

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099512-00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL



SOLICITUD

REGISTRO DE PATENTE DE INVENCION

PCT

EXPEDIENTE No

11-99512

TITULO PELÍCULA DE POLIETILENO CON ALTA
RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y ALTA ENERGÍA DE
TENSIÓN HASTA RUPTURA

CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

SOLICITANTE TEIJIN ARAMID B.V.

DOMICILIO ARNHEIM, PAISES BAJOS

APODERADO DARIO CARDENAS NAVAS

BOGOTA D.C. _____

Cu
09-08-2011

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099612- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 87

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE:

☒ X

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒ X

Capítulo I

☐

Capítulo II

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: TEIJIN ARAMID B.V.

Dirección: Velperweg 76 NL-6824 BM Arnheim, Países Bajos

Nacionalidad o Domicilio: Arnheim, Países Bajos

Lugar de Constitución: Arnheim, Países Bajos

Teléfono: 3123600

Fax: 3122410

E-mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número _____

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: DARIO CARDENAS NAVAS

Dirección: Carrera 7 No 71-52 Torre B Piso 9

Teléfono: 3123600

Fax: 3123600

E-Mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

C.C. ☒ X

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

No 17066629 TP 1250

④

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre:

1. Joris Eem Van Der
2. Anton Peter De Weijer
3. Sanjay Rastogi

Dirección:

1. Vosdijk 24, NL-6824 NN Arnhem, Países Bajos
2. Driehuizerweg 338, NL-6525 PN Nijmegen, Países Bajos
3. Menelaoslaan 10, NL-5631 LN Eindhoven, Países Bajos

Nacionalidad o Domicilio:

1. Arnhem, Países Bajos
2. Nijmegen, Países Bajos
3. Eindhoven, Países Bajos

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2010/050063

Fecha 06.01.2010

Publicación Internacional No. WO 2010/079172 A1

Fecha 15.07.2010

⑥

Título(54): PELÍCULA DE POLIETILENO CON ALTA RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y ALTA ENERGÍA DE TENSIÓN HASTA RUPTURA

⑦

Clasificación Internacional (51):

⑧

Prioridad

(33)País de Origen

(32)Fecha

(31)N° de Solicitud

COMUNIDAD
EUROPEA

09.01.2009

09150305.2

SI ☒ NO ☐

⑨

Comprobante de Pago No.:

11-0072497

Fecha

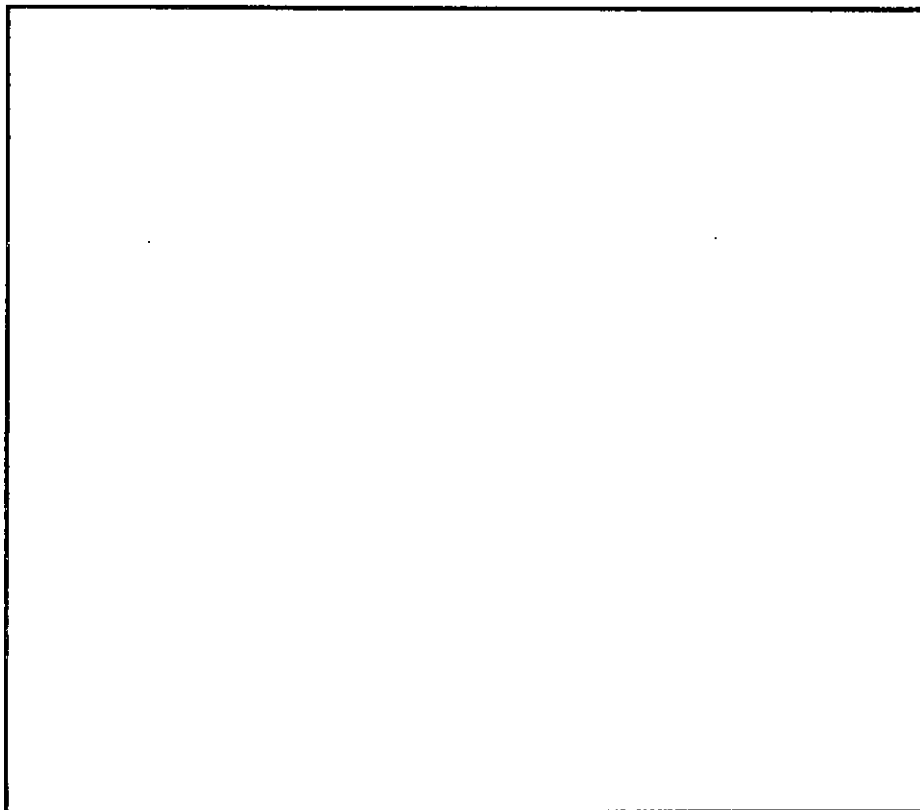
28.07.2011

⑩

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros. Página Web de la prioridad:
<http://www.wipo.int/patentscope/search/fr/detail.jsf;jsessionid=6F8C867F4527FA28ADC6A4DD0BBE8150.wapp1?docId=WO2010079172&recNum=1&tab=PCTDocuments&maxRec=&office=&prevFilter=&sortOption=&queryString=>

11 FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la Concesión de la patente.

NOMBRE: DARIO CARDENAS NAVAS

FIRMA:

JALC.C.

17066629 BTA TP

1250
C.S.J.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION ____ PCT X MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s) **TEIJIN ARAMID B.V.**

(72) Inventor(es) **.Joris Eem Van Der, Anton Peter De Weljer, Sanjay Rastogi**

(74) Apoderado: **DARIO CARDENAS NAVAS**

(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	09150305.2	09.01.2009	EP

(85) F. inicio fase nacional: 08.11.2011

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: 06.01.2010

No. de solicitud **PCT/EP2010/050063**

(54) Título **PELÍCULA DE POLIETILENO CON ALTA RESISTENCIA A LA TENSION Y ALTA ENERGÍA DE TENSION HASTA RUPTURA**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION ____ PCT _X_ MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL



Industria y Comercio

PERINTENDENCIA

(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional:			
(71) Solicitante(s) TEIJIN ARAMID B.V.			
(72) Inventor(es) Joris Eem Van Der, Anton Peter De Weijer, Sanjay Rastogi			
(74) Apoderado: DARIO CARDENAS NAVAS			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 09150305.2	(32) Fecha 09.01.2009	(33) País EP
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 08.11.2011		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 15.07.2010	
Fecha de presentación de la solicitud: 06.01.2010		No. Publicación WO 2010/079172 A1	
No. de solicitud PCT/EP2010/050063			

(54) Título: **PELÍCULA DE POLIETILENO CON ALTA RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y ALTA ENERGÍA DE TENSIÓN HASTA RUPTURA**

(57) Resumen:
La presente invención se relaciona con una película de UHPMPE que tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 2.0 GPa, una energía de tensión hasta ruptura de por lo menos 30 J/g, un Pm de por lo menos 500000 gramos/mol, y una relación Pm/Mn de a lo más 6, y un ancho de película de por lo menos 5 mm. En una realización preferida la película tiene un ancho de por lo menos 10 mm, más en particular por lo menos 20 mm, todavía más en particular por lo menos 40 mm, y un denier de por lo menos 3000 dtex, en particular por lo menos 5000 dtex, más en particular por lo menos 10000 dtex, aún más en particular por lo menos 15000 dtex, o aún por lo menos 20000 dtex. La película se puede fabricar por medio de un proceso que comprende someter un UHPMPE de partida con un peso promedio del peso molecular de por lo menos 500000 gramos/mol, un módulo de corte elástico determinado directamente después de fusión a 160°C de a lo más 1.4 MPa, y una relación Pm/Mn de a lo más 6 en una etapa de compactación y una etapa de estiramiento bajo tales condiciones que en ningún punto durante el procesamiento del polímero su temperatura se eleva a un valor por encima de su punto de fusión. La película se puede utilizar como material de partida en cualesquier aplicaciones en donde son importantes la alta resistencia a la tensión y alta energía hasta ruptura. Las aplicaciones adecuadas incluyen aplicaciones balísticas, cuerdas, cables, redes, telas, y aplicaciones protectoras.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT

(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl:	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) Pais
	09150305.2	09.01.2009	EP
		(71) Solicitante(s)	TEIJIN ARAMID B.V.
		(72) Inventor(es)	Joris Eam Van Der, Anton Peter De Weijer, Sanjay Rastogi
		(74) Apoderado:	DARIO CARDENAS NAVAS
(85)	Fecha limite inicio fase nacional:	09.08.2011	
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		
	Fecha de presentación de la solicitud:	06.01.2010	
	No. de solicitud	PCT/EP2010/050063	
		(87)	Publicación internacional
		Fecha:	15.07.2010
		N° publicación:	WO 2010/079172 A1
(54) Título:	PELÍCULA DE POLIETILENO CON ALTA RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y ALTA ENERGÍA DE TENSIÓN HASTA RUPTURA		

La presente invención se relaciona con una película de UHPMPE que tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 2.0 GPa, una energía de tensión hasta ruptura de por lo menos 30 J/g, un Pm de por lo menos 500000 gramos/mol, y una relación Pm/Mn de a lo más 6, y un ancho de película de por lo menos 5 mm. En una realización preferida la película tiene un ancho de por lo menos 10 mm, más en particular por lo menos 20 mm, todavía más en particular por lo menos 40 mm, y un denier de por lo menos 3000 dtex, en particular por lo menos 5000 dtex, más en particular por lo menos 10000 dtex, aún más en particular por lo menos 15000 dtex, o aún por lo menos 20000 dtex. La película se puede fabricar por medio de un proceso que comprende someter un UHPMPE de partida con un peso promedio del peso molecular de por lo menos 500000 gramos/mol, un módulo de corte elástico determinado directamente después de fusión a 160°C de a lo más 1.4 MPa, y una relación Pm/Mn de a lo más 6 en una etapa de compactación y una etapa de estiramiento bajo tales condiciones que en ningún punto durante el procesamiento del polímero su temperatura se eleva a un valor por encima de su punto de fusión. La película se puede utilizar como material de partida en cualesquier aplicaciones en donde son importantes la alta resistencia a la tensión y alta energía hasta ruptura. Las aplicaciones adecuadas incluyen aplicaciones balísticas, cuerdas, cables, redes, telas, y aplicaciones protectoras.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072497

Bogotá D.C., Julio 28 de 2011 - 16:11:58

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA

NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391965011	28/07/2011	1.611.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099512- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 87

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 28 de 2011 - 16:11:59

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072501

Bogotá D.C., Julio 28 de 2011 - 16:11:58

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA

NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391965011	28/07/2011	1.611.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				<u>\$27.000.00</u>

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099512-00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 28 de 2011 - 16:11:59

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072502

Bogotá D.C., Julio 28 de 2011 - 16:11:58

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA

NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391965011	28/07/2011	1.611.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				<u>\$27.000.00</u>
				=====

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099512- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pls 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 28 de 2011 - 16:11:59

16

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072503

Bogotá D.C., Julio 28 de 2011 - 16:11:58

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA

NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391965011	28/07/2011	1.611.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099512- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 87

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 28 de 2011 - 16:11:59

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072504

Bogotá D.C., Julio 28 de 2011 - 16:11:58

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA

NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391965011	28/07/2011	1.611.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099512- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 28 de 2011 - 16:11:58

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0072505

Bogotá D.C., Julio 28 de 2011 - 16:11:58

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA

NI 830.083.491

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391965011	28/07/2011	1.611.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099512- -00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 28 de 2011 - 16:11:59

11

PELÍCULA DE POLIETILENO CON ALTA RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y
ALTA ENERGÍA DE TENSIÓN HASTA RUPTURA

La presente invención se relaciona con una película de polietileno con alta resistencia a la tensión y alta energía de tensión hasta ruptura, y a un método para fabricar tal película a partir de un polietileno de ultra alto peso molecular específico. En este documento el polietileno de ultra alto peso molecular se indicará adicionalmente como UHPMPE.

Se conocen en la técnica métodos para fabricar películas UHPMPE de alta resistencia alto módulo.

La US 5,756,660 describe la polimerización de UHPMPE sobre un catalizador específico, seguido por moldeo por compresión, enrollado y estiramiento para formar una película de polímero. En el ejemplo 1, se obtiene un material con un módulo de 160 GPa y una resistencia de 2.8 GPa.

La US 5,106,555 describe un método para moldeo por compresión/estiramiento de UHPMPE.

La US 5,503,791 describe una película de polietileno fabricada al extruir una solución de una poliolefina en un primer disolvente, seguido por enfriamiento, la remoción del disolvente y estiramiento de la película. Una desventaja de la película así obtenida es que está siempre contiene una cierta cantidad de disolvente residual, que puede afectar perjudicialmente las propiedades de la película. En general la cantidad de disolvente presente en la solución de películas moldeadas en gel es por lo menos 100 ppm. Adicionalmente, la recuperación del disolvente es altamente costosa.

La EP 292074 describe un método para procesar poliolefinas con un Pm de más de 400.000, en particular entre

500.000 y 10.000.000, una baja densidad de entrecruzamiento, y un Pm/Mn de menos de 10, preferiblemente menos de 5 a una temperatura por debajo del punto de fusión del polímero utilizando un agente auxiliar de proceso. La poliolefina se comprime primero en la presencia de una auxiliar de procesamiento, y luego se somete a procesamiento en estado sólido. Los auxiliares de procesamiento mencionados en esta referencia son disolventes de polímero. En el Ejemplo 17 se utiliza el % en peso de decalina.

10

La EP 269151 describe un material que tiene una resistencia a la tensión por encima de 2.0 GPa, un módulo por encima de 70 GPa. y una deformación por debajo de $3 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$. Esta referencia no contiene información de la relación Pm/Mn del producto final.

15

La US 5,106,558 describe un método para la preparación continua de un polietileno que tiene alta resistencia y alto módulo que comprende las etapas de mezclar 100 partes en peso de un polvo de polietileno de ultra alto peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de 5-50 dl/g en decalina a 135°C con 2-50 partes de un compuesto orgánico líquido que tiene un punto de ebullición mayor que el punto de fusión del polietileno, cargar la mezcla resultante entre un par de rodillos, y someter la mezcla a moldeo por compresión y retirar. Esta referencia no contiene información de la relación Pm/Mn del producto final.

20

25

La US 6,017,480 describe un proceso para producir materiales de poliolefina que comprende las etapas de preparar un artículo moldeado de poliolefina UHPM, estirar el artículo más de 30 veces, poner en contacto el artículo, y volver a estirar el artículo. Esta referencia no contiene información sobre la relación Pm/Mn del producto final.

30

La EP 2014445, que se presentó antes de la fecha de la prioridad de la presente solicitud pero que se publicó

después de esta, describe un proceso para la presente invención relacionado con una película UHPMPE que tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 2.0 GPa, una energía de tensión hasta ruptura de por lo menos 30 J/g, un Pm de por lo menos 500000 gramos/mol, y una relación Pm/Mn de más de 8. La película se puede fabricar por medio de un proceso que comprende someter un UHPMPE de partida con un peso promedio del peso molecular de por lo menos 500000 gramos/mol, un módulo elástico determinado directamente después de fusión a 160°C de más de 0.9 MPa, y una relación Pm/Mn de más de 8 a una etapa de compactación y una etapa de estiramiento bajo tales condiciones que en ningún punto durante el procesamiento del polímero su temperatura se eleva a un valor por encima de su punto de fusión en equilibrio.

15

Se ha encontrado que todavía existe espacio para mejoramiento en el campo de películas UHPMPE de alta resistencia a la tensión. Más en particular, existen numerosas aplicaciones, que incluyen aplicaciones balísticas, cuerdas, cables, y redes, telas, y aplicaciones protectoras en donde las películas PE con alta energía de tensión hasta ruptura, una alta resistencia a la tensión, y otras propiedades deseables encontrarán aplicación. La presente invención proporciona tal película de UHPMPE.

25

La película de UHPMPE de acuerdo con la presente invención tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 2.0 GPa, una energía de tensión hasta ruptura de por lo menos 30 J/g, un Pm de por lo menos 500000 gramos/mol, y una relación Pm/Mn de a lo más 6.

30

Se ha encontrado que es de importancia la selección de un material con una relación Pm/Mn de a lo más 6 en combinación con un Pm de por lo menos 500000 que permite a la película final tener la alta resistencia a la tensión descrita y alta energía hasta ruptura en combinación con las propiedades deseables adicionales, como se discutirá

35

14

adelante. Los materiales descritos en la US 5,756,660, US 5,106,555, y US 5,503,791 no cumplen con todos los criterios anteriores.

5 Como se indicó anteriormente, la película UHPMPE de acuerdo con la invención tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 2.0 GPa, determinada de acuerdo con ASTM D882-00. Dependiendo de la relación de estiramiento y temperatura de estiramiento, se puede obtener una resistencia
10 a la tensión de por lo menos 2.5 GPa, en particular por lo menos 3.0 GPa, más en particular por lo menos 3.5 GPa. También se pueden obtener resistencia a la tensión de por lo menos 4 GPa.

15 La energía de tensión hasta ruptura de la película de UHPMPE de acuerdo con la invención es por lo menos 30 J/g. La energía de tensión hasta ruptura se determina de acuerdo con ASTM D882-00 utilizando un índice de deformación de 50%/min. Esto se calcula al integrar la energía por masa unitaria bajo
20 la curva de tensión-deformación.

La energía de tensión hasta ruptura se puede aproximar mediante los siguientes métodos. Estos darán una aproximación clara de la energía de tensión hasta ruptura cuando esta se
25 va a determinar de acuerdo con ASTM D882-00 como se discutió anteriormente.

Se puede obtener una aproximación de la energía de tensión hasta ruptura al integrar la energía total absorbida y dividirla por la masa de la región del calibre original del
30 ejemplar. En particular, debido a que la curva de tensión-deformación de las muestras de UHPMPE con una tenacidad sobre 2.0 GPa es aproximadamente una línea recta, la energía de tensión hasta ruptura se puede calcular mediante la siguiente
35 Fórmula

$$TEB = \frac{\sigma}{\rho} * \frac{EAB}{2} * 10$$

En la que sigma es la resistencia a la tensión en GPa de acuerdo con ASTM D882-00, rho es la densidad en g/cm³, EAB es la elongación en la ruptura, expresada como un porcentaje de acuerdo con ASTM D882-00, y TEB es la energía de tensión hasta ruptura en J/g.

Otra aproximación de la energía de tensión hasta ruptura TEB se puede derivar del módulo de tensión y la resistencia a la tensión de acuerdo con la siguiente fórmula;

$$TEB = \frac{\sigma^2}{2 * \text{Módulo} * \rho} * 10^3$$

Dependiendo de la relación de estiramiento, se pueden obtener películas de acuerdo con la invención que tengan energía de tensión hasta ruptura de por lo menos 35 J/g, en particular por lo menos 40 J/g, más en particular por lo menos 50 J/g.

El peso molecular promedio ponderado (Pm) del polímero en la película de UHPMPE de la presente invención es por lo menos 500000 gramos/mol en particular entre 1.10⁶ gramos/mol y 1.10⁸ gramos/mol. La distribución del peso molecular y los promedios de peso molecular (Pm, Mn, Mz) del polímero se determinan de acuerdo con ASTM D 6474-99 a una temperatura de 160°C utilizando 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como disolvente. Se puede utilizar el equipo cromatográfico apropiado (PL-GPC220 de Polymer Laboratories) que incluye dispositivo de preparación de la muestra a alta temperatura (PL-SP260). El sistema se calibra utilizando dieciséis estándares de poliestireno (Pm/Mn <1.1) en el rango de peso molecular 5*10³ a 8*10⁶ gramos/mol.

También se puede determinar la distribución de peso molecular utilizando reometría de fusión. Antes de la medición, una muestra de polietileno a la que se ha agregado

0.5% en peso de un antioxidante tal como IRGANOX 1010 para evitar la degradación termo-oxidativa, se sinteriza primero a 50°C y 200 bar. Discos de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor obtenidos a partir de los polietilenos sinterizados se calientan rápido (~30°C/min) hasta bien por encima de la temperatura de fusión en equilibrio en el reómetro bajo atmósfera de nitrógeno. Por ejemplo, el disco se mantiene a 180°C durante dos horas o más. El deslizamiento entre la muestra y los discos del reómetro se chequea con la ayuda de un osciloscopio. Durante los experimentos dinámicos dos señales de salida del reómetro es decir una señal que corresponde a una deformación sinusoidal, y la otra señal a la respuesta a la tensión resultante, se monitorean continuamente mediante un osciloscopio. Una respuesta perfecta a la tensión sinusoidal, que se puede lograr en valores bajos de deformación es un indicador de ningún deslizamiento entre la muestra y los discos.

La reometría se lleva a cabo utilizando un reómetro de placa-placa tal como Rheometrics RMS 800 de TA Instruments. Se puede utilizar el Software Orchestrator proporcionado por TA Instruments, que hace uso del algoritmo Mead, para determinar la masa molar y la distribución de la masa molar del módulo vs los datos de frecuencia determinados por la fusión del polímero. Se obtienen datos bajo condiciones isotérmicas entre 160-220°C. Para obtener la región de frecuencia angular con buen ajuste entre 0.001 a 100 rad/s y se debe seleccionar la deformación constante en la región viscoelástica lineal entre 0.5 a 2%. La superposición de tiempo-temperatura se aplica a una temperatura de referencia de 190°C. Para determinar el módulo por debajo de la frecuencia 0.001 (rad/s) se pueden realizar experimentos de relajamiento a la tensión. En los experimentos de relajamiento a la tensión, una deformación transitoria única (etapa de deformación) para la fusión del polímero a temperatura fija se aplica y se mantiene en la muestra y se registra el tiempo que depende de la reducción de la tensión.

17

En una realización de la presente invención, se utiliza un polímero con relación de masa molar y P_m/M_n como se describió anteriormente que se puede comprimir por debajo de su temperatura de fusión de equilibrio de 142°C , más en particular dentro del rango de temperatura de $100\text{--}138^{\circ}\text{C}$, en donde la película así obtenida se puede retirar por debajo de la temperatura de fusión de equilibrio por más de 15 veces de su longitud inicial.

La distribución del peso molecular del UHPMPE presente en la película de acuerdo con la invención es relativamente angosta. Esto se expresa por la relación P_m (peso molecular promedio ponderado) sobre M_n (número de peso molecular promedio) de a lo más 6. Más en particular la relación P_m/M_n es a lo más 4, todavía más en particular de a lo más 3, aún más en particular de a lo más 2.

El módulo de la película UHPMPE de acuerdo con la invención es generalmente por lo menos 80 GPa. El módulo se determina de acuerdo con ASTM D822-00. Dependiendo de la relación de estiramiento, se puede obtener el módulo de por lo menos 100, más en particular por lo menos 120 GPa. Es posible obtener el módulo de por lo menos 140 GPa, o por lo menos 150 GPa.

En una realización de la presente invención, la película de acuerdo con la invención se caracteriza por un valor específico para el parámetro de orientación uniplanar Φ . El parámetro de orientación uniplanar Φ se define como la relación entre las áreas pico 200 y 110 en el patrón de difracción de rayos X (XRD) de la muestra de película como se determina en la geometría de reflexión.

La dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) es una técnica que proporciona información de la estructura cristalina de la materia. La técnica se refiere

específicamente al análisis de los picos Bragg dispersos en ángulos amplios. Los picos Bragg resultan del orden estructural de largo alcance. Una medición WAXS produce un patrón de difracción, es decir intensidad en función del
 5 ángulo de difracción 2θ (este es el ángulo entre el rayo difractado y el rayo primario).

El parámetro de orientación uniplanar da información acerca del grado de orientación de los planos de cristal 200
 10 y 110 con respecto a la superficie de la película. Para una muestra de película con una orientación uniplanar alta los planos de cristal 200 se orientan altamente paralelos a la superficie de la película. Se ha encontrado que la alta resistencia a la tensión y alta energía de tensión hasta
 15 ruptura de la película de acuerdo con la invención se acompañan generalmente por una alta orientación uniplanar. La relación entre las áreas de los picos 200 y 110 para un ejemplar con cristalinidades aleatoriamente orientadas es de alrededor de 0.4. Sin embargo, las cristalinidades con
 20 índices 200 se orientan preferencialmente paralelas a la superficie de la película de acuerdo con la invención, que resulta en un valor mayor de la relación del área pico 200/110 y por lo tanto un valor mayor del parámetro de orientación uniplanar.

25

El valor para el parámetro de orientación uniplanar se puede determinar utilizando un difractómetro de rayos X. Es adecuado un difractómetro Bruker-AXS D8 equipado con dispositivos ópticos de rayos X multicapa focalizados (espejo
 30 Göbel) que produce irradiación Cu-K α (longitud de onda $K = 1.5418 \text{ \AA}$). Condiciones de medición: ranura anti-dispersión de 2 mm, ranura de detector de 0.2 mm y configuración de generador 40kV, 35mA. El ejemplar de película se monta en un soporte de muestra, por ejemplo con alguna cinta de montaje
 35 de dos lados. Las dimensiones preferidas de la muestra de la película son 15 mm x 15 mm (l x w). Se debe tener cuidado que la muestra se mantenga perfectamente plana y alineada con el

soporte de la muestra. El soporte de la muestra con el ejemplar de película se coloca posteriormente en el difractómetro D8 en geometría de reflexión (con la normal de la película perpendicular al goniómetro y perpendicular al soporte) de la muestra. El rango de exploración para el patrón de difracción es de 5° a 40° (2θ) con un tamaño de paso de 0.02° (2θ) y un tiempo de conteo de 2 segundos por paso. Durante la medición el soporte de la muestra gira a 15 revoluciones por minuto alrededor de la parte normal de la película, de tal manera que no es necesario alinear la muestra adicional. Posteriormente se mide la intensidad en función del ángulo de difracción 2θ . El área del pico de las reflexiones 200 y 110 se determina utilizando el software de fijación de perfil estándar, por ejemplo Topas de Bruker-AXS. Cuando las reflexiones 200 y 110 son picos individuales, el proceso de fijación es muy sencillo y está dentro del alcance de la persona experta para seleccionar y llevar a cabo un procedimiento de fijación apropiado. El parámetro de orientación uniplanar se define como la relación entre las áreas de los picos 200 y 110. Este parámetro es una medición cuantitativa de la orientación uniplanar.

El parámetro de alta orientación uniplanar también se relaciona con la relación P_m/M_n , en la que los polímeros con una relación P_m/M_n dentro del rango especificado en la presente invención se puede convertir en películas con un valor deseable para el parámetro de orientación uniplanar. Como se indicó anteriormente, en una realización, la película de acuerdo con la invención tiene un parámetro de orientación uniplanar de por lo menos 3. Se puede preferir que este valor sea por lo menos 4, más en particular por lo menos 5, o por lo menos 7. También se pueden obtener valores mayores, tal como los valores de por lo menos 10 o incluso por lo menos 15. El valor máximo teórico para este parámetro puede ser tan alto como infinito si el área pico 110 es igual a cero. Los valores altos para el parámetro de orientación uniplanar se

acompañan frecuentemente por valores altos para la resistencia y la energía hasta ruptura.

La película UHPMPE de acuerdo con la invención se puede
 5 fabricar mediante un proceso que comprende someter un UHPMPE de partida con un peso promedio de peso molecular de por lo menos 500000 gramos/mol, un módulo de corte elástico G_N^0 ,
 determinado directamente después de fusión a 160°C de a lo más 1.4 MPa, y una relación Pm/Mn de a lo más 6 en una etapa
 10 de compactación y una etapa de estiramiento bajo tales condiciones que en ningún punto durante el procesamiento del polímero su temperatura se eleva a un valor por encima de su punto de fusión.

15 El material de partida del proceso de acuerdo con la invención es un UHPMPE altamente desentrecruzado. Esto se puede ver de la combinación del peso molecular promedio ponderado, la relación Pm/Mn, el módulo de corte elástico, y el hecho que el módulo de corte elástico del material se
 20 incrementa después de la primera fusión.

Para elucidación adicional y las realizaciones preferidas con respecto al peso molecular y la relación Pm/Mn del UHPMPE de partida, se hace referencia a lo que se indicó
 25 anteriormente para la película de acuerdo con la invención.

Como se indicó anteriormente, el UHPMPE de partida tiene un módulo de corte elástico G_N^0 determinado directamente después de fusión a 160°C de a lo más 1.4 MPa, más en particular a lo más 1.0 MPa, todavía más en particular a lo
 30 más 0.9 MPa, aún más en particular a lo más 0.8 MPa, y aún más en particular más de 0.7. La palabra "directamente después de fusión" significa que el módulo de corte elástico se determina tan pronto como el polímero se ha fundido, en
 35 particular dentro de 15 segundos después que el polímero se

ha fundido. Para este polímero G_N^0 típicamente se incrementa de 0.6 a 2.0 MPa en una, dos, o más horas, dependiendo de la masa molar. El módulo de corte elástico directamente después de fusión a 160°C es uno de los rasgos caracterizantes del UHPMPE muy desentrecruzado utilizado en la presente invención.

G_N^0 es el módulo de corte elástico en la región meseta elástica. Este se relaciona con el peso molecular promedio entre los entrecruzamientos M_e , que a su vez es inversamente proporcional a la densidad de entrecruzamientos. En una fusión termodinámicamente estable que tiene una distribución homogénea de entrecruzamientos, se puede calcular M_e de G_N^0 por medio de la fórmula $G_N^0 = g_N \rho RT / M_e$, en donde g_N es un conjunto de factor numérico a 1, ρ es la densidad en g/cm³, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta en K.

Un módulo de corte elástico bajo que permite grandes estiramientos del polímero entre los entrecruzamientos, y así un bajo grado de entrecruzamiento. El método adoptado para la investigación en los cambios en G_N^0 con la formación de entrecruzamientos es el misma como se describe en las publicaciones (Rastogi, S., Lippits, D., Peters, G., Graf, R., Yefeng, Y. y Spiess, H., 'Heterogeneity in Polymer Melts from Melting of Polymer Crystals', Nature Materials, 4(8), 1to Agosto 2005, 635-641 y PhD thesis Lippits, D. R., "Controlling the melting kinetics of polymers; a route to a new melt state", Eindhoven University of Technology, fechado 6 Marzo 2007, ISBN 978-90- 386-0895-2).

En una realización se utiliza un polímero que muestra una pendiente de deformación por endurecimiento por debajo de 0.10 N/mm a 135°C y/o por debajo de 0.12 N/mm a 125°C. Se

determina la pendiente de deformación por endurecimiento al someter el polímero comprimido a una etapa de estiramiento bajo condiciones específicas.

- 5 La prueba se lleva a cabo como sigue: el polvo del polímero se somete a compactación a una presión de 200 bar, a 130°C, durante 30 minutos para formar barras de tensión con un espesor de 1 mm, un ancho de 5 mm y una longitud de 15 mm. Las barras se someten a tensión a una velocidad de 100 mm/min
- 10 a una temperatura de 125°C o 135°C. La temperatura de tensión se selecciona de tal manera que no ocurre fusión del polímero. La barra se estira de 10 mm a 400 mm.

- Para la prueba de tensión se utiliza una celda de fuerza
- 15 de 100 N. La celda de fuerza mide la fuerza requerida para la elongación de la muestra a una temperatura fija. La curva de fuerza/elongación muestra un primer máxima, que también se conoce como el punto de rendimiento. La pendiente de deformación por endurecimiento se define como la pendiente
- 20 positiva más pronunciada en la curva de fuerza/elongación después del punto de rendimiento. En una realización de la presente invención, el polímero tiene una pendiente de deformación por endurecimiento, determinado a 135°C, por debajo de 0.10 N/mm, en particular por debajo de 0.06 N/mm,
- 25 más en particular por debajo de 0.03 N/mm. En otra realización, el polímero tiene una pendiente de deformación por endurecimiento, determinada a 125°C, por debajo de 0.12 N/mm, en particular por debajo de 0.08 N/mm, más en particular por debajo de 0.03 N/mm. En una realización
- 30 preferida, el polímero cumple con los requerimientos estipulados a 125°C y a 135°C. Aunque no esté limitado por la teoría, una pendiente de deformación por endurecimiento baja significa que el material tiene alta capacidad de estiramiento en bajas tensiones. Se considera que esto
- 35 significa a su vez que las cadenas de polímero contienen pocos entrecruzamientos, y que esto permitirá la fabricación

de cintas con buenas propiedades de acuerdo con la presente invención.

El UHPMPE utilizado en el proceso de acuerdo con la
5 invención tiene preferiblemente una cristalinidad DSC de por lo menos 74%, más en particular por lo menos 80%. La morfología de las películas se puede caracterizar utilizando calorimetría de barrido diferencial (DSC), por ejemplo en un Perkin Elmer DSC7. Así, se calienta una muestra de peso
10 conocido (2 mg) de 30 a 180°C a 10°C por minuto, mantenida a 180°C durante 5 minutos, luego se enfría a 10°C por minuto. Los resultados del barrido DSC se pueden dibujar como una gráfica del flujo de calor (pm o mJ/s; el eje y) contra la temperatura (eje x). La cristalinidad se mide utilizando los
15 datos de la porción caliente del barrido. Una entalpía de fusión ΔH (en J/g) para la transición de fusión cristalina se calcula al determinar el área bajo la gráfica de la temperatura determinada justo por debajo del inicio de la transición de fusión principal (endoterma) a la temperatura
20 justo por encima del punto en donde se observa la fusión a ser completada. El ΔH calculado luego se compara con la entalpía teórica de fusión (ΔH_c de 293 J/g) determinado para 100% de PE cristalino a una temperatura de fusión de aproximadamente 140°C. Un índice de cristalinidad DSC se
25 expresa como el porcentaje 100 ($\Delta H/\Delta H_c$).

La película de acuerdo con la invención y los productos intermedios del proceso de fabricación de acuerdo con la invención preferiblemente también tiene cristalinidades como
30 se indicó anteriormente.

El UHPMPE utilizado en la presente invención puede tener una densidad másica que es significativamente menor que la densidad másica de los UWPMPE convencional. Más en
35 particular, el UHPMPE utilizado en el proceso de acuerdo con la invención puede tener una densidad másica por debajo de 0.25 g/cm³, en particular por debajo de 0.18 g/cm³, todavía

más en particular por debajo de 0.13 g/cm^3 . La densidad másica se puede determinar de acuerdo con ASTM-D1895. Una aproximación clara de este valor se puede obtener como sigue. Una muestra de poder UHPMPE se vierte en un beaker de
5 medición de 100 ml exacto. Después de raspar el excedente de material, el peso del contenido del beaker se determina y se calcula la densidad másica.

El UHPMPE utilizado en el proceso de acuerdo con la
10 invención puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con un co-monómero que es otra alfa-olefina o una olefina cíclica con generalmente entre 3 y 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, ciclohexeno, etc.
15 El uso de dienos con hasta 20 átomos de carbono también es posible, por ejemplo, butadieno o 1-4 hexadieno. La cantidad de alfa-olefina (no etileno) en el homopolímero de etileno o copolímero utilizado en el proceso de acuerdo con la invención preferiblemente es más de 10 %mol, preferiblemente
20 más de 5 %mol, más preferiblemente más de 1 %mol. Si se utiliza una alfa-olefina (no etileno), esto está presente de manera general en una cantidad de por lo menos 0.001 %mol, en particular por lo menos 0.01 %mol, todavía más en particular por lo menos 0.1 %mol. Obviamente, los rangos dados
25 anteriormente para el material de partida también aplican para la película de polímero final.

El polímero de partida para uso en la presente invención se puede fabricar mediante un proceso de polimerización en
30 donde el etileno, opcionalmente en la presencia de otros monómeros como se discutió anteriormente, se polimeriza en la presencia de catalizador de polimerización de único sitio a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización del polímero, de tal manera que el polímero se
35 cristaliza inmediatamente luego de la formación. En particular, las condiciones de reacción se seleccionan de tal manera que la velocidad de la polimerización es menor que la

25

velocidad de cristalización. Estas condiciones de síntesis hacen forzar las cadenas moleculares para cristalizar inmediatamente luego de su formación, que conduce a la morfología única que difiere sustancialmente de una obtenida de la solución o la fusión. La morfología cristalina creada en la superficie del catalizador dependerá altamente en la relación entre el índice de cristalización y el índice de crecimiento del polímero. Más aún, la temperatura de la síntesis, que es en este caso particular también la temperatura de cristalización, influenciará fuertemente la morfología de la potencia UHPM-PE obtenida. En una realización la temperatura de reacción está entre -50 y $+50^{\circ}\text{C}$, más en particular entre -15 y $+30^{\circ}\text{C}$. Esta bien dentro del alcance de la persona experta determinar por medio de ensayo de rutina y error cual temperatura de reacción es apropiada en combinación con cual tipo de catalizador, las concentraciones de polímero y otros parámetros que influyen la reacción.

Para obtener un UHPMPE altamente desentrecruzado es importante que los sitios de polimerización se remuevan suficientemente rápido uno del otro para evitar entrecruzamiento de las cadenas de polímero durante la síntesis. Esto se puede hacer utilizando un catalizador de sitio único que se dispersa homogéneamente a través del medio de cristalización en bajas concentraciones. Más en particular, pueden ser apropiadas concentraciones menores de 1.10^{-4} mol de catalizador por litro, en particular menos de 1.10^{-5} mol de catalizador por litro de medio de reacción. También se puede utilizar el catalizador de sitio único soportado, mientras se tiene cuidado de que los sitios activos se remuevan suficientemente rápido uno del otro para evitar entrecruzamiento sustancial de los polímeros durante la formación.

35

Se conocen en la técnica los métodos adecuados para fabricar el UHPMPE de partida utilizado en la presente

invención. Se hace referencia, por ejemplo a la WO01/21668 y US20060142521.

El polímero se proporciona en forma particulada, por
5 ejemplo en la forma de un polvo, o en cualquier otra forma
particulada adecuada. Las partículas adecuadas tienen un
tamaño de partícula de hasta 5000 micras, preferiblemente
hasta 2000 micras, más en particular hasta 1000 micras. Las
partículas tienen preferiblemente un tamaño de partícula de
10 por lo menos 1 micras, más en particular por lo menos 10
micras.

La distribución del tamaño de partícula se puede
determinar mediante difracción láser (PSD, Sympatec Quixel)
15 como sigue. La muestra se dispersa en agua que contiene
tensoactivo y se trata con ultrasonido durante 30 segundos
para remover los aglomerados/entrecruzamientos. La muestra se
bombee a través de un rayo láser y se detecta la luz
dispersada. La cantidad de difracción de luz es una medición
20 del tamaño de partícula.

La etapa de compactación se lleva a cabo para integrar
las partículas de polímero en un único objeto, por ejemplo,
en la forma de una lámina madre. La etapa de estiramiento se
25 lleva a cabo para proporcionar orientación al polímero y
fabricar el producto final. Las dos etapas se llevan a cabo
en una dirección perpendicular una a la otra. Se nota que
está dentro del alcance de la presente invención combinar
estos elementos en una única etapa, o para llevar a cabo el
30 proceso en diferentes etapas, cada etapa desarrolla uno o más
de los elementos de compactación y estiramiento. Por ejemplo,
en una realización del proceso de acuerdo con la invención,
el proceso comprende las etapas de compactar el polvo de
polímero para formar una lámina madre, enrollar la placa para
35 formar la lámina madre enrollada y someter la lámina madre
enrollada en una etapa de estiramiento para formar una
película de polímero. El material compactado tiene un

2x

contenido de disolvente de polímero de menos de 0.05 % en peso, en particular menos de 0.025 % en peso, más en particular menos de 0.01 % en peso.

5 La fuerza de compactación aplicada en el proceso de acuerdo con la invención generalmente es 10-10000 N/cm², en particular 50-5000 N/cm², más en particular 100-2000 N/cm². La densidad del material después de compactar está generalmente entre 0.8 y 1 kg/dm³, en particular entre 0.9 y
10 1 kg/dm³.

En el proceso de acuerdo con la invención la etapa de compactación y enrollamiento se lleva a cabo generalmente a una temperatura de por lo menos 1°C por debajo del punto de
15 fusión no restringido del polímero, en particular por lo menos 3°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, todavía más en particular por lo menos 5°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero. Generalmente, la etapa de compactación se lleva a cabo a una
20 temperatura de más de 40°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, en particular más de 30°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, más en particular más de 10°C.

25 En el proceso de acuerdo con la invención la etapa de estiramiento se lleva a cabo generalmente a una temperatura de por lo menos 1°C por debajo del punto de fusión del polímero bajo condiciones de proceso, en particular por lo menos 3°C por debajo del punto de fusión del polímero bajo
30 condiciones de proceso, todavía más en particular por lo menos 5°C por debajo del punto de fusión del polímero bajo condiciones de proceso. Como la persona experta es consciente, el punto de fusión de los polímeros puede depender de la restricción bajo el cual ellos se ponen. Esto
35 significa que la temperatura de fusión bajo condiciones de proceso puede variar de caso a caso. Esto se puede determinar como la temperatura en la que la tensión al estrés en el

proceso cae abruptamente. Generalmente, la etapa de estiramiento se lleva a cabo a una temperatura de más de 30°C por debajo del punto de fusión del polímero bajo condiciones de proceso, en particular más de 20°C por debajo del punto de fusión del polímero bajo condiciones de proceso, más en particular más de 15°C.

En una realización de la presente invención, la etapa de estiramiento abarca por lo menos dos etapas de estiramiento individuales, en donde la primera etapa de estiramiento se lleva a cabo a una temperatura menor que la segunda, y opcionalmente, etapas adicionales de estiramiento. En una realización, la etapa de estiramiento abarca por lo menos dos etapas de estiramiento individuales en donde cada etapa de estiramiento adicional se lleva a cabo a una temperatura que es mayor que la temperatura de la etapa de estiramiento precedente.

Como será evidente para la persona experta, este método se puede llevar a cabo en tal una forma que se pueden identificar etapas individuales, por ejemplo, en la forma de las películas que se cargan sobre las placas calientes individuales de una temperatura específica. El método también se puede llevar a cabo en una forma continua, en donde la película se somete a una temperatura menor en el inicio del proceso de estiramiento y a una temperatura mayor al final del proceso de estiramiento, con un gradiente de temperatura que se aplica entre este. Esta realización se puede llevar a cabo por ejemplo al conducir la película sobre una placa caliente que se equipa con zonas de temperatura, en donde la zona al final de la placa caliente está más cerca al aparato de compactación que tiene una temperatura menor que la zona al final de la placa caliente en adición al aparato de compactación.

En una realización, la diferencia entre la temperatura más baja aplicada durante la etapa de estiramiento y la

temperatura mayor aplicada durante la etapa de estiramiento es por lo menos 3°C, en particular por lo menos 7°C, más en particular por lo menos 10°C. En general, la diferencia entre la temperatura más baja aplicada durante la etapa de estiramiento y la temperatura más alta aplicada durante la etapa de estiramiento es a lo más de 30°C, en particular a lo más de 25°C.

La temperatura de fusión no restringida del polímero de partida está entre 138 y 142°C y se puede determinar fácilmente por la persona experta en la técnica. Con los valores indicados anteriormente esto permite el cálculo de la temperatura de operación apropiada. El punto de fusión no restringido se puede determinar por medio de DSC (calorimetría de barrido diferencial) en nitrógeno, sobre un rango de temperatura de +30 a +180°C. y con un índice de temperatura incrementado de 10°C/minuto. El máximo del pico endotérmico mayor de 80 a 170°C se evalúa aquí como el punto de fusión.

20

En el procesamiento convencional de UHPMPE es necesario llevar a cabo el proceso a una temperatura que es muy cercana a la temperatura de fusión del polímero, por ejemplo, dentro de 1 a 3 grados. Se ha encontrado que la selección del UHPMPE de partida específica utilizado en el proceso de acuerdo con la invención hace posible operar a valores que están más por debajo de la temperatura de fusión del polímero de lo que ha sido posible en la técnica anterior. Esto hace que una ventana de operación de temperatura mayor haga mejor control del proceso.

También se han encontrado que, cuando se compara con el procesamiento convencional de UHPMPE, los materiales con una resistencia de por lo menos 2 GPa se pueden fabricar a velocidades de deformación mayores. La velocidad de deformación se relaciona directamente con la capacidad de producción del equipo. Por razones económicas es importante

producir en un índice de deformación que es tan alto como sea posible sin afectar perjudicialmente las propiedades mecánicas de la película. En particular, se ha encontrado que es posible fabricar un material con una resistencia de por lo
5 menos 2 GPa mediante un proceso en donde la etapa de estiramiento que se requiere para incrementar la resistencia del producto de 1.5 GPa a por lo menos 2 GPa se lleva a cabo en un índice de por lo menos 4% por segundo. En el procesamiento de polietileno convencional no es posible
10 llevar a cabo esta etapa de estiramiento en este índice. Mientras que en el procesamiento UHPMPE convencional las etapas de estiramiento iniciales, en una resistencia de, dicho, 1 o 1.5 GPa se puede llevar a cabo en un índice por encima de 4% por segundo, las etapas finales, requeridas para
15 incrementar la resistencia de la película en un valor de 2 GPa o más, se puede llevar a cabo en un índice por debajo de 4% por segundo, cuando se romperá la película de otra forma. En contraste, en el proceso de acuerdo con la invención se ha encontrado que es posible estirar la película intermedia con
20 una resistencia de 1.5 GPa en un índice de por lo menos 4% por segundo, para obtener un material con una resistencia de por lo menos 2 GPa. Para los valores preferidos adicionales de la Resistencia se hace referencia a los que se han indicado anteriormente. Se ha encontrado que el índice
25 aplicado en esta etapa puede ser por lo menos 5% por segundo, por lo menos 7% por segundo, por lo menos 10% por segundo, o aún por lo menos 15% por segundo.

La resistencia de la película se relaciona con la
30 relación de estiramiento aplicada. Por lo tanto, este efecto también se puede expresar como sigue. En una realización de la invención, la etapa de estiramiento del proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en tal una forma que la etapa de estiramiento de una relación de estiramiento de
35 80 a una relación de estiramiento de por lo menos 100, en particular por lo menos 120, más en particular por lo menos

140, todavía más en particular de por lo menos 160 se lleva a cabo en el índice de estiramiento indicado anteriormente.

En todavía una realización adicional, la etapa de
5 estiramiento del proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en tal una forma que la etapa de estiramiento a partir de un material con un módulo de 60 GPa a un material con un módulo de por lo menos por lo menos 80 GPa, en particular por lo menos 100 GPa, más en particular por lo
10 menos 120 GPa, por lo menos 140 GPa, o por lo menos 150 GPa se lleva a cabo en el índice indicado anteriormente.

Será evidente para la persona experta que se utilicen productos intermedios con una resistencia de 1.5 GPa, una
15 relación de estiramiento de 80, y/o un módulo de 60 GPa, respectivamente, como el punto de partida para el cálculo de cuando inicia la etapa de estiramiento de índice alto. Esto no significa que una etapa de estiramiento separadamente identificable se lleva a cabo en donde el material de partida
20 tiene el valor especificado para resistencia, relación de estiramiento, o módulo. Un producto con estas propiedades se puede formar como el producto intermedio durante una etapa de estiramiento. La relación de estiramiento luego se calculará de nuevo para un producto con las propiedades de partida
25 específicas. Se nota que el alto índice de estiramiento descrito anteriormente es dependiente del requerimiento que todas las etapas de estiramiento, incluyendo la etapa o etapas de estiramiento de alto índice se llevan a cabo a una temperatura por debajo del punto de fusión del polímero bajo
30 las condiciones de proceso.

Se pueden utilizar aparatos convencionales para llevar a cabo la etapa de compactación. Los aparatos adecuados incluyen rodillos calentados, bandas sinfín, etc.

35

La etapa de estiramiento en el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo para fabricar la película de

polímero. La etapa de estiramiento se puede llevar a cabo en una o más etapas en una forma convencional en la técnica. Una forma adecuada incluye conducir la película en una o más etapas sobre un conjunto de rodillos ambos enrollados en la
5 dirección de proceso en donde el segundo rodillo se enrolla más rápido que el primer rodillo. El estiramiento puede tener lugar sobre una placa caliente o en un horno de circulación de aire. En general es difícil controlar la temperatura de este tipo de equipo dentro de 1 grado, que le permitirá a la
10 persona experta apreciar la ventana de operación más amplia proporcionada por el proceso de la presente invención.

Es una de las características de la presente invención que la relación de estiramiento total de la película puede
15 ser de hecho muy alta. Por ejemplo, la relación de estiramiento total puede ser por lo menos 120, en particular por lo menos 140, más en particular por lo menos 160. El índice de estiramiento total se define como el área de la sección transversal de la lamina madre compactada dividida
20 por la sección transversal de la película estirada de esta lámina madre.

El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo en el estado sólido. La película de polímero final tiene un
25 contenido de disolvente de polímero de menos de 0.05 % en peso, en particular menos de 0.025 % en peso, más en particular menos de 0.01 % en peso.

La película de acuerdo con la invención es un objeto
30 tridimensional que se caracteriza porque dos de sus dimensiones son sustancialmente más grandes que la tercera. Más en particular, la relación entre la segunda dimensión más pequeña, el ancho de la película, y la dimensión más pequeña, el espesor de la película, es por lo menos 10, en particular
35 por lo menos 50.

El ancho de la película es generalmente por lo menos 5 mm, en particular por lo menos 10 mm, más en particular por lo menos 20 mm, todavía más en particular por lo menos 40 mm. En ancho de la película es generalmente más de 200 mm. El
5 espesor de la película es generalmente por lo menos 8 micras, en particular por lo menos 10 micras. El espesor de la película es generalmente más de 150 micras, más en particular más de 100 micras.

10 La presente invención hace posible obtener películas con una alta resistencia, como se describió anteriormente, en combinación con una alta densidad lineal. En la presente solicitud la densidad lineal se expresa en dtex. Este es el peso en gramos de 10.000 metros de película. En una
15 realización, la película de acuerdo con la invención tiene un denier de por lo menos 3000 dtex, en particular por lo menos 5000 dtex, más en particular por lo menos 10000 dtex, aún más en particular por lo menos 15000 dtex, o aún por lo menos 20000 dtex, en combinación con resistencias de, como se
20 especificó anteriormente, por lo menos 2.0 GPa, en particular por lo menos 2.5 GPa, más en particular por lo menos 3.0 GPa, todavía más en particular por lo menos 3.5 GPa, y aún más en particular por lo menos 4.

25 La película de polímero o los productos convertidos de la misma de acuerdo con la invención se puede utilizar como el material de partida para numerosas aplicaciones, que incluyen aplicaciones balísticas, cuerdas, cables, redes, telas, y aplicaciones protectoras.

30

También son parte de la presente invención los atributos balísticos, cuerdas, cables, redes, telas, y aplicaciones protectoras derivadas de la película UHPMPE de acuerdo con la invención.

35

REIVINDICACIONES

1. La película de UHPMPE que tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 2.0 GPa, una energía de tensión hasta ruptura de por lo menos 30 J/g, un Pm de por lo menos 500 000 gramos/mol, y una relación Pm/Mn de a lo más 6, y un ancho de película de por lo menos 5 mm.
2. La película de UHPMPE de la reivindicación 1 que tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 2.5 GPa, en particular por lo menos 3.0 GPa, más en particular por lo menos 3.5 GPa, o aún de por lo menos 4.0 GPa.
3. La película de UHPMPE de la reivindicación 1 o 2 que tiene una energía de tensión hasta ruptura de por lo menos 35 J/g, en particular por lo menos 40 J/g GPa, más en particular por lo menos 50 J/g GPa.
4. La película de UHPMPE de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una relación Pm/Mn de a lo más 4, más en particular de a lo más 3, aún más en particular de a lo más 2.
5. La película de UHPMPE de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un parámetro de orientación cristalino de por lo menos 3, en particular por lo menos 4, más en particular por lo menos 5, aún más en particular por lo menos 7, todavía más en particular por lo menos 10, o por lo menos 15.
6. La película de UHPMPE de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un contenido de disolvente orgánico de menos de 100 ppm.
7. La película de UHPMPE de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la película tiene un ancho de por lo menos 10 mm, más en particular por lo

menos 20 mm, todavía más en particular por lo menos 40 mm, y un denier de por lo menos 3000 dtex, en particular por lo menos 5000 dtex, más en particular por lo menos 10000 dtex, aún más en particular por lo menos 15000 dtex, o incluso de por lo menos 20000 dtex.

8. Un proceso para fabricar la película de UHPMPE de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende someter un UHPMPE de partida con un peso promedio de peso molecular de por lo menos 500000 gramos/mol, un módulo de corte elástico determinado directamente después de fusión a 160°C de a lo más 1.4 MPa, y una relación Pm/Mn de a lo más 6 en una etapa de compactación y una etapa de estiramiento bajo tales condiciones que en ningún punto durante el procesamiento del polímero su temperatura se eleva a un valor por encima de su punto de fusión.

9. El proceso de la reivindicación 8 en donde el UHPMPE de partida tiene un módulo de corte elástico determinado directamente después de fusión a 160°C de a lo más 0.8 MPa, en particular de a lo más 0.7 MPa.

10. El proceso de la reivindicación 7 o 8 en donde la etapa de compactación se lleva a cabo a una temperatura de por lo menos 1°C por debajo del punto de fusión no restringido del polímero, en particular por lo menos 3°C, más en particular por lo menos 5°C, y la etapa de estiramiento se lleva a cabo a una temperatura de por lo menos 1°C por debajo del punto de fusión del polímero bajo condiciones de proceso, en particular por lo menos 3°C, más en particular por lo menos 5°C.

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde la etapa de estiramiento abarca por lo menos dos etapas de estiramiento individuales, en donde la primera etapa de estiramiento se lleva a cabo a una

temperatura menor que la segunda, y opcionalmente, etapas de estiramiento adicionales, más en particular, en donde cada etapa de estiramiento adicional se lleva a cabo a una temperatura que es mayor que la temperatura de la etapa de estiramiento precedente.

12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8-11 en donde la relación de estiramiento total obtenida es por lo menos 120, en particular por lo menos 140, más en particular por lo menos 160.

13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en donde la etapa de estiramiento que se requiere para incrementar la resistencia del producto de 1.5 GPa a por lo menos 2 GPa se lleva a cabo en un índice de por lo menos 4% por segundo, o en donde la etapa de estiramiento de una relación de estiramiento de 80 a una relación de estiramiento de por lo menos 100, se lleva a cabo en un índice de por lo menos 4% por segundo, o en donde la etapa de estiramiento a partir de un material con un módulo de 60 GPa a un material con un módulo de por lo menos por lo menos 80 GPa se lleva a cabo en un índice de por lo menos 4% por segundo, el índice en cualquiera de estos procesos es en particular por lo menos 5% por segundo, por lo menos 7% por segundo, por lo menos 10% por segundo, o aún por lo menos 15% por segundo.

14. Uso de una película de UHPMPE o los productos convertidos de la misma de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 como material de partida en aplicaciones balísticas, cuerdas, cables, redes, telas, y aplicaciones protectoras.

15. Atributos balísticos, cuerdas, cables, y redes, telas, y aplicaciones protectoras fabricadas utilizando la película de UHPMPE de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7

**PELÍCULA DE POLIETILENO CON ALTA RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y
ALTA ENERGÍA DE TENSIÓN HASTA RUPTURA**

Resumen

5

La presente invención se relaciona con una película de UHPMPE que tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 2.0 GPa, una energía de tensión hasta ruptura de por lo menos 30 J/g, un P_m de por lo menos 500000 gramos/mol, y una relación P_m/M_n de a lo más 6, y un ancho de película de por lo menos 5 mm. En una realización preferida la película tiene un ancho de por lo menos 10 mm, más en particular por lo menos 20 mm, todavía más en particular por lo menos 40 mm, y un denier de por lo menos 3000 dtex, en particular por lo menos 5000 dtex, 15 más en particular por lo menos 10000 dtex, aún más en particular por lo menos 15000 dtex, o aún por lo menos 20000 dtex. La película se puede fabricar por medio de un proceso que comprende someter un UHPMPE de partida con un peso promedio del peso molecular de por lo menos 500000 20 gramos/mol, un módulo de corte elástico determinado directamente después de fusión a 160°C de a lo más 1.4 MPa, y una relación P_m/M_n de a lo más 6 en una etapa de compactación y una etapa de estiramiento bajo tales condiciones que en ningún punto durante el procesamiento del polímero su 25 temperatura se eleva a un valor por encima de su punto de fusión. La película se puede utilizar como material de partida en cualesquier aplicaciones en donde son importantes la alta resistencia a la tensión y alta energía hasta ruptura. Las aplicaciones adecuadas incluyen aplicaciones 30 balísticas, cuerdas, cables, redes, telas, y aplicaciones protectoras.

Polyethylene film with high tensile strength and high tensile energy to break

The present invention pertains to a polyethylene film
5 with high tensile strength and high tensile energy to break,
and to a method for manufacturing such a film from a specific
ultra high molecular weight polyethylene. In this document
ultra high molecular weight polyethylene will further be
indicated as UHMWPE.

10

Methods for manufacturing high-strength high-modulus
UHMWPE films are known in the art.

US 5,756,660 describes polymerisation of UHMWPE over a
specific catalyst, followed by compression moulding, rolling
15 and stretching to form a polymer film. In example 1, a
material is obtained with a modulus of 160 GPa and a strength
of 2.8 GPa.

US 5,106,555 describes a method for compression
molding / stretching of UHMWPE.

20 US 5,503,791 describes a polyethylene film
manufactured by extruding a solution of a polyolefin in a
first solvent, followed by cooling, the removal of the solvent
and stretching of the film. A disadvantage of the thus
obtained film is that it always contains a certain amount of
25 residual solvent, which may detrimentally affect the
properties of the film. In general the amount of solvent
present in solution of gel-cast films is at least 100 ppm.
Further, the recovery of solvent is highly uneconomic.

EP 292 074 describes a method for processing
30 polyolefins with a Mw of more than 400.000, in particular
between 500.000 and 10.000.000, a low entanglement density,
and a Mw/Mn of less than 10, preferably less than 5 at a
temperature below the melting point of the polymer using a
process auxiliary agent. The polyolefin is first compressed in

the presence of a processing aid, and then subjected to solid state processing. The processing aids mentioned in this reference are polymer solvents. In the Example 17 wt.% of decaline is used.

5 EP 269 151 describes a material having a tensile strength above 2.0 GPa, a modulus above 70 GPa. and a creep below $3 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$. This reference contains no information on the Mw/Mn ratio of the final product.

10 US 5,106,558 describes a method for the continuous preparation of a polyethylene having high strength and high modulus which comprises the steps of mixing 100 parts by weight of an ultra-high molecular weight polyethylene powder having an intrinsic viscosity of 5-50 dl/g in decalin at 135°C with 2-50 parts of a liquid organic compound having a boiling
15 point higher than the melting point of polyethylene, feeding the resulting mixture between a pair of rollers, and subjecting the mixture to compression moulding and drawing. This reference contains no information on the Mw/Mn ratio of the final product.

20 US 6,017,480 describes a process for producing polyolefin materials comprising the steps of preparing a molded article of UHMW polyolefin, stretching the article by more than 30-fold, contacting the article, and re-stretching the article. This reference contains no information on the
25 Mw/Mn ratio of the final product.

 EP 2014445, which was filed before the priority date of the present application but published thereafter, describes a process for The present invention pertains to a UHMWPE film having a tensile strength of at least 2.0 GPa, a tensile
30 energy to break of at least 30 J/g, an Mw of at least 500000 gram/mole, and a Mw/Mn ratio of at most 8. The film may be manufactured via a process which comprises subjecting a starting UHMWPE with a weight average molecular weight of at least 500000 gram/mole, an elastic modulus determined directly

after melting at 160 °C of at most 0.9 MPa, and a Mw/Mn ratio of at most 8 to a compacting step and a stretching step under such conditions that at no point during the processing of the polymer its temperature is raised to a value above its
5 equilibrium melting point.

It has been found that there is still room for improvement in the field of high-tensile strength UHMWPE films. More in particular, there are numerous applications, including
10 ballistic applications, ropes, cables, and nets, fabrics, and protective applications where PE films with high tensile energy to break, a high tensile strength, and other desirable properties will find application. The present invention provides such a UHMWPE film.

15

The UHMWPE film according to the present invention has a tensile strength of at least 2.0 GPa, a tensile energy to break of at least 30 J/g, an Mw of at least 500 000 gram/mole, and a Mw/Mn ratio of at most 6.

20

It has been found that the selection of a material with a Mw/Mn ratio of at most 6 in combination with a Mw of at least 500 000 is of importance to allow the final film to have the described high tensile strength and high energy to break
25 in combination with further desirable properties, as will be discussed below. The materials described in US 5,756,660, US 5,106,555, and US 5,503,791 do not meet all of the above criteria.

30

As indicated above, the UHMWPE film according to the invention has a tensile strength of at least 2.0 GPa, determined in accordance with ASTM D882-00. Depending on the stretching ratio and stretching temperature, tensile strengths may be obtained of at least 2.5 GPa, in particular at least

41

3.0 GPa, more in particular at least 3.5 GPa. Tensile strengths of at least 4 GPa may also be obtained.

The tensile energy to break of the UHMWPE film according to the invention is at least 30 J/g. The tensile energy to break is determined in accordance with ASTM D882-00 using a strain rate of 50%/min. It is calculated by integrating the energy per unit mass under the stress-strain curve.

10 The tensile energy to break may be approximated by the following methods. These will give a fair approximation of the tensile energy to break as it is to be determined in accordance with ASTM D882-00 as discussed above.

An approximation of the tensile energy to break may be obtained by integrating the total energy absorbed and dividing it by the mass of the original gage region of the specimen. In particular, since the stress-strain curve of UHMWPE samples with a tenacity over 2.0 GPa is approximately a straight line, the tensile energy to break can be calculated by the following formula

$$TEB = \frac{\sigma}{\rho} * \frac{EAB}{2} * 10$$

in which sigma is the tensile strength in GPa according to ASTM D882-00, rho is density in g/cm³, EAB is the elongation at break, expressed as a percentage according to ASTM D882-00, and TEB is the tensile energy to break in J/g.

Another approximation of the tensile energy to break TEB can be derived from tensile modulus and tensile strength in accordance with the following formula;

$$TEB = \frac{\sigma^2}{2 * Modulus * \rho} * 10^3$$

30 Depending on the stretching ratio, films may be obtained according to the invention which have a tensile

42

energy to break of at least 35 J/g, in particular at least 40 J/g, more in particular at least 50 J/g.

The weight average molecular weight (M_w) of the polymer in the UHMWPE film of the present invention is at least 500 000 gram/mole in particular between $1 \cdot 10^6$ gram/mole and $1 \cdot 10^8$ gram/mole. The molecular weight distribution and molecular weight averages (M_w , M_n , M_z) of the polymer are determined in accordance with ASTM D 6474-99 at a temperature of 160 °C using 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) as solvent. Appropriate chromatographic equipment (PL-GPC220 from Polymer Laboratories) including a high temperature sample preparation device (PL-SP260) may be used. The system is calibrated using sixteen polystyrene standards ($M_w/M_n < 1.1$) in the molecular weight range $5 \cdot 10^3$ to $8 \cdot 10^6$ gram/mole.

The molecular weight distribution may also be determined using melt rheometry. Prior to measurement, a polyethylene sample to which 0.5wt% of an antioxidant such as IRGANOX 1010 has been added to prevent thermo-oxidative degradation, would first be sintered at 50°C and 200 bars. Disks of 8 mm diameter and thickness 1mm obtained from the sintered polyethylenes are heated fast (~ 30°C/min) to well above the equilibrium melting temperature in the rheometer under nitrogen atmosphere. For an example, the disk was kept at 180C for two hours or more. The slippage between the sample and rheometer discs may be checked with the help of an oscilloscope. During dynamic experiments two output signals from the rheometer i.e. one signal corresponding to sinusoidal strain, and the other signal to the resulting stress response, are monitored continuously by an oscilloscope. A perfect sinusoidal stress response, which can be achieved at low values of strain was an indicative of no slippage between the sample and discs.

Rheometry may be carried out using a plate-plate rheometer such as Rheometrics RMS 800 from TA Instruments. The

Orchestrator Software provided by the TA Instruments, which makes use of the Mead algorithm, may be used to determine molar mass and molar mass distribution from the modulus vs frequency data determined for the polymer melt. The data is
5 obtained under isothermal conditions between 160 - 220°C. To get the good fit angular frequency region between 0.001 to 100rad/s and constant strain in the linear viscoelastic region between 0.5 to 2% should be chosen. The time-temperature superposition is applied at a reference temperature of 190°C.
10 To determine the modulus below 0.001 frequency (rad/s) stress relaxation experiments may be performed. In the stress relaxation experiments, a single transient deformation (step strain) to the polymer melt at fixed temperature is applied and maintained on the sample and the time dependent decay of
15 stress is recorded.

In one embodiment of the present invention, a polymer is used with the molar mass and Mw/Mn ratio as described above which can be compressed below its equilibrium melting temperature of 142°C, more in particular within the
20 temperature range of 100-138°C, wherein the thus-obtained film can be drawn below the equilibrium melting temperature by more than 15 times its initial length.

The molecular weight distribution of the UHMWPE
25 present in the film according to the invention is relatively narrow. This is expressed by the Mw (weight average molecular weight) over Mn (number average molecular weight) ratio of at most 6. More in particular the Mw/Mn ratio is at most 4, still more in particular at most 3, even more in particular at most
30 2.

The modulus of the UHMWPE film according to the invention is generally at least 80 GPa. The modulus is determined in accordance with ASTM D822-00. Depending on the

44

stretching ratio, moduli may be obtained of at least 100, more in particular at least 120 GPa. It is possible to obtain moduli of at least 140 GPa, or at least 150 GPa.

5 In one embodiment of the present invention, the film according to the invention is characterised by a specific value for the uniplanar orientation parameter Φ . The uniplanar orientation parameter Φ is defined as the ratio between the 200 and the 110 peak areas in the X-ray diffraction (XRD)
10 pattern of the film sample as determined in reflection geometry.

 Wide angle X-ray scattering (WAXS) is a technique that provides information on the crystalline structure of matter. The technique specifically refers to the analysis of Bragg
15 peaks scattered at wide angles. Bragg peaks result from long-range structural order. A WAXS measurement produces a diffraction pattern, i.e. intensity as function of the diffraction angle 2θ (this is the angle between the diffracted beam and the primary beam).

20 The uniplanar orientation parameter gives information about the extent of orientation of the 200 and 110 crystal planes with respect to the film surface. For a film sample with a high uniplanar orientation the 200 crystal planes are highly oriented parallel to the film surface. It has been
25 found that the high tensile strength and high tensile energy to break of the film according to the invention are generally accompanied by a high uniplanar orientation. The ratio between the 200 and 110 peak areas for a specimen with randomly oriented crystallites is around 0.4. However, the crystallites
30 with indices 200 are preferentially oriented parallel to the film surface according to the invention, resulting in a higher value of the 200/110 peak area ratio and therefore in a higher value of the uniplanar orientation parameter.

The value for the uniplanar orientation parameter may be determined using an X-ray diffractometer. A Bruker-AXS D8 diffractometer equipped with focusing multilayer X-ray optics (Göbel mirror) producing Cu-K α radiation (K wavelength = 1.5418 Å) is suitable. Measuring conditions: 2 mm anti-scatter slit, 0.2 mm detector slit and generator setting 40kV, 35mA. The film specimen is mounted on a sample holder, e.g. with some double-sided mounting tape. The preferred dimensions of the film sample are 15 mm x 15 mm (l x w). Care should be taken that the sample is kept perfectly flat and aligned to the sample holder. The sample holder with the film specimen is subsequently placed into the D8 diffractometer in reflection geometry (with the normal of the film perpendicular to the goniometer and perpendicular to the sample holder). The scan range for the diffraction pattern is from 5° to 40° (2 θ) with a step size of 0.02° (2 θ) and a counting time of 2 seconds per step. During the measurement the sample holder spins with 15 revolutions per minute around the normal of the film, so that no further sample alignment is necessary. Subsequently the intensity is measured as function of the diffraction angle 2 θ . The peak area of the 200 and 110 reflections is determined using standard profile fitting software, e.g. Topas from Bruker-AXS. As the 200 and 110 reflections are single peaks, the fitting process is straightforward and it is within the scope of the skilled person to select and carry out an appropriate fitting procedure. The uniplanar orientation parameter is defined as the ratio between the 200 and 110 peak areas. This parameter is a quantitative measure of the uniplanar orientation.

30

The high uniplanar orientation parameter is also related to the Mw/Mn ratio, in that polymers with a Mw/Mn ratio within the range specified in the present invention can be converted into films with a desirable value for the

uniplanar orientation parameter. As indicated above, in one embodiment, the film according to the invention has a uniplanar orientation parameter of at least 3. It may be preferred for this value to be at least 4, more in particular at least 5, or at least 7. Higher values, such as values of at least 10 or even at least 15 may also be obtained. The theoretical maximum value for this parameter may be as high as infinite if the peak area 110 equals zero. High values for the uniplanar orientation parameter are often accompanied by high values for the strength and the energy to break.

The UHMWPE film according to the invention may be manufactured by a process which comprises subjecting a starting UHMWPE with a weight average molecular weight of at least 500 000 gram/mole, an elastic shear modulus G_N^0 , determined directly after melting at 160°C of at most 1.4 MPa, and a Mw/Mn ratio of at most 6 to a compacting step and a stretching step under such conditions that at no point during the processing of the polymer its temperature is raised to a value above its melting point.

The starting material of the process according to the invention is a highly disentangled UHMWPE. This can be seen from the combination of the weight average molecular weight, the Mw/Mn ratio, the elastic shear modulus, and the fact that the elastic shear modulus of the material increases after first melting.

For further elucidation and preferred embodiments as regards the molecular weight and the Mw/Mn ratio of the starting UHMWPE, reference is made to what has been stated above for the film according to the invention.

As indicated above, the starting UHMWPE has an elastic shear modulus G_N^0 determined directly after melting at 160°C of at most 1.4 MPa, more in particular at most 1.0 MPa, still more in particular at most 0.9 MPa, even more in particular at most 0.8 MPa, and even more in particular at most 0.7. The wording "directly after melting" means that the elastic shear modulus is determined as soon as the polymer has melted, in particular within 15 seconds after the polymer has melted. For this polymer melt G_N^0 typically increases from 0.6 to 2.0 MPa in one, two, or more hours, depending on the molar mass. The elastic shear modulus directly after melting at 160°C is one of the characterising features of the very disentangled UHMWPE used in the present invention.

G_N^0 is the elastic shear modulus in the rubbery plateau region. It is related to the average molecular weight between entanglements M_e , which in turn is inversely proportional to the entanglement density. In a thermodynamically stable melt having a homogeneous distribution of entanglements, M_e can be calculated from G_N^0 via the formula $G_N^0 = g_N \rho R T / M_e$, where g_N is a numerical factor set at 1, ρ is the density in g/cm³, R is the gas constant and T is the absolute temperature in K.

A low elastic shear modulus thus stands for long stretches of polymer between entanglements, and thus for a low degree of entanglement. The adopted method for the investigation on changes in G_N^0 with the entanglements formation is the same as described in publications (Rastogi, S., Lippits, D., Peters, G., Graf, R., Yefeng, Y. and Spiess, H., "Heterogeneity in Polymer Melts from Melting of Polymer Crystals", Nature Materials, 4(8), 1st August 2005, 635-641 and PhD thesis Lippits, D.R., "Controlling the melting kinetics of polymers; a route to a new melt state", Eindhoven

University of Technology, dated 6th March 2007, ISBN 978-90-386-0895-2).

In one embodiment a polymer is used which shows a strain
5 hardening slope of below 0.10 N/mm at 135°C and/or of below
0.12 N/mm at 125°C. The strain hardening slope is determined
by subjecting compressed polymer to a drawing step under
specific conditions.

The test is carried out as follows: polymer powder is
10 subjected to compaction at a pressure of 200 bar, at 130°C,
for 30 minutes to form tensile bars with a thickness of 1 mm,
a width of 5 mm and a length of 15 mm. The bars are subjected
to drawing at a tensile speed of 100 mm/min at a temperature
of 125°C or 135°C. The drawing temperature is chosen such that
15 no melting of the polymer occurs. The bar is drawn from 10 mm
to 400 mm.

For the tensile test a force cell of 100N is used. The force
cell measures force required for the elongation of the sample
at the fixed temperature. The force/elongation curve shows a
20 first maximum, which is also known as the yield point. The
strain hardening slope is defined as the steepest positive
slope in the force/elongation curve after the yield point.

In one embodiment of the present invention, the polymer has a
strain hardening slope, determined at 135 °C, of below 0.10
25 N/mm, in particular below 0.06 N/mm, more in particular below
0.03 N/mm. In another embodiment, the polymer has a strain
hardening slope, determined at 125 °C, of below 0.12 N/mm, in
particular below 0.08 N/mm, more in particular below 0.03
N/mm. In a preferred embodiment, the polymer meets the
30 stipulated requirements both at 125 °C and at 135 °C.

While not wishing to be bound by theory, a low strain
hardening slope means that the material has high drawability
at low stress. It is believed that this means in turn that the
polymer chains contain few entanglements, and that this will

enable the manufacture of tape with good properties in accordance with the present invention.

The UHMWPE used in the process according to the invention preferably has a DSC crystallinity of at least 74%, more in particular at least 80%. The morphology of the films may be characterised using differential scanning calorimetry (DSC), for example on a Perkin Elmer DSC7. Thus, a sample of known weight (2 mg) is heated from 30 to 180°C at 10°C per minute, held at 180°C for 5 minutes, then cooled at 10°C per minute. The results of the DSC scan may be plotted as a graph of heat flow (mW or mJ/s; y-axis) against temperature (x-axis). The crystallinity is measured using the data from the heating portion of the scan. An enthalpy of fusion ΔH (in J/g) for the crystalline melt transition is calculated by determining the area under the graph from the temperature determined just below the start of the main melt transition (endotherm) to the temperature just above the point where fusion is observed to be completed. The calculated ΔH is then compared to the theoretical enthalpy of fusion (ΔH_c of 293 J/g) determined for 100% crystalline PE at a melt temperature of approximately 140°C. A DSC crystallinity index is expressed as the percentage $100(\Delta H/\Delta H_c)$.

The film in accordance with the invention and the intermediate products of the manufacturing process according to the invention preferably also have crystallinities as indicated above.

The UHMWPE used in the present invention may have a bulk density which is significantly lower than the bulk density of conventional UHMWPEs. More in particular, the UHMWPE used in the process according to the invention may have a bulk density below 0.25 g/cm³, in particular below 0.18 g/cm³, still more in particular below 0.13 g/cm³. The bulk density may

be determined in accordance with ASTM-D1895. A fair approximation of this value can be obtained as follows. A sample of UHMWPE powder is poured into a measuring beaker of exact 100 ml. After scraping away the surplus of material, the weight of the content of the beaker is determined and the bulk density is calculated.

The UHMWPE used in the process according to the invention can be a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with a co-monomer which is another alpha-olefin or a cyclic olefin both with generally between 3 and 20 carbon atoms. Examples include propene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, cyclohexene, etc. The use of dienes with up to 20 carbon atoms is also possible, e.g., butadiene or 1-4 hexadiene. The amount of (non-ethylene) alpha-olefin in the ethylene homopolymer or copolymer used in the process according to the invention preferably is at most 10 mole%, preferably at most 5 mole%, more preferably at most 1 mole%. If a (non-ethylene) alpha-olefin is used, it is generally present in an amount of at least 0.001 mol.%, in particular at least 0.01 mole%, still more in particular at least 0.1 mole%. Obviously, the ranges given above for the starting material also apply to the final polymer film.

The starting polymer for use in the present invention may be manufactured by a polymerisation process wherein ethylene, optionally in the presence of other monomers as discussed above, is polymerised in the presence of a single-site polymerisation catalyst at a temperature below the crystallisation temperature of the polymer, so that the polymer crystallises immediately upon formation. In particular, reaction conditions are selected such that the polymerisation speed is lower than the crystallisation speed. These synthesis conditions force the molecular chains to crystallize

immediately upon their formation, leading to a rather unique morphology which differs substantially from the one obtained from the solution or the melt. The crystalline morphology created at the surface of a catalyst will highly depend on the
5 ratio between the crystallization rate and the growth rate of the polymer. Moreover, the temperature of the synthesis, which is in this particular case also crystallization temperature, will strongly influence the morphology of the obtained UHMW-PE powder. In one embodiment the reaction temperature is between
10 -50 and +50°C, more in particular between -15 and +30°C. It is well within the scope of the skilled person to determine via routine trial and error which reaction temperature is appropriate in combination with which type of catalyst, polymer concentrations and other parameters influencing the
15 reaction.

To obtain a highly disentangled UHMWPE it is important that the polymerisation sites are sufficiently far removed from each other to prevent entangling of the polymer chains during synthesis. This can be done using a single-site
20 catalyst which is dispersed homogenously through the crystallisation medium in low concentrations. More in particular, concentrations less than 1.10^{-4} mol catalyst per liter, in particular less than 1.10^{-5} mol catalyst per liter reaction medium may be appropriate. Supported single site
25 catalyst may also be used, as long as care is taken that the active sites are sufficiently far removed from each other to prevent substantial entanglement of the polymers during formation.

Suitable methods for manufacturing starting UHMWPE
30 used in the present invention are known in the art. Reference is made, for example to WO01/21668 and US20060142521.

The polymer is provided in particulate form, for example in the form of a powder, or in any other suitable

52

particulate form. Suitable particles have a particle size of up to 5000 micron, preferably up to 2000 micron, more in particular up to 1000 micron. The particles preferably have a particle size of at least 1 micron, more in particular at least 10 micron.

The particle size distribution may be determined by laser diffraction (PSD, Sympatec Quixel) as follows. The sample is dispersed into surfactant-containing water and treated ultrasonic for 30 seconds to remove agglomerates/entanglements. The sample is pumped through a laser beam and the scattered light is detected. The amount of light diffraction is a measure for the particle size.

The compacting step is carried out to integrate the polymer particles into a single object, e.g., in the form of a mother sheet. The stretching step is carried out to provide orientation to the polymer and manufacture the final product. The two steps are carried out at a direction perpendicular to each other. It is noted that it is within the scope of the present invention to combine these elements in a single step, or to carry out the process in different steps, each step performing one or more of the compacting and stretching elements. For example, in one embodiment of the process according to the invention, the process comprises the steps of compacting the polymer powder to form a mothersheet, rolling the plate to form rolled mothersheet and subjecting the rolled mothersheet to a stretching step to form a polymer film. The compacted material has a polymer solvent content of less than 0.05 wt.%, in particular less than 0.025 wt.%, more in particular less than 0.01 wt.%.

The compacting force applied in the process according to the invention generally is 10-10000 N/cm², in particular 50-5000 N/cm², more in particular 100-2000 N/cm². The density of

the material after compacting is generally between 0.8 and 1 kg/dm³, in particular between 0.9 and 1 kg/dm³.

5 In the process according to the invention the compacting and rolling step is generally carried out at a temperature of at least 1°C below the unconstrained melting point of the polymer, in particular at least 3°C below the unconstrained melting point of the polymer, still more in particular at least 5°C below the unconstrained melting point
10 of the polymer. Generally, the compacting step is carried out at a temperature of at most 40°C below the unconstrained melting point of the polymer, in particular at most 30°C below the unconstrained melting point of the polymer, more in particular at most 10°C.

15 In the process according to the invention the stretching step is generally carried out at a temperature of at least 1°C below the melting point of the polymer under process conditions, in particular at least 3°C below the melting point of the polymer under process conditions, still
20 more in particular at least 5°C below the melting point of the polymer under process conditions. As the skilled person is aware, the melting point of polymers may depend upon the constraint under which they are put. This means that the melting temperature under process conditions may vary from
25 case to case. It can easily be determined as the temperature at which the stress tension in the process drops sharply. Generally, the stretching step is carried out at a temperature of at most 30°C below the melting point of the polymer under process conditions, in particular at most 20°C below the
30 melting point of the polymer under process conditions, more in particular at most 15°C.

In one embodiment of the present invention, the stretching step encompasses at least two individual stretching steps, wherein the first stretching step is carried out at a

lower temperature than the second, and optionally further, stretching steps. In one embodiment, the stretching step encompasses at least two individual stretching steps wherein each further stretching step is carried out at a temperature which is higher than the temperature of the preceding stretching step.

As will be evident to the skilled person, this method can be carried out in such a manner that individual steps may be identified, e.g., in the form of the films being fed over individual hot plates of a specified temperature. The method can also be carried out in a continuous manner, wherein the film is subjected to a lower temperature in the beginning of the stretching process and to a higher temperature at the end of the stretching process, with a temperature gradient being applied in between. This embodiment can for example be carried out by leading the film over a hot plate which is equipped with temperature zones, wherein the zone at the end of the hot plate nearest to the compaction apparatus has a lower temperature than the zone at the end of the hot plate furthest from the compaction apparatus.

In one embodiment, the difference between the lowest temperature applied during the stretching step and the highest temperature applied during the stretching step is at least 3°C, in particular at least 7°C, more in particular at least 10°C. In general, the difference between the lowest temperature applied during the stretching step and the highest temperature applied during the stretching step is at most 30°C, in particular at most 25°C.

The unconstrained melting temperature of the starting polymer is between 138 and 142°C and can easily be determined by the person skilled in the art. With the values indicated above this allows calculation of the appropriate operating temperature. The unconstrained melting point may be determined

via DSC (differential scanning calorimetry) in nitrogen, over a temperature range of +30 to +180°C. and with an increasing temperature rate of 10°C/minute. The maximum of the largest endothermic peak at from 80 to 170°C. is evaluated here as the melting point.

In the conventional processing of UHMWPE it was necessary to carry out the process at a temperature which was very close to the melting temperature of the polymer, e.g., within 1 to 3 degrees therefrom. It has been found that the selection of the specific starting UHMWPE used in the process according to the invention makes it possible to operate at values which are more below the melting temperature of the polymer than has been possible in the prior art. This makes for a larger temperature operating window which makes for better process control.

It has also been found that, as compared to conventional processing of UHMWPE, materials with a strength of at least 2 GPa can be manufactured at higher deformation speeds. The deformation speed is directly related to the production capacity of the equipment. For economical reasons it is important to produce at a deformation rate which is as high as possible without detrimentally affecting the mechanical properties of the film. In particular, it has been found that it is possible to manufacture a material with a strength of at least 2 GPa by a process wherein the stretching step that is required to increase the strength of the product from 1.5 GPa to at least 2 GPa is carried out at a rate of at least 4% per second. In conventional polyethylene processing it is not possible to carry out this stretching step at this rate. While in conventional UHMWPE processing the initial stretching steps, to a strength of, say, 1 or 1.5 GPa may be carried out at a rate of above 4% per second, the final steps, required to increase the strength of the film to a value of 2

GPa or higher, must be carried out at a rate well below 4% per second, as otherwise the film will break. In contrast, in the process according to the invention it has been found that it is possible to stretch intermediate film with a strength of 1.5 GPa at a rate of at least 4% per second, to obtain a material with a strength of at least 2 GPa. For further preferred values of the strength reference is made to what has been stated above. It has been found that the rate applied in this step may be at least 5% per second, at least 7% per second, at least 10% per second, or even at least 15% per second.

The strength of the film is related to the stretching ratio applied. Therefore, this effect can also be expressed as follows. In one embodiment of the invention, the stretching step of the process according to the invention can be carried out in such a manner that the stretching step from a stretching ratio of 80 to a stretching ratio of at least 100, in particular at least 120, more in particular at least 140, still more in particular of at least 160 is carried out at the stretching rate indicated above.

In still a further embodiment, the stretching step of the process according to the invention can be carried out in such a manner that the stretching step from a material with a modulus of 60 GPa to a material with a modulus of at least at least 80 GPa, in particular at least 100 GPa, more in particular at least 120 GPa, at least 140 GPa, or at least 150 GPa is carried out at the rate indicated above.

It will be evident to the skilled person that the intermediate products with a strength of 1.5 GPa, a stretching ratio of 80, and/or a modulus of 60 GPa are used, respectively, as starting point for the calculation of when the high-rate stretching step starts. This does not mean that a separately identifiable stretching step is carried out where the starting material has the specified value for strength,

stretching ratio, or modulus. A product with these properties may be formed as intermediate product during a stretching step. The stretching ratio will then be calculated back to a product with the specified starting properties. It is noted
5 that the high stretching rate described above is dependent upon the requirement that all stretching steps, including the high-rate stretching step or steps are carried out at a temperature below the melting point of the polymer under process conditions.

10

Conventional apparatus may be used to carry out the compacting step. Suitable apparatus include heated rolls, endless belts, etc.

15

The stretching step in the process according to the invention is carried out to manufacture the polymer film. The stretching step may be carried out in one or more steps in a manner conventional in the art. A suitable manner includes leading the film in one or more steps over a set of rolls both
20 rolling in process direction wherein the second roll rolls faster than the first roll. Stretching can take place over a hot plate or in an air circulation oven. In general it is difficult to control the temperature of this type of equipment within 1 degree, which will allow the skilled person to appreciate the broadened operating window provided by the
25 process of the present invention.

30

It is one of the features of the present invention that the total stretching ratio of the film can be very high indeed. For example, the total stretching ratio may be at least 120, in particular at least 140, more in particular at least 160. The total draw ratio is defined as the area of the cross-section of the compacted mothersheet divided by the cross-section of the drawn film produced from this mothersheet.

The process according to the invention is carried out in the solid state. The final polymer film has a polymer solvent content of less than 0.05 wt.%, in particular less than 0.025 wt.%, more in particular less than 0.01 wt.%.

The film according to the invention is a three-dimensional object which is characterised in that two of its dimensions are substantially larger than the third. More in particular, the ratio between the second smallest dimension, the width of the film, and the smallest dimension, the thickness of the film, is at least 10, in particular at least 50.

The width of the film is generally at least 5 mm, in particular at least 10 mm, more in particular at least 20 mm, still more in particular at least 40 mm. The width of the film is generally at most 200 mm. The thickness of the film is generally at least 8 microns, in particular at least 10 microns. The thickness of the film is generally at most 150 microns, more in particular at most 100 microns.

The present invention makes it possible to obtain films with a high strength, as described above, in combination with a high linear density. In the present application the linear density is expressed in dtex. This is the weight in grams of 10.000 metres of film. In one embodiment, the film according to the invention has a denier of at least 3000 dtex, in particular at least 5000 dtex, more in particular at least 10000 dtex, even more in particular at least 15000 dtex, or even at least 20000 dtex, in combination with strengths of, as specified above, at least 2.0 GPa, in particular at least 2.5 GPa, more in particular at least 3.0 GPa, still more in particular at least 3.5 GPa, and even more in particular at least 4.

The polymer film or the converted products thereof according to the invention can be used as starting material for numerous applications, including ballistic applications, ropes, cables, nets, fabrics, and protective applications.

5

Ballistic attributes, ropes, cables, nets, fabrics, and protective appliances derived from the UHMWPE film according to the invention are also part of the present invention.

10

CLAIMS

1. UHMWPE film having a tensile strength of at least 2.0 GPa, a tensile energy to break of at least 30 J/g, an Mw of at least 500 000 gram/mole, and a Mw/Mn ratio of at most 6, and a film width of at least 5 mm.

2. The UHMWPE film of claim 1 which has a tensile strength of at least 2.5 GPa, in particular at least 3.0 GPa, more in particular at least 3.5 GPa, or even at least 4.0 GPa.

3. The UHMWPE film of claim 1 or 2 which has a tensile energy to break of at least 35 J/g, in particular at least 40 J/g GPa, more in particular at least 50 J/g GPa.

4. The UHMWPE film of any one of the preceding claims which has a Mw/Mn ratio of at most 4, more in particular at most 3, even more in particular at most 2.

5. The UHMWPE film of any one of the preceding claims which has a crystalline orientation parameter of at least 3, in particular at least 4, more in particular at least 5, even more in particular at least 7, still more in particular at least 10, or at least 15.

6. The UHMWPE film of any one of the preceding claims which has an organic solvent content of less than 100 ppm.

7. The UHMWPE film of any one of the preceding claims wherein the film has a width of at least 10 mm, more in particular at least 20 mm, still more in particular at least 40 mm, and a denier of at least 3000 dtex, in particular at least 5000 dtex, more in particular at least 10000 dtex, even

more in particular at least 15000 dtex, or even at least 20000 dtex.

8. A process for manufacturing the UHMWPE film
5 according to any one of the preceding claims which comprises
subjecting a starting UHMWPE with a weight average molecular
weight of at least 500 000 gram/mole, an elastic shear modulus
determined directly after melting at 160°C of at most 1.4 MPa,
and a Mw/Mn ratio of at most 6 to a compacting step and a
10 stretching step under such conditions that at no point during
the processing of the polymer its temperature is raised to a
value above its melting point.

9. The process of claim 8 wherein the starting
15 UHMWPE has an elastic shear modulus determined directly after
melting at 160°C of at most 0.8 MPa, in particular at most 0.7
MPa.

10. The process of claim 7 or 8 wherein the
20 compacting step is carried out at a temperature of at least
1°C below the unconstrained melting point of the polymer, in
particular at least 3°C, more in particular at least 5°C, and
the stretching step is carried out at a temperature of at
least 1°C below the melting point of the polymer under process
25 conditions, in particular at least 3°C, more in particular at
least 5°C.

11. The process of any one of claims 7-9, wherein the
stretching step encompasses at least two individual stretching
30 steps, wherein the first stretching step is carried out at a
lower temperature than the second, and optionally further,
stretching steps, more in particular, wherein each further
stretching step is carried out at a temperature which is
higher than the temperature of the preceding stretching step.

62

12. The process of any one of claims 8-11 wherein the total stretching ratio obtained is at least 120, in particular at least 140, more in particular at least 160.

5

13. The process of any one of claims 8-12, wherein the stretching step that is required to increase the strength of the product from 1.5 GPa to at least 2 GPa is carried out at a rate of at least 4% per second, or wherein the stretching step
10 from a stretching ratio of 80 to a stretching ratio of at least 100, is carried out at a rate of at least 4% per second, or wherein the stretching step from a material with a modulus of 60 GPa to a material with a modulus of at least at least 80 GPa is carried out at a rate of at least 4% per second, the
15 rate in any of these processes being in particular at least 5% per second, at least 7% per second, at least 10% per second, or even at least 15% per second.

14. Use of a UHMWPE film or the converted products
20 thereof of any one of claims 1-7 as starting material in ballistic applications, ropes, cables, nets, fabrics, and protective applications.

15. Ballistic attributes, ropes, cables, and nets,
25 fabrics, and protective appliances manufactured using the UHMWPE film according to any one of claims 1-7.

63

ABSTRACT

(57) Abstract: The present invention pertains to a UHMWPE film having a tensile strength of at least 2.0 GPa, a tensile energy to break of at least 30 J/g, an Mw of at least 500 000 gram/mole, and a Mw/Mn ratio of at most 6, and a film width of at least 5 mm. In a preferred embodiment the film has a width of at least 10 mm, more in particular at least 20 mm, still more in particular at least 40 mm, and a denier of at least 3000 dtex, in particular at least 5000 dtex, more in particular at least 10000 dtex, even more in particular at least 15000 dtex, or even at least 20000 dtex. The film may be manufactured via a process which comprises subjecting a starting UHMWPE with a weight average molecular weight of at least 500 000 gram/mole, an elastic shear modulus determined directly after melting at 1600C of at most 1.4 MPa, and a Mw/Mn ratio of at most 6 to a compacting step and a stretching step under such conditions that at no point during the processing of the polymer its temperature is raised to a value above its melting point. The film may be used as starting material in any applications where high tensile strength and high energy to break are important. Suitable applications include ballistic applications, ropes, cables, nets, fabrics, and protective applications.



(43) International Publication Date
15 July 2010 (15.07.2010)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2010/079172 A1

- (51) International Patent Classification:
C08F 210/02 (2006.01) B29C 55/04 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/EP2010/050063
- (22) International Filing Date:
6 January 2010 (06.01.2010)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
09150305.2 9 January 2009 (09.01.2009) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): **TEIJIN ARAMID B.V.** [NL/NL]; Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem (NL).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **EEM VAN DER, Joris** [NL/NL]; Vosdijk 24, NL-6824 BB Arnhem (NL). **DE WEIJER, Anton, Peter** [NL/NL]; Driehuizerweg 338, NL-6525 PN Nijmegen (NL). **RASTOGI, Sanjay** [NL/NL]; Menclaoslaan 10, NL-5631 LN Eindhoven (NL).
- (74) Agent: **HEIMANN, Anette**; CPW GmbH, Kasinostrasse 19-21, 42103 Wuppertal (DE).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:**
— of inventorship (Rule 4.17(iv))
- Published:**
— with international search report (Art. 21(3))



WO 2010/079172 A1

(54) Title: POLYETHYLENE FILM WITH HIGH TENSILE STRENGTH AND HIGH TENSILE ENERGY TO BREAK

(57) Abstract: The present invention pertains to a UHMWPE film having a tensile strength of at least 2.0 GPa, a tensile energy to break of at least 30 J/g, an Mw of at least 500 000 gram/mole, and a Mw/Mn ratio of at most 6, and a film width of at least 5 mm. In a preferred embodiment the film has a width of at least 10 mm, more in particular at least 20 mm, still more in particular at least 40 mm, and a denier of at least 3000 dtex, in particular at least 5000 dtex, more in particular at least 10000 dtex, even more in particular at least 15000 dtex, or even at least 20000 dtex. The film may be manufactured via a process which comprises subjecting a starting UHMWPE with a weight average molecular weight of at least 500 000 gram/mole, an elastic shear modulus determined directly after melting at 160°C of at most 1.4 MPa, and a Mw/Mn ratio of at most 6 to a compacting step and a stretching step under such conditions that at no point during the processing of the polymer its temperature is raised to a value above its melting point. The film may be used as starting material in any applications where high tensile strength and high energy to break are important. Suitable applications include ballistic applications, ropes, cables, nets, fabrics, and protective applications.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/050063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F210/02 B29C55/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 292 074 A (STAMICARBON [NL]) 23 November 1988 (1988-11-23) cited in the application the whole document	1-15
X,P	WO 2009/007045 A1 (TEIJIN ARAMID BV [NL]; DE WEIJER ANTON PETER [NL]; VAN DE HEE HENDRIK) 15 January 2009 (2009-01-15) the whole document	1-15
X,P	EP 2 014 445 A (TEIJIN ARAMID B V [NL]) 14 January 2009 (2009-01-14) the whole document	1-15
A	EP 1 746 187 A (DSM IP ASSETS BV [NL]) 24 January 2007 (2007-01-24) the whole document ----- -/-	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 March 2010		Date of mailing of the international search report 16/03/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Golde, Lambertus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/050063

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 269 151 A (DYNEEMA VOF [NL]) 1 June 1988 (1988-06-01) cited in the application the whole document	1-15
A	US 5 106 558 A (KOBAYASHI KEIZO [JP] ET AL) 21 April 1992 (1992-04-21) cited in the application the whole document	8-13
A	US 6 017 480 A (YOSHIDA SUMIO [JP] ET AL) 25 January 2000 (2000-01-25) cited in the application the whole document	8-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/050063

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0292074	A	23-11-1988	AU 601844 B2	20-09-1990
			AU 1647688 A	24-11-1988
			BR 8802486 A	20-12-1988
			CA 1325093 C	14-12-1993
			DE 3875377 D1	26-11-1992
			DE 3875377 T2	13-05-1993
			IN 171514 A1	31-10-1992
			JP 2740187 B2	15-04-1998
			JP 63308049 A	15-12-1988
			NL 8701219 A	16-12-1988
			US 5004778 A	02-04-1991
			ZA 8803615 A	25-01-1989
WO 2009007045	A1	15-01-2009	AU 2008274596 A1	15-01-2009
			EP 2014445 A1	14-01-2009
EP 2014445	A	14-01-2009	AU 2008274596 A1	15-01-2009
			WO 2009007045 A1	15-01-2009
EP 1746187	A	24-01-2007	CN 101273158 A	24-09-2008
			WO 2007009563 A1	25-01-2007
			US 2009117805 A1	07-05-2009
EP 0269151	A	01-06-1988	AU 603838 B2	29-11-1990
			AU 8106787 A	25-05-1988
			BR 8707520 A	21-02-1989
			CA 1329873 C	31-05-1994
			DE 3772525 D1	02-10-1991
			ES 2025633 T3	01-04-1992
			FI 883113 A	29-06-1988
			GR 3003200 T3	17-02-1993
			IE 60694 B1	10-08-1994
			IL 84313 A	10-03-1991
			IN 170335 A1	14-03-1992
			MX 168759 B	07-06-1993
			WO 8803184 A1	05-05-1988
			NZ 222368 A	26-09-1990
			US 5128415 A	07-07-1992
US 5106558	A	21-04-1992	CA 2015506 A1	02-11-1990
			DE 69003000 D1	07-10-1993
			DE 69003000 T2	10-02-1994
			EP 0396061 A1	07-11-1990
			JP 2695512 B2	24-12-1997
			JP 3205138 A	06-09-1991
US 6017480	A	25-01-2000	JP 3664195 B2	22-06-2005
			JP 9254252 A	30-09-1997
			NL 1005575 C2	08-07-1998
			NL 1005575 A1	23-09-1997



Acknowledgement of receipt

We hereby acknowledge receipt of your request for the processing of an international application according to the Patent Cooperation Treaty as follows:

Submission number	727404	
PCT application number	PCT/EP2010/050063	
Date of receipt	06 January 2010	
Receiving Office	European Patent Office, The Hague	
Your reference	CQN 2792 WO	
Applicant	Teijin Aramid B.V.	
Number of applicants	4	
Country	NL	
Title	POLYETHYLENE FILM WITH HIGH TENSILE STRENGTH AND HIGH TENSILE ENERGY TO BREAK	
Documents submitted	eolf-pkda.xml eolf-appb.xml eolf-fees.xml pct101.GML eolf-abst.txt pct101u.gml	eolf-requ.xml eolf-decl.xml eolf-vlog.xml eolf-othd-000001.pdf (26 p.) pct101.1WO referenc.inf
Submitted by	CN=I. Posfeld 14701,O=CPW GmbH,C=DE	
Method of submission	Online	

Date and time
receipt generated

06 January 2010, 08:36 (CET)

Message Digest

B7:E7:C0:BD:72:98:7C:31:65:93:A6:F5:43:92:7D:94:7D:91:0E:E7

Correction by the EPO of errors in debit instructions filed by eOLF

Errors in debit instructions filed by eOLF that are caused by the editing of Form 1038E entries or the continued use of outdated software (all forms) may be corrected automatically by the EPO, leaving the payment date unchanged (see decision T 152/82, OJ EPO 1984, 301 and point 6.3 ff ADA, Supplement to OJ EPO 10/2007).

/European Patent Office/

PCT REQUEST

Print Out (Original In Electronic Form)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT Online Filing Version 3.5.000.204 MT/FOP 20020701/0.20.5.9
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	European Patent Office (EPO) (RO/EP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	CQN 2792 WO
I	Title of Invention	POLYETHYLENE FILM WITH HIGH TENSILE STRENGTH AND HIGH TENSILE ENERGY TO BREAK
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	Teijin Aramid B.V.
II-5	Address	Velperweg 76 6824 BM Arnheim Netherlands
II-6	State of nationality	NL
II-7	State of residence	NL
II-8	Telephone No.	(0031 26) 366 2423
II-9	Facsimile No.	(0031 26) 366 5393

PCT REQUEST

Print Out (Original In Electronic Form)

III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	EEM VAN DER, Joris
III-1-5	Address	Vosdijk 24 6824 BB Arnhem Netherlands
III-1-6	State of nationality	NL
III-1-7	State of residence	NL
III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	DE WEIJER, Anton Peter
III-2-5	Address	Driehuizerweg 338 6525 PN Nijmegen Netherlands
III-2-6	State of nationality	NL
III-2-7	State of residence	NL
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	RASTOGI, Sanjay
III-3-5	Address	Menelaoslaan 10 5631 LN Eindhoven Netherlands
III-3-6	State of nationality	NL
III-3-7	State of residence	NL
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	HEIMANN, Anette
IV-1-2	Address	c/o CPW GmbH Kasinostrasse 19-21 42103 Wuppertal Germany
IV-1-3	Telephone No.	+49 (0202) 32 4362
IV-1-4	Facsimile No.	+49 (0202) 32 4224
IV-1-5	e-mail	anette.heimann@cpw-wuppertal.de

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier regional application	
VI-1-1	Filing date	09 January 2009 (09.01.2009)
VI-1-2	Number	09150305.2
VI-1-3	Regional Office	EP
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VI-3	Incorporation by reference : where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.	
VII-1	International Searching Authority Chosen	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	1	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

VIII-4-1	Declaration: Inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America) Declaration of Inventorship (Rules 4.17(iv) and 51bis.1(a)(iv)) for the purposes of the designation of the United States of America:	I hereby declare that I believe I am the original, first and sole (if only one inventor is listed below) or joint (if more than one inventor is listed below) inventor of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought. This declaration is directed to the international application of which it forms a part (if filing declaration with application). This declaration is directed to international application No. PCT/ (if furnishing declaration pursuant to Rule 26ter). I hereby declare that my residence, mailing address, and citizenship are as stated next to my name. I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified international application, including the claims of said application. I have identified in the request of said application, in compliance with PCT Rule 4.10, any claim to foreign priority, and I have identified below, under the heading "Prior Applications", by application number, country or Member of the World Trade Organization, day, month, and year of filing, any application for a patent or inventor's certificate filed in a country other than the United States of America, including any PCT international application designating at least one country other than the United States of America, having a filing date before that of the application on which foreign priority is claimed.
VIII-4-1-1	Prior applications:	

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

		I hereby acknowledge the duty to disclose information that is known by me to be material to patentability as defined by 37 C.F.R. § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the PCT international filing date of the continuation-in-part application. I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.
VIII-4-1-1-1	Name (LAST, First)	EEM VAN DER, Joris
VIII-4-1-1-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	Arnhem, Netherlands
VIII-4-1-1-3	Mailing address:	Vosdijk 24 6824 BB Arnhem Netherlands
VIII-4-1-1-4	Citizenship:	NL
VIII-4-1-1-5	Inventor's Signature: (The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/Joris van der Eem/
VIII-4-1-1-6	Date:	29 December 2009 (29.12.2009)

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

VIII-4-1-2-1	Name (LAST, First)	DE WEIJER, Anton Peter
VIII-4-1-2-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	Nijmegen, Netherlands
VIII-4-1-2-3	Mailing address:	Driehuizerweg 338 6525 PN Nijmegen Netherlands
VIII-4-1-2-4	Citizenship:	NL
VIII-4-1-2-5	Inventor's Signature: (The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/Anton Peter de Weijer/
VIII-4-1-2-6	Date	29 December 2009 (29.12.2009)
VIII-4-1-3-1	Name (LAST, First)	RASTOGI, Sanjay
VIII-4-1-3-2	Residence: (city and either US State, if applicable, or country)	Eindhoven, Netherlands
VIII-4-1-3-3	Mailing address:	Menelaoslaan 10 5631 LN Eindhoven Netherlands
VIII-4-1-3-4	Citizenship:	NL
VIII-4-1-3-5	Inventor's Signature: (The signature must be that of the inventor, not that of the agent)	/Sanjay Rastogi/
VIII-4-1-3-6	Date	29 December 2009 (29.12.2009)

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	9	✓
IX-2	Description	22	✓
IX-3	Claims	3	✓
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	0	-
IX-7	TOTAL	35	
Accompanying Items			
IX-8	Fee calculation sheet	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-18	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-20	Figure of the drawings which should accompany the abstract	-	-
IX-21	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative	/Joris van der Eem/	
X-1-1	Name (LAST, First)	EEM VAN DER, Joris	
X-1-2	Name of signatory	EEM VAN DER, Joris	
X-1-3	Capacity	(Applicant 2)	
X-2	Signature of applicant, agent or common representative	/Anton Peter de Weijs/	
X-2-1	Name (LAST, First)	DE WEIJER, Anton Peter	
X-2-2	Name of signatory	DE WEIJER, Anton Peter	
X-2-3	Capacity	(Applicant 3)	
X-3	Signature of applicant, agent or common representative	/Sanjay Rastogi/	
X-3-1	Name (LAST, First)	RASTOGI, Sanjay	
X-3-2	Name of signatory	RASTOGI, Sanjay	
X-3-3	Capacity	(Applicant 4)	
X-4	Signature of applicant, agent or common representative	/Anette Heimann/	
X-4-1	Name (LAST, First)	HEIMANN, Anette	
X-4-2	Name of signatory	HEIMANN, Anette	
X-4-3	Capacity	(Representative)	

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

PATENT COOPERATION TREATY

WO 2010/079172
PCT/EP2010/050063

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

SECOND AND SUPPLEMENTARY NOTICE
INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION (TO DESIGNATED OFFICES
WHICH APPLY THE 30 MONTH TIME
LIMIT UNDER ARTICLE 22(1))

(PCT Rule 47.1(c))

To:

HEIMANN, Anette
CPW GmbH
Kasinostrasse 19-21
42103 Wuppertal
ALLEMAGNE

23. MAI 2011

Ull

Date of mailing (day/month/year) 12 May 2011 (12.05.2011)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference CQN 2792 WO			
International application No. PCT/EP2010/050063	International filing date (day/month/year) 06 January 2010 (06.01.2010)	Priority date (day/month/year) 09 January 2009 (09.01.2009)	
Applicant TEIJIN ARAMID B.V. et al			

1. **ATTENTION:** For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), **does not apply**, please see Form PCT/IB/308(First Notice) issued previously.

2. Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does apply**, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93bis.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
15 July 2010 (15.07.2010)

AU, AZ, BY, CN, CO, DZ, EP, HU, KG, KP, KR, MD, MK, MY, MZ, NA, NG, PG, RU, SY, TM, US

In accordance with Rule 47.1(c-bis)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

3. The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does apply**, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93bis.1 :

AE, AG, AL, AM, AO, AP, AT, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BZ, CA, CH, CL, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, EA, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KM, KN, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LY, MA, ME, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PE, PH, PL, PT, RO, RS, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, TH, TJ, TN, TR, TT, UA, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

In accordance with Rule 47.1(c-bis)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. **TIME LIMITS for entry into the national phase**

For the designated or elected Office(s) listed above, the applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph**, be **30 MONTHS** from the priority date.

In practice, **time limits other than the 30-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated or elected Office(s) listed above. For **regular updates on the applicable time limits** (30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis
Facsimile No. +41 22 338 82 70	e-mail: pt06.pct@wipo.int

WO 2010/079172
PCT/EP2010/050063

PCT

(PCT Rule 47.1(c))

To: HEIMANN, Anette
CPW GmbH
Kasinostrasse 19-21
42103 Wuppertal
ALLEMAGNE

Date of mailing (<i>day/month/year</i>) 12 August 2010 (12.08.2010)			
Applicant's or agent's file reference CQN 2792 WO		IMPORTANT NOTICE	
International application No. PCT/EP2010/050063	International filing date (<i>day/month/year</i>) 06 January 2010 (06.01.2010)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 09 January 2009 (09.01.2009)	
Applicant TEIJIN ARAMID B.V. et al			

1. **ATTENTION:** For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), **does apply**, please see Form PCT/IB/308(Second and Supplementary Notice) (to be issued promptly after the expiration of 28 months from the priority date).
2. Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does not apply**, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93bis.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
15 July 2010 (15.07.2010)

None

In accordance with Rule 47.1(c-bis)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

3. The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does not apply**, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93bis.1 :

LU, TZ, UG

In accordance with Rule 47.1(c-bis)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. TIME LIMITS for entry into the national phase

For the designated Office(s) listed above, and unless a demand for international preliminary examination has been filed before the expiration of 19 months from the priority date (see Article 39(1)), the applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph, be 20 MONTHS** from the priority date.

In practice, **time limits other than the 20-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated Offices listed above. For **regular updates on the applicable time limits** (20 or 21 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

It is the applicant's sole responsibility to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis
Facsimile No. +41 22 338 82 70	e-mail: pt06.pct@wipo.int

POWER OF ATTORNEY

In the city of _____, on
the _____ day of the month of _____, two thousand and ten (2010) before
me, _____ Notary Public,
appeared _____ of _____ age, and domiciled
at _____, and stated:

FIRST: That he/she acts in his/her capacity of _____ of
TEIJIN ARAMID B.V., legally constituted and in existence in accordance with the laws
of _____, and domiciled at Velperweg 76, NL 6824 BM Arnhem (NL), as
evidenced in the documents which I have examined.

SECOND: That in such capacity he/she grants hereby special, ample and sufficient
Power of Attorney to DARIO CARDENAS-NAVAS and/or LUZ HELENA ADARVE-
GOMEZ and/or EDUARDO CARDENAS-CABALLERO and/or BERNARDO P.
CARDENAS-MARTINEZ and/or JUANITA ACOSTA GOMEZ and/or JULY GALINDO
QUINTERO, registered lawyers of the firm CARDENAS & CARDENAS-LAWYERS,
domiciled at Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9 Bogotá, D.C., Colombia, to carry
before the corresponding Colombian national Offices and authorities the proceedings
to obtain trademarks, patents, utility models, industrial drawings and designs, deposits
of commercial names and ensigns, as well as processing of renewals, assignments,
change of name or domicile of the owner, waivers and licenses of the same for which
purpose they are empowered to take before said authorities all necessary actions for
the indicated purposes; to file applications, statements, claims, formulate descriptions,
amendments, oppositions and appeals; pay all taxes and installments and make any
other payments determined by law; to receive every document and values issuing the
respective discharge; to fulfill any other requirements and take, in general, every
measure that they shall deem opportune for the defense and protection of the Industrial
Property of the company in the event of infringements, oppositions, proceedings for
cancellation or annulment, imposition of fines, passing the antecedents to the courts;
they are empowered to appear as plaintiff or defendant before the competent judges,
being entitled to transact, submit to arbitration, waive, receive, resign, withdraw, appeal
and all other legal powers which may be necessary, and it is hereby declared ever
since now valid and good whatever such attorneys do for its benefit, granting them also
power to substitute this proxy and if necessary to revoke such substitutions.

THIRD: That for purposes of articles 597 and 543 of the Colombian code of Commerce
the attorneys are empowered to receive service of notice and designate judicial and
extrajudicial attorneys.

SIGNED AT Arnhem ON 27 January 2010

BY _____
J.A. Roos R&T Manager J.G. Föllings CFO

NOTARY PUBLIC (Signature)

(Apostille is required)





Notarial Power of Attorney

Today the tenth day of February two thousand and ten, appeared before me,-----
Karen Astrid Verkerk, civil-law notary at Arnhem (the Netherlands),-----
hereinafter referred to as: "Notary":-----

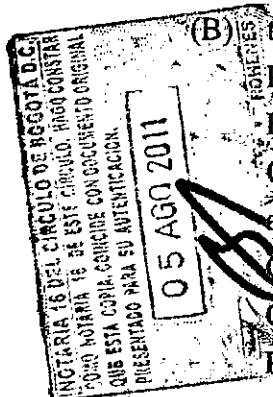
1. Mister Johannes Adrianus Roos, born at Nijmegen (the Netherlands) on --
the eight day of June nineteenhundred fifty-nine, holder of a Dutch-----
passport with number NT15HHF65, residing at 7009 MP Doetinchem,----
Bonifaciusstraat 64 (the Netherlands), married; -----
2. Mister Johannes Gerardus Föllings, born at Nijmegen (the Netherlands) --
on the seventh day of August nineteenhundred fifty-four, holder of a -----
Dutch passport with number NL6089605, residing at 7002 AH-----
Doetinchem, de Jongstraat 7 (the Netherlands), married, -----
in this respect acting as jointly authorised Director and general attorney---
in-fact – and as such representing of **Teijin Aramid B.V.**, a limited -----
liability company (*besloten vennootschap*) incorporated under the laws of
The Netherlands, having its registered office at 6824 BM Arnhem,-----
Velperweg 76, and its statutory seat at Arnhem, registered at the -----
Chamber of Commerce for Centraal Gelderland under number 09109421.

The persons appearing declared:-----

- (A) that they are acting in their capacity of **Teijin Aramid B.V.**, legally -----
constituted and existence in accordance with the laws of the Netherlands, -
and domiciled at Velperweg 76, NL 6824 BM Arnhem (the Netherlands),
as evidenced in the documents which I, notary, have examined; -----

- (B) that in such capacity they grant hereby special, ample and sufficient -----
Power of Attorney to **DARIO CARDENAS-NAVAS** and/or **LUZ** -----
HELENA ADARVE-GOMEZ and/or **EDUARDO CARDENAS**-----
CABALLERO and/or **BERNARDO P. CARDENAS-MARTINEZ** -----
and/or **JUANITA ACOSTA GOMEZ** and/or **JULY GALINDO** -----
QUINTERO, registered lawyers of the firm **CARDENAS &** -----
CARDENAS-LAWYERS, domiciled at Carrera 7 No. 71-52, Torre B, ---
Piso 9 Bogotá, D.C., Colombia, to carry before the corresponding-----

Colombian national Offices and authorities the proceedings to obtain-----
trademarks, patents, utility models, industrial drawings and designs, -----
deposits of commercial names and ensigns, as well as processing of -----
renewals, assignments, change of name or domicile of the owner, waivers
and licenses of the same for which purpose they are empowered to take---





to take all necessary actions for the indicated purposes, to file applications, statements, claims, formulate descriptions, amendments, oppositions and appeals; pay all taxes and installments and make any other payments determined by law; to receive every document and values issuing the respective discharge; to fulfill any other requirements and take, in general, every measure that they shall deem opportune for the defense and protection of the Industrial Property of the company in the event of infringements, oppositions, proceeding for cancellation or annulment, imposition of fines, passing the antecedents to the courts; they are empowered to appear as plaintiff or defendant before the competent judges, being entitled to transact, submit to arbitration, waive, receive, resign, withdraw, appeal and all other legal powers which may be necessary, and it is hereby declared ever since now valid and good whatever such attorneys do for its benefit, granting them also power to substitute this proxy and if necessary to revoke such substitutions.

- (C) that for purposes of articles 597 and 543 of the Colombian code of Commerce the attorneys are empowered to receive service of notice and designate judicial and extrajudicial attorneys.

End

The persons appearing are known to me, civil law notary.

WHEREOF THIS DEED

was executed in Arnhem on the date stated at the beginning of this deed.

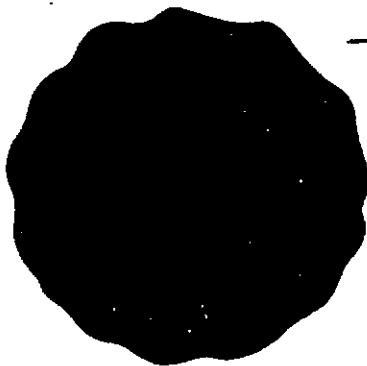
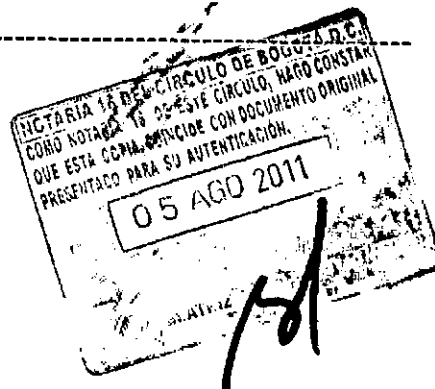
The persons appearing have been given a brief summary of the contents of this deed. The consequences resulting for them from the deed have been pointed out to them.

They then declared that they were aware of the contents of this deed and that they agreed with it.

Immediately hereafter this deed was, after a limited reading, signed by the persons appearing and me, civil law notary.

Signed:

ISSUED FOR TRUE COPY



A P O S T I L L E

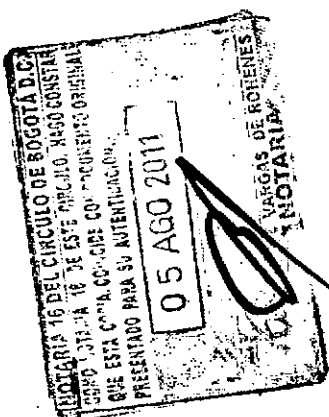
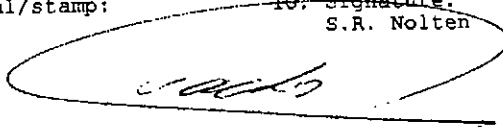
Convention de La Haye du 5 octobre 1961

1. Country: THE NETHERLANDS
This public document
2. has been signed by K.A. Verkerk
3. acting in the capacity of notary at Arnhem
4. bears the seal/stamp of aforesaid notary

Certified

5. at Arnhem 6. on 10 February 2010
7. by the clerk of the court (Rechtbank)
8. no. 10/178
9. Seal/stamp:

10. Signature:
S.R. Noltén



TRADUCCIÓN OFICIAL DE LOS SIGUIENTES DOCUMENTOS: PODER DE ABOGADO otorgado por la Compañía TEIJIN ARAMID B.V., a la Firma de Abogados Cárdenas y Cárdenas de Bogotá - Colombia, firmado por Johannes Adrianus Roos y Johannes Gerardus Föllings, Gerente R&T y Director Financiero/CFO, de dicha Compañía, con fecha del 27 de enero de 2010. **PODER DE ABOGADO NOTARIAL KAV - 20100028/2**, con fecha del 10 de febrero de 2010, firmado por Karen Astrid Verkerk, Notario Civil en Arnhem (Los Países bajos). **APOSTILLA DE LA CONVENCIÓN DE LA HAYA No. 10/178**, con fecha del 10 de febrero de 2010, firmada por S. R. Nolten.

Traducción realizada por Martha Sofia Sarmiento Solano, Traductora e Intérprete Oficial Español - Inglés - Español, nombrada para el cargo mediante Resolución del Ministerio de Justicia, N° 835, del 3 de mayo de 1988.

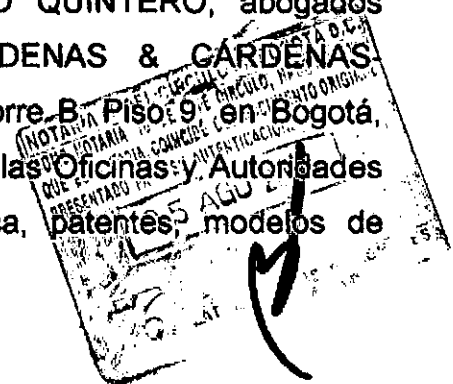
COLOMBIA -

PODER DE ABOGADO

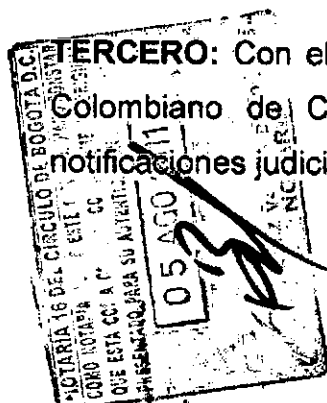
En la ciudad de _____ a los ____ días del mes de _____ del año dos mil diez (2010) ante mí, _____, Notario Público, compareció _____, mayor de edad, y con domicilio en _____, quien declaró lo siguiente:

PRIMERO: Que él/ella actúa en calidad de _____ de **TEIJIN ARAMID B.V.**, una Compañía legalmente constituida y en existencia de acuerdo con las leyes de _____ y con domicilio en Velperweg 76, NL 6824 BM Arnhem (NL), de acuerdo con lo que se evidencia en los documentos que he examinado.

SEGUNDO: Que haciendo uso de las facultades del cargo arriba mencionado, él/ella otorga Poder de Abogado, especial, amplio y suficiente a **DARÍO CÁRDENAS NAVAS**, y/o **LUZ HELENA ADARVE GÓMEZ**, y/o a **EDUARDO CÁRDENAS CABALLERO**, y/o a **BERNARDO P. CÁRDENAS MARTÍNEZ**, y/o a **JUANITA ACOSTA GÓMEZ**, y/o a **JULY GALINDO QUINTERO**, abogados registrados quienes trabajan para la firma **CÁRDENAS & CÁRDENAS ABOGADOS**, con sede en la Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9 en Bogotá, D.C., Colombia, para que gestionen en Colombia ante las Oficinas y Autoridades correspondientes la obtención de registros de marca, patentes, modelos de



utilidad, dibujos y diseños industriales, depósitos de nombres y enseñas comerciales, como también para el procesamiento de renovaciones, cesiones, cambios de nombre o domicilio del titular, acciones de cancelación, renunciaciones y licencias de lo arriba mencionado, propósitos para los cuales se les otorga poder para que lleven a cabo ante dichas autoridades todas las acciones necesarias para los propósitos indicados, como radicar solicitudes, hacer declaraciones, reclamaciones, formular descripciones, realizar enmiendas o modificaciones, interponer recursos de oposición y apelaciones; pagar todos los impuestos y cuotas y hacer cualquier otro pago establecido por ley; recibir todos los documentos y dineros y emitir el descargo correspondiente; cumplir con cualquier otro requerimiento y tomar, en general, todas las medidas que consideren apropiadas y oportunas para defender y proteger la Propiedad Industrial de la Compañía en el evento de infracciones, oposiciones, procesos para cancelación o anulación, imposición de sanciones, presentar antecedentes ante las Cortes y Tribunales. Además, quedan facultados para comparecer como demandantes o demandados ante Jueces competentes, también se les da poder para negociar, solicitar arbitraje, ceder, recibir, dimitir, rescindir o desistir, apelar, ratificar y todos los poderes legales adicionales que sean necesarios. También se declara que a partir de ahora todas las acciones que realicen dichos abogados respaldando este Poder de Representación y para beneficio de la Compañía son buenas y válidas. Adicionalmente se les otorga facultades para sustituir este Poder y si es necesario revocar dichas sustituciones.



TERCERO: Con el propósito de cumplir con los artículos 597 y 543 del Código Colombiano de Comercio, dichos abogados quedan facultados para recibir notificaciones judiciales y designar abogados judicial y extrajudicialmente.

FIRMADO EN Amhem, EL 27 de enero de 2010

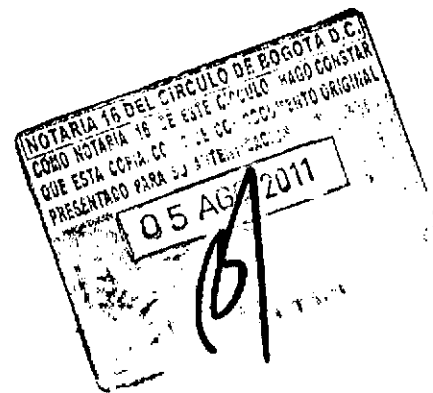
Por: Firmas Autógrafas

J.A. Roos
Gerente R&T

J.G. Föllings
Director Financiero/CFO

NOTARIO PÚBLICO (Firma)

(ESTE DOCUMENTO SE DEBE LEGALIZAR A TRAVÉS DE APOSTILLA)





KAV – 20100028/2
Poder de Abogado Notarial

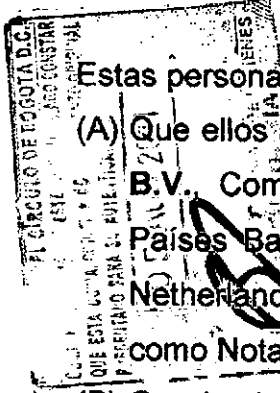
Hoy, el décimo día del mes de febrero del año dos mil diez, comparecieron ante mí, Karen Astrid Verkerk, Notario Civil en Arnhem (Los Países Bajos), denominado de aquí en adelante como: "Notario":-----

1. El Señor Johannes Adrianus Roos, nacido en Nijmegen (Los Países Bajos) el ocho de junio de mil novecientos cincuenta y nueve, identificado con el Pasaporte Holandés número NT15HHF65, casado y residente en el 7009 MP Doetinchem, Bonifaciusstraat 64 (Los Países Bajos);-----
2. El Señor Johannes Gerardus Föllings, nacido en Nijmegen (Los Países Bajos) el siete de agosto de mil novecientos cincuenta y cuatro, identificado con el Pasaporte Holandés número NL6089605, casado y residente en el 7002 AH Doetinchem, de Jongstraat 7 (Los Países Bajos); quienes actúan de manera conjunta y autorizada como Director y Abogado General de-hecho y como tal representan a **Teijin Aramid B.V.**, una Compañía de Responsabilidad Limitada (*besloten Vennootschap*) incorporada bajo las leyes de Los Países Bajos, y con oficina registrada en el 6824 BM Arnhem, Velperweg 76, y con sede estatutaria en Arnhem, registrada ante la Cámara de Comercio para Centraal Gelderland bajo el número 09109421.-----

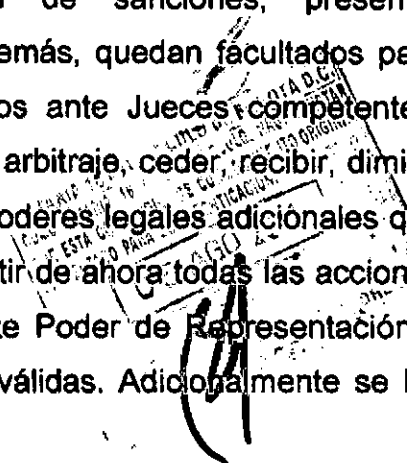
Estas personas declararon:

(A) Que ellos actúan de acuerdo con las funciones de su cargo en **Teijin Aramid B.V.** Compañía establecida y existente de acuerdo con las leyes de Los Países Bajos, y con domicilio en Velperweg 76, NL 6824 BM Arnhem (The Netherlands/ Los Países Bajos), como se evidencia en los documentos que yo, como Notario, he examinado;-----

(B) Que haciendo uso de las facultades de los cargos arriba mencionados, ellos otorgan Poder de Abogado, especial, amplio y suficiente a **DARÍO CÁRDENAS**



NAVAS, y/o LUZ HELENA ADARVE GÓMEZ, y/o a EDUARDO CÁRDENAS CABALLERO, y/o a BERNARDO P. CÁRDENAS MARTÍNEZ, y/o a JUANITA ACOSTA GÓMEZ, y/o a JULY GALINDO QUINTERO, abogados registrados quienes trabajan para la firma CÁRDENAS & CÁRDENAS-ABOGADOS, con sede en la Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9, en Bogotá, D.C., Colombia, para que gestionen en Colombia ante las Oficinas y Autoridades correspondientes la obtención de registros de marca, patentes, modelos de utilidad, dibujos y diseños industriales, depósitos de nombres y enseñas comerciales, como también para el procesamiento de renovaciones, cesiones, cambios de nombre o domicilio del titular, renunciaciones y licencias de lo arriba mencionado, propósitos para los cuales se les otorga poder para que lleven a cabo ante dichas autoridades todas las acciones necesarias para los propósitos indicados, como radicar solicitudes, hacer declaraciones, reclamaciones, formular descripciones, realizar enmiendas o modificaciones, interponer recursos de oposición y apelaciones; pagar todos los impuestos y cuotas y hacer cualquier otro pago establecido por ley; recibir todos los documentos y dineros y emitir el descargo correspondiente; cumplir con cualquier otro requerimiento y tomar, en general, todas las medidas que consideren apropiadas y oportunas para defender y proteger la Propiedad Industrial de la Compañía en el evento de infracciones, oposiciones, procesos para cancelación o anulación, imposición de sanciones, presentar antecedentes ante las Cortes y Tribunales. Además, quedan facultados para comparecer como demandantes o demandados ante Jueces competentes, también se les da poder para negociar, solicitar arbitraje, ceder, recibir, dimitir, rescindir o desistir, apelar, ratificar y todos los poderes legales adicionales que sean necesarios. También se declara que a partir de ahora todas las acciones que realicen dichos abogados respaldando este Poder de Representación y para beneficio de la Compañía son buenas y válidas. Adicionalmente se les



otorga facultades para sustituir este Poder y si es necesario revocar dichas sustituciones.

(C) Que con el propósito de cumplir con los artículos 597 y 543 del Código Colombiano de Comercio, dichos abogados quedan facultados para recibir notificaciones judiciales y designar abogados judicial y extrajudicialmente.-----

FIN-----

Conozco a las personas que comparecieron ante mí, como Notario Civil.-----

----- ESTA ESCRITURA

Se ejecutó en Arnhem, en la fecha declarada al principio de esta Escritura. A las personas que comparecieron se les ha suministrado un breve resumen de los contenidos de esta Escritura. Además, se les ha señalado las consecuencias que surgen de esta Escritura para ellos.-----

Ellos declararon que tenían conocimiento sobre los contenidos de esta Escritura y manifestaron estar de acuerdo. -----

Inmediatamente después de su lectura, esta Escritura fue firmada por las personas que comparecieron y por mi, Notario Civil.

Firmado:



Firma Autógrafa

Sello Oficial del Notario en color rojo:

Mr. K.-A. VERKERK
NOTARIO EN ARNHEM

Apostilla
(Convención de La Haya, 5 de octubre de 1961)

1. País: **LOS PAISES BAJOS**

Este documento Público

2. ha sido firmado por: **K. A. Verkerk**

3. actuando en calidad de **Notario en Arnhem**

4. Lleva el sello / estampilla de **Dicho Notario**

CERTIFICADO

5. En: **Arnhem**

6. El: **10 de febrero de 2010**

7. Por: **El Secretario del Tribunal (Rechtbank)**

8. Bajo el número: **10/178**

9. Lleva Sello / Estampilla : **Sello en idioma Holandes**

10. Firmado por: **S. R. Nolten** (Firma Autógrafa)

CERTIFICO QUE ESTA ES UNA TRADUCCIÓN FIEL DEL INGLÉS AL ESPAÑOL DE LOS DOCUMENTOS QUE HE TENIDO A LA VISTA; QUE SOY TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL ACREDITADA POR RESOLUCIÓN N° 835 DEL 3 DE MAYO DE 1988 DEL MINISTERIO DE JUSTICIA Y QUE ESTOY REGISTRADA ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA.

Bogotá, 28 de febrero de 2010.

Martha S. Sarmiento

Martha S. Sarmiento S.

**Traductora Oficial Juramentada
Resolución No. 835 Minjusticia**





SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-099512-00000-0000

Fecha: 2011-08-05 16:38:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 87

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

Doctor(a)
CARDENAS NAVAS DARIO
Apoderado(a) y/o Representante de
TEIJIN ARAMID B.V

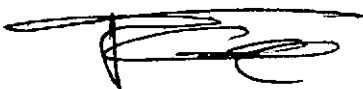
REFERENCIA	Radicación No.	11 099512
	Solicitud internacional	PCT/EP2010/050063
	Fecha inicio fase nacional	09/08/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	13704

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 02 SET. 2011
adpa11