistof-orthorhombische fase, zoals gearceerd is weergegeven in de bijgevoegde schematische figuur 1.

Een dergelijke werkwijze voor het verwerken van UHMWPE is ook bekend uit de Europese octrooiaanvraag 0 614 347 waarbij polyetheen met een zeer hoog molecuulgewicht van ten minste 400.000, een kristallijn smeltpunt groter dan 144 °C en een kristalmorfologie, omvattende een bimodale distributie van de moleculaire ketens, waarbij één groep een grootte heeft van 200 nm tot 800 nm en een andere groep een grootte van 5 tot 50 nm, wordt verwerkt door polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht van ten minste 400.000 te onderwerpen aan een vloeistofdruk van ten minste 2 kbar en een temperatuur van 190-300 °C gedurende ten minste 0,5 uur, vervolgens het verlagen van de temperatuur naar ongeveer 160-170 °C of lager, waarbij de druk op ten minste 2 kbar wordt gehandhaafd en tenslotte het afkoelen naar een temperatuur van ongeveer 130 °C of lager en het verlagen van de druk naar ongeveer 1 bar.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is wezenlijk anders dan beschreven in Europese octrooiaanvraag 0 614 347 omdat volgens de onderhavige uitvinding het verwarmen onder verhoogde druk wordt uitgevoerd via een hexagonale overgangsfase, welke fase bij lagere druk- en temperatuursomstandigheden is gelegen dan de in deze Europese octrooiaanvraag beschreven hexagonale fase. Het verwerken van het uitgangsmateriaal via de hexagonale overgangsfase ter verkrijging van een materiaal dat goede eigenschappen op het gebied van de bestandheid tegen slijtage bezit, is hieruit niet bekend. Daarnaast is het uitgangsmateriaal van de Europese octrooiaanvraag 0 614 347 wezenlijk anders dan volgens de onderhavige aanvraag omdat de onderhavige uitvinders een bijzonder polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht toepassen, welk polymeer een lameldikte heeft kleiner dan 12 nm en een smeltemperatuur bij atmosferische druk > 141 °C, bij voorkeur een lameldikte in het gebied van 5 nm - 12 nm en een smeltemperatuur bij atmosferische druk in het gebied van 141 °C - 148 °C. Uit experimenten is gebleken dat indien de lameldikte groter dan 12 nm is geen volledige versmelting van het uitgangsmateriaal

wordt waargenomen. Een overeenkomstig effect wordt waargenomen indien de smeltemperatuur lager dan  $141\text{ }^{\circ}\text{C}$  is, bijvoorbeeld  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De bovengrens van de geschikte smeltemperatuur wordt bepaald door het toegepaste UHMWPE.

De experimenten volgens de onderhavige uitvinding hebben  
5 de relatie aangetoond tussen de smeltemperatuur bij atmosferische druk, de lameldikte en de uit te voeren werkwijze om UHMWPE te verwerken via de hexagonale overgangsfase ter verkrijging van UHMWPE dat betere eigenschappen bezit op het gebied van de bestandheid tegen slijtage dan UHMWPE verwerkt volgens methoden onder toepassing van temperatuur- en  
10 drukomstandigheden die wezenlijk hoger zijn dan volgens de onderhavige uitvinding. De aanwezigheid van een dergelijke hexagonale overgangsfase in het orthorhombische fasegebied vormt een wezenlijk aspect van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

De onderhavige uitvinders hebben hiervoor de volgende  
15 verklaring maar het is duidelijk dat zij in geen geval tot een dergelijke verklaring zijn gebonden. Er wordt verondersteld dat het smelten van de lamelachtige kristallen met een lameldikte  $< 12\text{ nm}$  zich voltrekt via een metastabiele hexagonale overgangsfase, welke fase zich bevindt binnen de thermodynamisch stabiele orthorhombische fase. Na het voltooiën van het  
20 smelten en de herkristallisatie uit de smelt wordt het verschijnen van een hexagonale overgangsfase niet meer waargenomen. Tijdens het verwarmen en het verouderen van de in oplossing gekristalliseerde monsters neemt de dikte van de lamelachtige kristallen toe, in het bijzonder in de mobiele hexagonale fase, en het verschijnen van een hexagonale overgangsfase kan  
25 daarom in relatie worden gebracht met de oorspronkelijke, geringe lamelachtige dikte. De lameldikte van het uitgangsmateriaal polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht is daarom voor de onderhavige uitvinding van wezenlijk belang. Onder toepassing van polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht van ten minste  $400.000$  met een lameldikte  $< 12\text{ nm}$  en een  
30 smeltemperatuur bij atmosferische druk  $> 141\text{ }^{\circ}\text{C}$ , welke kristallen zeer metastabiel zijn, kan de overgang van de de orthorhombische fase naar de hexagonale overgangsfase reeds plaatsvinden bij een druk in de buurt van  $1\text{ kbar}$ , welke druk aanzienlijk lager is dan genoemd in de referenties volgens de stand van de techniek.

35 In de bijgevoegde figuur is het fasediagram van polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht weergegeven. Het punt Q, gelegen bij een druk  $Q_p$  en een temperatuur  $Q_T$ , is het evenwichtspunt van de drie fase-overgangen, te weten overgang van orthorhombische naar hexagonale

fase, overgang van hexagonale fase naar vloeibare fase en overgang van orthorhombische fase naar vloeibare fase. De onderhavige uitvinders hebben gevonden dat een hexagonale overgangsfase aanwezig is in het orthorhombische gebied, welke hexagonale overgangsfase door arcering is weergegeven en wordt begrensd door de drukken  $P_1$  en  $P_2$  en temperaturen  $T_1'$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ .

De hexagonale overgangsfase wordt bereikt door een bijzonder polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht te onderwerpen aan het verwarmen onder een overdruk, welke temperatuur- en drukgrenzen in het fasediagram respectievelijk met  $T_1'$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $P_1$  en  $P_2$  zijn aangeduid. Onder bijzonder polyetheen met zeer hoog molecuulgewicht wordt verstaan zeer hoog molecuulgewicht polyetheen ( $M_w > 400.000$ ) met een lameldikte  $< 12$  nm, met name in het gebied 5 nm - 12 nm, en een smelttemperatuur bij atmosferische druk  $> 141$  °C, met name in het gebied 141 - 148 °C. Hoewel een dergelijke hexagonale overgangsfase niet scherp is begrensd, bevindt het gebied zich tussen een druk van 0,5 kbar ( $P_1$ ) en 3,4 kbar ( $P_2$ ) en een temperatuur van ten minste 155 °C ( $T_1'$ ). De waarden voor  $T_1$  en  $T_2$  worden bepaald door de evenwichtslijn van de faseovergang vloeistoffase en orthorhombische fase en bedragen respectievelijk 160 °C ( $T_1$ ) en 220 °C ( $T_2$ ).

Het verwarmen vanaf omgevingstemperatuur vindt bij voorkeur plaats onder een verhoogde druk van ten minste 0,5 kbar, met name bij voorkeur 0,8 kbar. Indien een verhoogde druk lager dan 0,5 kbar wordt toegepast, dan kan het verwerken niet via de hexagonale overgangsfase plaatsvinden waardoor niet de gewenste materiaaleigenschappen kunnen worden verkregen.

Het verwarmen vanaf omgevingstemperatuur onder verhoogde druk vindt bij voorkeur plaats tot ten minste 155 °C, welke waarde de ondergrens aangeeft van de hexagonale overgangsfase. Indien een temperatuur lager dan 155 °C wordt toegepast, dan is het niet mogelijk UHMWPE met zeer hoog molecuulgewicht te verwerken via de hexagonale overgangsfase.

Op het moment dat de hexagonale overgangsfase tijdens het verwarmen onder verhoogde druk wordt bereikt, verdient het de voorkeur dat de opwarmingssnelheid zodanig wordt verlaagd dat een minimale verblijftijd in de hexagonale overgangsfase wordt verkregen om nagenoeg volledige versmelting van de UHMWPE-deeltjes tot stand te brengen. Indien geen volledig versmelting van de UHMWPE-deeltjes in de hexagonale overgangsfase tot stand wordt gebracht, dan wordt UHMWPE met onvoldoende bestandheid tegen slijtage verkregen. Bovendien moet de opwarmingssnelheid vanaf

omgevingstemperatuur tot het bereiken van de hexagonale overgangsfase hoger zijn dan de opwarmsnelheid na het bereiken van de hexagonale overgangsfase. Indien een langzame opwarmsnelheid wordt toegepast tot het bereiken van de hexagonale overgangsfase dan hebben de UHMWPE-kristallen de neiging om ten aanzien van de lameldikte toe te nemen waardoor de kans bestaat dat de lameldikte groter dan 12 nm wordt waardoor het verwerken via de hexagonale overgangsfase niet meer kan plaatsvinden.

Het verwarmen onder verhoogde druk wordt na het bereiken van de hexagonale overgangsfase vervolgens voortgezet tot boven de smeltemperatuur, welke temperatuur is gelegen boven de evenwichtslijn orthorhombische-vloeistoffase, weergegeven in de figuur van het bijgevoegde fasediagram. Nadat het uitgangsmateriaal is gesmolten wordt vervolgens het geheel afgekoeld. Het afkoelen kan plaatsvinden onder al of niet verhoogde druk, bij voorkeur onder atmosferische druk.

Uit experimenten is gebleken dat na het verwarmen boven de smeltemperatuur het afkoelen naar omgevingstemperatuur kan plaatsvinden onder al of niet verhoogde druk. Indien het afkoelen naar omgevingstemperatuur onder atmosferische druk plaatsvindt, dan wordt na het bereiken van de gewenste smeltemperatuur het systeem van druk afgehaald waarna het afkoelen zal plaatsvinden. Het moet echter duidelijk zijn dat het verwarmen van UHMWPE onder een overdruk van ten minste 0,5 kbar dient plaats te vinden. Bij voorkeur wordt het verwarmen onder isobare omstandigheden uitgevoerd, maar een geringe druktoename van ongeveer 200 bar is toegestaan, terwijl een drukafname van ongeveer 200 bar tijdens het verwarmen onder isobare omstandigheden een product oplevert met ongewenste mechanische eigenschappen.

De onderhavige uitvinding heeft verder betrekking op de medische toepassing van het volgens de onderhavige werkwijze verkregen UHMWPE. Onder biomedische toepassing dient te worden verstaan een toepassing in het menselijke lichaam, bijvoorbeeld pezen, in het bijzonder achillespees, knieschijven, kunstheup en applicaties waarbij een combinatie van biomedische compatibiliteit, sterkte en bestandheid tegen slijtage, bijvoorbeeld tussenwervelschijven, is vereist.

Andere toepassingen, waarbij de homogeniteit van de volgens de onderhavige uitvinding verkregen morfologieën van belang is, zijn het vervaardigen van industriële onderdelen voorzien van een goede bestandheid tegen slijtage, zoals lagers, tandrad, pakking, transportbandonderdelen en andere industriële onderdelen die op dit moment uit metaal

zijn vervaardigd. Ook bekleding voor leidingen, met name binnenmantel-  
bekleding, en onderlagen voor skies zijn als geschikte industriële  
toepassing te noemen.

5 De onderhavige uitvinding zal hierna aan de hand van  
voorbeelden nader worden toegelicht waarbij dient te worden opgemerkt dat  
de onderhavige uitvinding in geen geval tot dergelijke bijzondere  
voorbeelden is beperkt.

#### Voorbeeld 1

10 Polyetheen met een molecuulgewicht van 500.000 (Hostalen  
GUR 4130, in de handel gebracht door Hoechst) met een gemiddelde lameldikte  
van 8 nm en een smeltemperatuur bij atmosferische druk van 145 °C werd  
onderworpen bij 25 °C aan een overdruk van 0,8 kbar. Vervolgens werd de  
temperatuur onder isobare omstandigheden verhoogd tot 150 °C met een  
15 opwarmsnelheid van 8 °C/ minuut. Het verwarmen van 150 °C naar 200 °C werd  
onder dezelfde druk uitgevoerd met een opwarmsnelheid van 1 °C/ minuut.  
Bij 200 °C was het uitgangsmateriaal volledig gesmolten. Het monster werd  
bij een druk van 0,8 kbar van 200 °C afgekoeld naar kamertemperatuur met  
een afkoelsnelheid van 10 °C/ minuut. Bij kamertemperatuur werd de druk  
20 verlaagd tot atmosferische omstandigheden en het monster werd uit de  
drukcel verwijderd. Een opname met een elektronenmicroscop toonde aan  
dat volledige versmelting van de polymeerkristallen had plaatsgevonden.

#### Voorbeeld 2

25 Polyetheen met een molecuulgewicht van 500.000 (Hostalen  
GUR 4130, in de handel gebracht door Hoechst) en een lameldikte van 9 nm  
en een smeltemperatuur bij atmosferische druk van 145 °C werd onderworpen  
aan dezelfde handelingen als in voorbeeld 1, behalve dat andere  
temperatuur- en drukomstandigheden werden toegepast. De druk werd ingesteld  
op 1,2 kbar en onder isobare omstandigheden verhoogd naar 160 °C met een  
opwarmsnelheid van 8 °C/ minuut, gevolgd door het verder verwarmen naar  
30 220 °C met een opwarmsnelheid van 1 °C/ minuut. Bij 220 °C bleek het  
uitgangsmateriaal volledig te zijn gesmolten. Het monster werd vervolgens  
afgekoeld onder handhaving van druk naar kamertemperatuur met een  
afkoelsnelheid van 10 °C/ minuut. Bij kamertemperatuur werd de druk  
afgelaten tot atmosferische omstandigheden, en het monster werd uit de  
35 drukcel verwijderd. Een opname met een elektronenmicroscop toonde aan  
dat het aldus bereide materiaal een volledige versmelting van de deeltjes  
vertoonde.

Voorbeeld 3

Polyetheen met een molecuulgewicht van 500.000 (Hostalen GUR 4130, in de handel gebracht door Hoechst) met een lameldikte van 12 nm en een smeltemperatuur bij atmosferische druk van 145 °C werd  
5 onderworpen aan dezelfde handelingen als in voorbeeld 1, behalve dat de temperatuur- en drukomstandigheden werden veranderd. Bij kamertemperatuur werd de druk verhoogd naar 2,0 kbar waarna het monster onder isobare omstandigheden met een opwarmsnelheid van 8 °C/minuut werd verwarmd tot 170 °C, gevolgd door het verder verwarmen tot 225 °C met een opwarmsnelheid  
10 van 1 °C/minuut. Bij 225 °C bleek het uitgangsmateriaal volledig te zijn gesmolten. Na het bereiken van de gewenste temperatuur werd het geheel onder druk afgekoeld naar kamertemperatuur en de druk werd van het systeem verwijderd bij deze temperatuur. Een opname van een elektronenmicroscop toonde aan dat het aldus bereide polyetheen een semikristallijne morfologie  
15 bezat waarbij volledige versmelting van de deeltjes onderling heeft plaatsgevonden.

Voorbeeld 4

Dezelfde handelingen volgens voorbeeld 1 werden herhaald, behalve dat het afkoelen naar kamertemperatuur onder atmosferische omstandigheden plaatsvond. Een opname met een elektronenmicroscop toonde aan dat de polyetheendeeltjes geen afzonderlijke gebieden  
20 vertoonden.

Voorbeeld 5

Dezelfde handelingen als in voorbeeld 1 werden herhaald, behalve dat de druk tijdens het verwarmen en afkoelen 1,4 kbar bedroeg. Het aldus bereide polyetheen kwam overeen met het polyetheen bereid in  
25 voorbeeld 1.

Vergelijkend voorbeeld 1

Dezelfde temperatuur- en drukomstandigheden als in voorbeeld 1 werden toegepast, behalve dat polyetheen met een molecuulgewicht van 500.000, een lameldikte van 11 nm en een smeltemperatuur bij atmosferische druk van 140 °C werd toegepast. De opname met een elektronenmicroscop gaf aan dat geen volledige versmelting van de oorspronkelijke polyetheendeeltjes had plaatsgevonden. Dit vergelijkende  
30 voorbeeld toont aan dat een polyetheen met een smeltemperatuur bij atmosferische druk lager dan 141 °C leidt tot een eindproduct met ongewenste mechanische eigenschappen.  
35

Vergelijkend voorbeeld 2

Dezelfde temperatuur- en drukomstandigheden als in voorbeeld 1 werden toegepast, behalve dat polyetheen met een molecuulgewicht van 500.000, een lameldikte van 13 nm en een smeltemperatuur bij atmosferische druk van 142 °C werd toegepast. Een opname met een elektronenmicroscop vertoonde hetzelfde resultaat als verkregen in vergelijkend voorbeeld 1. De resultaten van vergelijkend voorbeeld 2 tonen aan dat een polyetheen met een lameldikte van 13 nm een eindproduct met ongewenste mechanische eigenschappen oplevert.

Vergelijkend voorbeeld 3

Polyetheen met een molecuulgewicht van 500.000 (Hostalen GUR 4130, in de handel gebracht door Hoechst) met een gemiddelde lameldikte van 8 nm en een smeltemperatuur bij atmosferische druk van 145 °C werd onderworpen bij 25 °C aan een overdruk van 0,8 kbar. Vervolgens werd de temperatuur onder isobare omstandigheden verhoogd tot 200 °C met een opwarmsnelheid van 1 °C/minuut. Na het bereiken van deze temperatuur werd onder druk afgekoeld naar kamertemperatuur met een afkoelsnelheid van 10 °C/minuut. Bij kamertemperatuur werd de druk verlaagd tot atmosferische omstandigheden en het monster werd uit de drukcel verwijderd. Een opname met een elektronenmicroscop toonde aan dat geen volledige versmelting van de polymeerkristallen had plaatsgevonden. De langzame opwarmsnelheid gedurende het gehele proces zorgt ervoor dat de lameldikte van UHMWPE-kristallen zal toenemen tot een waarde > 12 nm waardoor het verwerken via de hexagonale overgangsfase niet heeft plaatsgevonden.

Vergelijkend voorbeeld 4

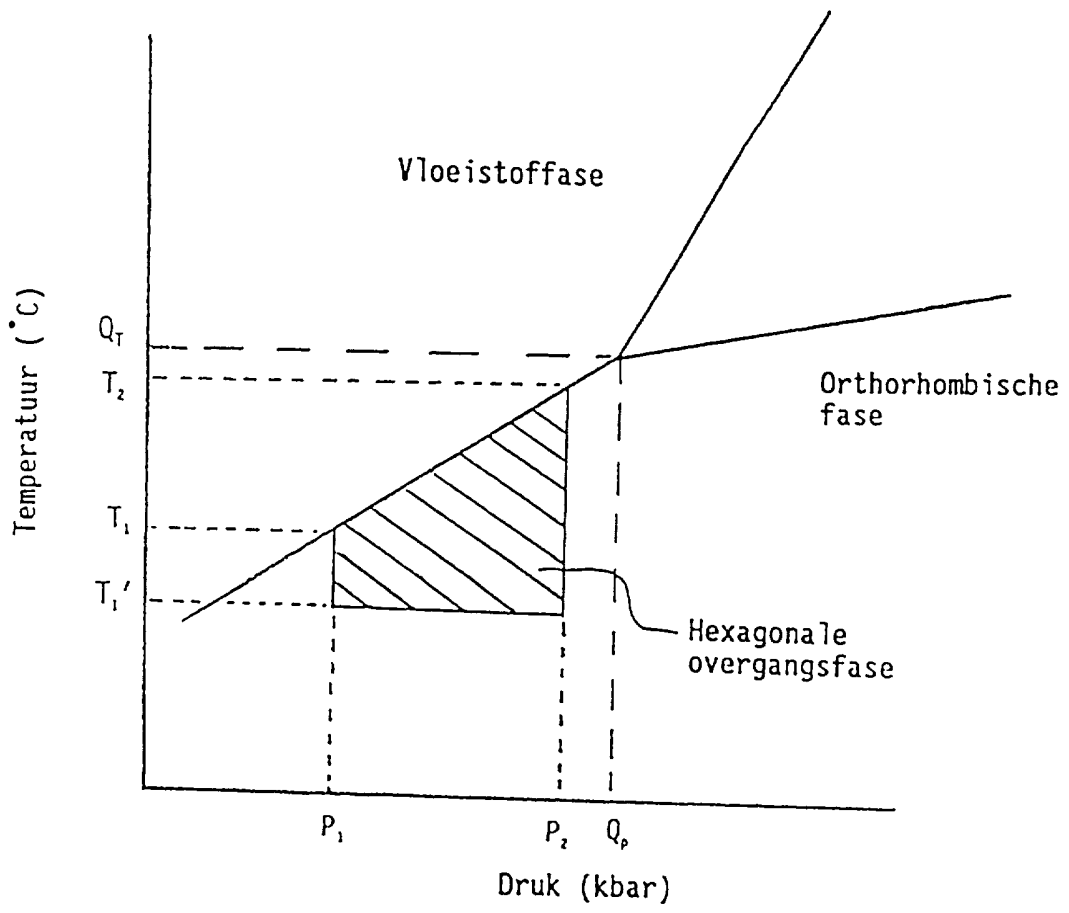
Hetzelfde uitgangsmateriaal als toegepast in vergelijkend voorbeeld 3 werd vanaf omgevingstemperatuur onderworpen aan een overdruk van 0,8 kbar. Vervolgens werd de temperatuur onder isobare omstandigheden verhoogd tot 200 °C met een opwarmsnelheid van 8 °C/minuut. Na het bereiken van deze eindtemperatuur werd het monster verder behandeld zoals beschreven in vergelijkend voorbeeld 3. Een opname met een elektronenmicroscop toonde aan dat geen volledige versmelting van de polymeerkristallen had plaatsgevonden. De onvolledige versmelting wordt door de onderhavige uitvinders toegeschreven aan een te geringe verblijftijd in de hexagonale overgangsfase.

## CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het verwerken van polyetheen met een zeer hoog molecuulgewicht (UHMWPE) van ten minste 400.000 door verwarmen onder verhoogde druk en daarna afkoelen, met het kenmerk, dat UHMWPE met  
5 een lameldikte  $< 12$  nm en een smeltemperatuur bij atmosferische druk groter dan  $141$  °C wordt toegepast, waarbij het verwarmen onder verhoogde druk plaatsvindt via een hexagonale overgangsfase, welke fase wordt weergegeven door een gebied, zoals gearceerd aangegeven in de figuur, gelegen onder de evenwichtslijn van de fase-overgang orthorhombische fase-  
10 vloeistoffase, welk gebied is omsloten door de punten  $(P_1, T_1')$ ,  $(P_2, T_1')$ ,  $(P_2, T_2)$  en  $(P_1, T_1)$ , waarbij  $T_1$  en  $T_2$  de evenwichtstemperaturen behorende bij de respectieve drukken  $P_1$ ,  $P_2$  weergeven, vervolgens verwarmen tot smelten en afkoelen naar omgevingstemperatuur.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat  
15 het verwarmen vanaf omgevingstemperatuur plaatsvindt onder een verhoogde druk van ten minste  $0,5$  kbar.
3. Werkwijze volgens conclusies 1-2, met het kenmerk, dat het verwarmen vanaf omgevingstemperatuur plaatsvindt onder een verhoogde druk van ten minste  $0,8$  kbar.
- 20 4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat het verwarmen vanaf omgevingstemperatuur onder verhoogde druk plaatsvindt tot ten minste  $155$  °C.
5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de opwarmsnelheid in de hexagonale overgangsfase wordt verlaagd ter  
25 verkrijging van een minimale verblijftijd in de hexagonale overgangsfase om nagenoeg volledige versmelting van de UHMWPE-deeltjes tot stand te brengen.
6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat het verwarmen onder verhoogde druk wordt voortgezet tot boven de  
30 smeltemperatuur en daarna wordt afgekoeld.
7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het afkoelen plaatsheeft onder atmosferische druk.
8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat UHMWPE met een smeltemperatuur bij atmosferische druk in het gebied  
35  $141$  °C -  $148$  °C wordt toegepast.
9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat UHMWPE met een lameldikte in het gebied  $5 - 12$  nm wordt toegepast.

10. UHMWPE verkregen volgens conclusie 1-9, met het kenmerk, dat de opwarmingssnelheid tot het bereiken van de hexagonale overgangsfase maximaal 20 °C/ minuut bedraagt.
- 5 11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de opwarmingssnelheid 5-10 °C/ minuut bedraagt.
12. Werkwijze volgens conclusies 1-9, met het kenmerk, dat de opwarmingssnelheid na het bereiken van de hexagonale overgangsfase 0,5-5 °C/ minuut bedraagt.
- 10 13. UHMWPE verkregen volgens een van de voorafgaande conclusies.
14. Biomedische toepassing van UHMWPE, met het kenmerk, dat UHMWPE volgens conclusie 13 is toegepast.

FIGUUR 1



1005294

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)**  
**RAPPORT BETREFFENDE**  
**NIUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde --
Nederlandse aanvraag nr.  1005294	Indieningsdatum  17 februari 1997
	Ingeroepen voorrangdatum
Aanvrager (Naam)  TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type  --	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.  SN 29124 NL
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC)  Int.Cl.6: B 29 C 67/24	
<b>II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	B 29 C
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1005294

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 6 B29C67/24

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)  
IPC 6 B29C

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geoteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	<p>RASTOGI S. ET AL.: "ROLE OF MOBILE PHASES IN THE CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE. 1. METASTABILITY AND LATERAL GROWTH" MACROMOLECULES, deel 24, nr. 24, 1991, bladzijden 6384-6391, XP002042574 zie 1. Introduction zie 3. Results and Discussion</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>SHAHIN M.M. ET AL.: "MORPHOLOGICAL CHANGES IN PRESSURE ANNEALED POLYETHYLENE" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, deel 31, 1996, bladzijden 5541-5549, XP002042575 zie 2. Experimental procedure zie figuur 1; tabel 1</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

\* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

\*A\* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

\*E\* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

\*L\* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

\*O\* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

\*P\* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

\*T\* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

\*X\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

\*Y\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

\*Z\* document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

3 Oktober 1997

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

Europeaan Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Attalla, G

C. (Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	WO 93 10953 A (DU PONT) 10 Juni 1993 in de aanvraag genoemd zie conclusie 7 ---	1
A	HIKOSAKA M. ET AL.: "EQUILIBRIUM TRIPLE POINT PRESSURE AND PRESSURE-TEMPERATURE PHASE DIAGRAM OF POLYETHYLENE" POLYMER, deel 33, nr. 12, 1992, bladzijden 2502-2507, XP002042576 in de aanvraag genoemd zie het gehele document -----	1

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek  
NL 1005294

In het rapport genoemd octrooigecchrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) gechrift(en)	Datum van publicatie
WO 9310953 A	10-06-93	AT 155336 T	15-08-97
		BR 9206971 A	02-05-95
		DE 69220963 D	21-08-97
		EP 0614347 A	14-09-94
		JP 7502290 T	09-03-95
		US 5478906 A	26-12-95
		US 5621070 A	15-04-97
-----			