



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0720493-0 A2



(22) Data de Depósito: 19/12/2007
(43) Data da Publicação: 04/02/2014
(RPI 2248)

(51) Int.Cl.:
B32B 27/32

(54) Título: FILME

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2006 EP 06 256528.8

(73) Titular(es): Borealis Technology OY

(72) Inventor(es): Hans Georg Daviknes, Ole Jan Myhre

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007011195 de
19/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/074493de
26/06/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "FILME".

A presente invenção refere-se a um filme fino com excelentes propriedades mecânicas que podem ser moldados em sacos ou bolsas para embalagem. Em particular a invenção refere-se a um filme em multicamada que é orientado não-axialmente na direção da máquina (MD) e que compreende uma certa combinação de polímeros lineares de polietileno de baixa densidade. A invenção também se refere ao processo de preparação do dito filme e ao uso do dito filme em embalagem, por exemplo, para a produção de bolsas e sacos.

10 Antecedentes da Técnica

Os polímeros são amplamente usados na fabricação de embalagem para uma grande variedade de materiais. Uma área de aplicação típica é a de sacos e bolsas para a embalagem de material de peso relativamente leve (por exemplo, de até 5 kg cargas por saco).

15 Os polímeros também são usados na fabricação de embalagem para maiores cargas de material, por exemplo, bolsas e sacos para os pesos de material de até 25 kg ou de até mesmo 50 kg. Tais aplicações em peso pesado colocam altas demandas na embalagem que pode ser utilizada para as mesmas, em particular são necessárias boas propriedades mecânicas. Exemplos de aplicações de grande peso incluem sacos para serviço pesado, por exemplo, sacos de serviço pesado para transporte (HDSS) e sacos para a embalagem de materiais tais como pós (por exemplo, mistura de cimento), bolinhas de polímero, materiais naturais (por exemplo, adubo, pedras e areia) e materiais de rejeito.

25 Os sacos e as bolsas para uso em embalagem, transporte e armazenagem, portanto requerem boas propriedades mecânicas, tal como resistência à perfuração e certas propriedades de resistência ao rasgamento, com a demanda exata dependendo da área de aplicação final. Não obstante, os sacos e as bolsas, especialmente sacos para transporte em serviço pesado, tendiam a ser feitos de filmes espessos para fornecer boas propriedades mecânicas.

Polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de bai-

xa densidade (LLDPE) ou mesclas dos mesmos são frequentemente usados em embalagem de artigos.

Também é sabido que para se obter filmes de polietileno que tenham resistência à tração aceitável para uso em embalagem, o filme pode ser esticado uniaxialmente. Ao mesmo tempo, no entanto, outras propriedades mecânicas, tal como resistência ao rasgamento na MD são tipicamente comprometidas.

A redução da espessura do filme em aplicações para embalagem é altamente desejável devido ao material e, portanto, economia de custos.

Permanece, entretanto uma necessidade continua de filmes de polímero alternativos adequados para a fabricação de sacos e de bolsas com um equilíbrio apropriado de propriedades mecânicas dependendo da área de aplicação final desejada. Há particularmente uma necessidade de outros materiais de filme com excelente resistência ao impacto a menores espessuras de filme.

Descrição da Invenção

Como usado neste caso, os termos composição de LLDPE, composição de znLLDPE, composição de mLLDPE, composição de LDPE e composição de polímero referem-se ao polímero de LLDPE, polímero de znLLDPE, polímero de mLLDPE, polímero de LDPE e polímero respectivamente. Em uma composição de LLDPE, uma composição de znLLDPE, uma composição de mLLDPE, uma composição de LDPE e uma composição, o polímero citado pode estar presente como um polímero simples (isto é, como um único polímero) ou ele pode estar presente dentro de uma mistura, por exemplo, em uma mistura de polímeros. As composições de LLDPE preferidas, composições de znLLDPE, composições de mLLDPE, composições de LDPE e composições de polímero consistem em polímero de LLDPE, polímero de znLLDPE, polímero de mLLDPE, polímero de LDPE polímero e polímero respectivamente. Como usado neste caso os termos LLDPE, znLLDPE, mLLDPE, MDPE, HDPE e LDPE referem-se ao polímero de LLDPE, polímero de znLLDPE, polímero de mLLDPE, polímero de MDPE, polímero de

HDPE e polímero de LDPE respectivamente.

Filme em Multicamada da Invenção

Os presentes inventores descobriram que um filme orientado não-axialmente que compreende uma certa combinação de polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPEs) fornecem propriedades mecânicas vantajosas, a saber, pelo menos uma resistência ao impacto excelente a espessuras do filme consideravelmente inferiores às espessuras do filme usado na técnica anterior para tais aplicações. Além disso, estas propriedades mecânicas são similares ou mesmo melhoradas comparadas às dos filmes mais espessos da técnica anterior presentemente usados no campo de embalagens.

Além disso, o filme da invenção tem de preferência um equilíbrio desejável entre a dita resistência ao impacto e as outras propriedades mecânicas, particularmente resistência ao rasgamento (determinada na direção da máquina, MD). O equilíbrio de propriedade entre a resistência ao impacto e a resistência ao rasgamento pode ser otimizado e adaptado dentro do conceito da invenção dependendo das necessidades para a aplicação final desejada.

Desse modo, a presente invenção fornece material de filme mais fino com propriedades mecânicas similares ou mesmo melhoradas em comparação aos filmes atualmente disponíveis para uma ampla variedade em aplicações em embalagens.

Desse modo a invenção está dirigida a um filme orientado não-axialmente em multicamada que compreende pelo menos (i) uma camada (A) e (ii) uma camada (B), em que a dita camada (A) compreende um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) que compreende (por exemplo, selecionado entre):

- um LLDPE multimodal produzido utilizando-se um catalisador de Ziegler Natta (znLLDPE) ou
- um LLDPE produzido utilizando-se um catalisador de sítio único (mLLDPE) ou
- uma mistura de um mLLDPE e um znLLDPE multimodal, a dita

camada (B) compreende um LLDPE multimodal e o dito filme em multicamada está na forma de um filme esticado que esteja orientado não-axialmente na direção da máquina (MD) em uma razão de termoformação de pelo menos 1:3.

5 O termo "filme em multicamada" é usado neste caso para significar um filme que compreende pelo menos duas camadas diferentes, por exemplo, as camadas (A) e (B) são de preferência diferentes.

Os filmes preferidos da invenção também compreendem (iii) uma camada (C). A camada (C) (iii) de preferência compreende um LLDPE.
10 De preferência uma camada (C) é diferente da camada (B).

A invenção também fornece um processo para a preparação de um filme em multicamada como definido aqui antes que compreende a formação de um filme por extrusão, de preferência por coextrusão,

uma composição (a) que compreende um znLLDPE multimodal,
15 um mLLDPE ou uma mistura de znLLDPE e mLLDPE como a camada (A),
uma composição (b) que compreende um LLDPE multimodal como a camada (B) e

opcionalmente, uma composição (c) que compreende um LLDPE como a camada (C) e estirando o dito filme na direção da máquina em
20 uma razão de termoformação de pelo menos 1:3, de preferência em uma razão de termoformação de 1:3 até 1:10. Um filme que possa ser obtido pelo processo mencionado previamente descrito forma um outro aspecto da invenção.

Além disso, a invenção fornece uso de um filme como descrito
25 anteriormente em embalagem.

Visto sob um outro aspecto ainda, a invenção fornece um artigo, de preferência um artigo para embalagem, tal como uma bolsa ou um saco, que compreende um filme como descrito anteriormente.

Em uma modalidade preferida da invenção o filme em multicamada orientado não-axialmente na MD tem um equilíbrio de propriedade
30 vantajosa entre a resistência ao impacto e a resistência ao rasgamento (na MD) as espessuras menores de filme. O filme desta modalidade é altamente

adequado como um material para embalagem para aplicações de peso pesado / de serviço pesado. A espessura do filme que inclui a espessura de partida antes da razão de esticamento e de estiramento pode ser selecionada para fornecer o filme final orientado (esticado) com uma espessura final adequada para a aplicação final desejada. O filme da invenção é altamente adequado, por exemplo, para aplicações de peso leve de cargas de até 5 kg, por exemplo, 2-5 kg. O termo "filme em multicamada está na forma de um filme esticado que está orientado não-axialmente na direção da máquina (MD)" significa que o filme está orientado, isto é, esticado, uniaxialmente até pelo menos 3 vezes o seu comprimento original na direção da máquina durante a sua fabricação, antes do uso da mesma na aplicação final desejada, de preferência como um material para embalagem (por exemplo, antes da preparação do artigo para embalagem, tal como saco ou bolsa). Também, de preferência, o filme é orientado apenas uniaxialmente na MD. Assim, o filme da invenção é de preferência não-orientado biaxialmente na MD e na TD, isto é, na direção transversal.

Os termos "extrusado" ou, respectivamente, "coextrusado" e "coextrudado", como usado neste caso significam bem conhecida (co) extrusão de filme, de preferência (co) extrusão de filme insuflado, processos e os produtos dos mesmos.

O filme em multicamada da invenção pelo menos duas camadas, por exemplo, 2, 3, 4 ou 6 camadas. De preferência, o filme em multicamada tem duas ou três camadas, especialmente três camadas.

Um filme em multicamada particularmente preferido compreende pelo menos três camadas (por exemplo, 3 camadas) na seguinte ordem:

- (i) camada (A),
- (ii) camada (B) e
- (iii) camada (C).

A composição do polímero da camada (A) e a composição do polímero da camada (C) podem ser as mesmas ou diferentes. De preferência, as camadas (A) e (C) compreendem a mesma composição do polímero, mais preferivelmente as camadas (A) e (C) são idênticas. Assim, um outro

filme em multicamada preferido compreende pelo menos três camadas (por exemplo, 3 camadas) na seguinte ordem:

- (i) camada (A),
- (ii) camada (B) e
- 5 (iii) camada (A)

Camadas de filme

O termo "que consiste em" usado a seguir em relação aos materiais da camada de filme significa excluir apenas a presença de outros componentes de poliolefina, de preferência, outros polímeros. Assim, o dito termo inclui a presença de aditivos, por exemplo, aditivos convencionais para filme, isto é, cada camada independentemente pode conter aditivos convencionais para filme tais como antioxidantes, estabilizadores UV, agentes de expulsão de ácido, agentes de nucleação, agentes antibloqueadores, agentes de deslizamento etc assim como agente de processamento de polímero (PPA).

Camada (A)

A dita camada (A) compreende um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) que é de preferência selecionado entre

- um mLLDPE ou
- 20 - um znLLDPE que é multimodal em relação à distribuição de peso molecular como definido mais tarde a seguir ou
- uma mistura de um mLLDPE e um znLLDPE multimodal.

Consequentemente, em uma primeira modalidade preferível (i) da invenção, a dita camada (A) compreende uma mistura de um znLLDPE e um mLLDPE multimodais. O mLLDPE pode ser unimodal ou multimodal em relação à distribuição de peso molecular como definido a seguir. De preferência, o mLLDPE consiste em um mLLDPE unimodal ou em um mLLDPE multimodal. Nesta modalidade (i) uma camada (A) de preferência compreende 50-90 % em peso de znLLDPE, mais preferivelmente 70-85 % em peso de znLLDPE. A camada (A) da modalidade (i) de preferência compreende 10-50 % em peso de mLLDPE, mais preferivelmente 15-30 % em peso de mLLDPE. A camada (A) é de preferência livre de um outro LLDPE.

A camada (A) de modalidade (i) pode opcionalmente compreender um ou mais componentes adicionais de polímero sem ser LLDPE, tal como um polietileno de densidade média (MDPE), um polietileno de densidade alta (HDPE), ambos produzidos em polimerização a baixa pressão ou um polietileno de densidade baixa (LDPE) produzido em polimerização a alta
5 pressão, tal como homopolímero LDPE ou copolímero LDPE, tal como copolímero de acrilato de etileno. Os ditos polímeros adicionais são bem conhecidos. Se presentes, tais polímeros adicionais estão de preferência em uma quantidade de 50 % em peso ou menos, de preferência 5-50 % em peso, mais preferivelmente 10-30 % em peso, da camada (A). De preferência, na
10 modalidade (i) a camada (A) consiste em uma composição de znLLDPE multimodal e de uma composição de mLLDPE.

Em uma segunda modalidade preferível (ii) da invenção, a dita camada (A) compreende uma composição de mLLDPE que pode ser unimodal ou multimodal em relação à distribuição de peso molecular como definido
15 a seguir.

Na dita modalidade (ii) uma camada (A) de preferência compreende pelo menos 50 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 70 % em peso de polímero de mLLDPE. A camada (A) é de preferência livre de um
20 outro LLDPE.

A camada (A) de modalidade (ii) pode opcionalmente compreender um ou mais componentes de polímero adicionais sem ser LLDPE, tal como um polietileno de densidade média (MDPE), um polietileno de densidade alta (HDPE), ambos produzidos em polimerização a baixa pressão ou um polietileno de densidade baixa (LDPE) produzido em polimerização a alta
25 pressão, tal como homopolímero de LDPE ou copolímero de LDPE, tal como copolímero de acrilato de etileno. Os ditos polímeros adicionais são bem conhecidos. Se presentes, tais polímeros adicionais estão, de preferência, presentes em uma quantidade de 50 % em peso ou menor, de preferência 5-50
30 % em peso, mais preferivelmente 10-30 % em peso. O polímero adicional é de preferência um homopolímero de LDPE, aqui abreviado como LDPE.

Em uma modalidade particularmente preferida (ii) da invenção,

uma camada (A) compreende, mais preferivelmente consiste em, mLLDPE e LDPE. Neste caso, a camada (A) de preferência compreende 50-95 % em peso de mLLDPE, mais preferivelmente 70-90 % em peso de mLLDPE. Correspondentemente, a camada (A) de preferência compreende 5-50 % em peso de LDPE, mais preferivelmente 10-30 % em peso de LDPE.

Em uma terceira modalidade preferível (iii) da invenção, a dita camada (A) compreende um znLLDPE multimodal. Na modalidade (iii) uma camada (A) de preferência compreende pelo menos 50 % em peso, de preferência pelo menos 80 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 90 % em peso e em algumas modalidades até mesmo 95 % em peso de znLLDPE multimodal. Nesta modalidade a camada (A) é de preferência livre de outros LLDPEs. A camada (A) da modalidade (iii) pode compreender um ou mais componentes de polímero adicionais sem ser LLDPE, tais como um polietileno de densidade média (MDPE), um polietileno de densidade alta (HDPE), ambos produzidos em polimerização a baixa pressão, ou um polietileno de densidade baixa (LDPE) produzido em polimerização a alta pressão, tal como homopolímero de LDPE ou copolímero de LDPE, tal como copolímero de acrilato de etileno. Os ditos polímeros adicionais são bem conhecidos. Se presentes, tais polímeros adicionais de preferência não contribuem mais do que 50 % em peso da camada (A), de preferência 20 % em peso ou menos, mais preferivelmente 5-10 % em peso.

Na modalidade (iii) preferida, a dita camada consiste em znLLDPE multimodal.

Camada (B)

A camada (B) de preferência compreende pelo menos 50 % em peso, de preferência pelo menos 60 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 70 % em peso de um LLDPE multimodal. Em algumas modalidades até mesmo aproximadamente são preferidos 80 % em peso ou mais de LLDPE multimodal. O LLDPE multimodal é de preferência uma composição de znLLDPE multimodal.

Em uma modalidade preferível (iv) da invenção a dita camada (B) compreende outros componentes polímeros, tais como um outro LLDPE

que tenha a densidade 940 kg/m^3 ou menor, um MDPE, um HDPE ou um LDPE que inclui homopolímero de LDPE e copolímero de LDPE, tal como o copolímero de acrilato de etileno. Os ditos polímeros adicionais são bem conhecidos. Se presentes, tais polímeros adicionais estão de preferência em uma quantidade de 50 % em peso ou menor, de preferência 40 % em peso, mais preferivelmente tal como 10-30 % em peso. Em uma modalidade preferida (iv) do filme da invenção, a camada (B) compreende uma mistura de dois ou mais LLDPE, de preferência um znLLDPE multimodal e um mLLDPE que pode ser mLLDPE unimodal ou mLLDPE multimodal. Uma tal camada (B) compreende, de preferência consiste em, uma mistura de pelo menos 50 % em peso, de preferência 60-95 % em peso, mais preferivelmente 70-90 % em peso de um znLLDPE multimodal e 50 % em peso ou menos, de preferência 5- 40 % em peso, mais preferivelmente 10-30 % em peso de mLLDPE unimodal ou multimodal.

Em uma modalidade mais preferida ainda(v) da invenção a dita camada (B) consiste em um polímero de znLLDPE multimodal e um polímero de znMDPE multimodal.

Camada (C)

A dita camada (C), quando presente, de preferência tem uma composição de polímero como descrita em relação à camada (A) acima. Como mencionado anteriormente, a composição de polímero presente na camada (A) e a composição de polímero presente na camada (C) podem ser as mesmas ou diferentes em um filme ABC da invenção. De preferência a camada (A) e a camada (C) têm a mesma composição de polímero.

Propriedades do polímero

As composições de polímero, por exemplo, para LLDPE, znLLDPE, mLLDPE, LDPE etc., que são adequadas para as camadas (A), B e (C) como definido acima são descritas geralmente neste caso e portanto podem ser aplicadas para cada camada da invenção.

O termo "multimodal" usado para qualquer composição de polímero da invenção, por exemplo, para composição de polietileno linear de baixa densidade, denominado a seguir LLDPE, significa, se não for especifi-

cado de outra maneira, multimodalidade em relação à distribuição de peso molecular e inclui também o polímero bimodal.

Usualmente, um polietileno, por exemplo, composição de LLDPE, que compreende pelo menos duas frações de polietileno, que foi produzido sob diferentes condições de polimerização resultando em pesos moleculares diferentes (médios em peso) e distribuição de pesos moleculares para as frações, é denominado "multimodal". O prefixo "multi" refere-se ao número de diferentes frações de polímero presentes no polímero. Assim, por exemplo, polímero multimodal inclui o denominado polímero "bimodal" que consiste de duas frações. A forma da curva de distribuição de peso molecular, isto é, a aparência do gráfico da fração em peso do polímero como uma função de seu peso molecular, de um polímero multimodal, por exemplo, LLDPE, irá apresentar dois ou mais máximos ou pelo será ampliada distintamente em comparação com as curvas para as frações individuais. Por exemplo, se um polímero for produzido em um processo sequencial em multi-estágio, que utiliza reatores acoplados em série e que utiliza diferentes condições em cada reator, as frações de polímero produzidas nos diferentes reatores terão cada um a sua própria distribuição de peso molecular e o seu próprio peso molecular médio em peso. Quando a curva de distribuição de peso molecular de um tal polímero for gravada, as curvas individuais provenientes destas frações estão superpostas na curva de distribuição do peso molecular para o produto polímero resultante total, fornecendo usualmente uma curva com dois ou mais máximos distintos.

Em qualquer polímero multimodal, por exemplo, LLDPE, há por definição um componente de menor peso molecular (LMW) e componente de mais alto peso molecular (HMW). O componente LMW tem um peso molecular menor do que o componente de mais alto peso molecular. De preferência, em um polímero multimodal, por exemplo, LLDPE, de uso nesta invenção pelo menos um dos componentes LMW e HMW é um copolímero de etileno. De preferência também, pelo menos o componente HMW é um copolímero de etileno. Ainda de preferência, também o componente de menor peso molecular (LMW) pode ser um copolímero de etileno. Alternativamente,

se um dos componentes for um homopolímero, então o LMW é de preferência o homopolímero.

Alternativamente o LLDPE multimodal pode compreender outros componentes polímeros, por exemplo, até 10 % em peso de um pré-polímero de polietileno bem conhecido (que possa ser obtido de uma etapa de pré-polimerização tão bem conhecida na técnica). No caso de tal pré-polímero, o componente pré-polímero consiste em um dos componentes LMW e HMW, de preferência o componente LMW, como definido acima.

O termo "copolímero de etileno" é usado novamente neste contexto para abranger polímeros que compreendam unidades de repetição que derivem de etileno e pelo menos um outro monômero de alfa olefina C₃₋₁₂. Os copolímeros preferidos são binários e compreendem um único comonômero ou são terpolímeros e compreendem dois ou três comonômeros. Em qualquer componente copolimérico HMW, pelo menos 0,25 % em mol, de preferência pelo menos 0,5 % em mol, por exemplo, pelo menos 1 % em mol, tal como até 10 % em mols, de unidades de repetição derivam do comonômero. O etileno de preferência forma a maioria do componente HMW.

A composição LLDPE preferida é definida também a seguir. As dadas faixas de propriedade preferíveis podem ser aplicadas a composições LLDPE em geral e se aplicam neste caso particularmente a um LLDPE multimodal e unimodal, particularmente a um znLLDPE multimodal e a um mL-LDPE uni- ou multimodal, a não ser se for declarado de outra maneira a seguir.

Consequentemente, a composição LLDPE pode ter uma densidade de não mais do que 940 kg/m³, por exemplo, 905-940 kg/m³. Para znLLDPE multimodal em particular, a densidade é de preferência maior do que 915 kg/m³. Em certas aplicações finais, o znLLDPE multimodal de preferência tem uma densidade de 915 até 935 kg/m³.

A vazão no estado fundido, MFR₂ do LLDPE está de preferência na faixa de 0,01 até 20 g/10 minutos, por exemplo, 0,05 até 10 g/10 minutos, de preferência de 0,1 até 6,0 g/10 minutos. Para os znLLDPE's multimodais em particular, MFR₂ está de preferência na faixa de 0,1 até 5 g/10 minutos.

A MFR_{21} do LLDPE, de preferência um znLLDPE multimodal, pode estar na faixa de 5 a 500, de preferência de 10 a 200 g/10 minutos. O M_w do LLDPE, de preferência um znLLDPE multimodal, pode estar na faixa de 100.000 até 300.000, de preferência desde 150.000 até 270.000. A M_w/M_n do LLDPE pode estar na faixa de 10 até 30, de preferência a M_w/M_n de um znLLDPE multimodal é de desde 10 até 25.

O LLDPE, de preferência um znLLDPE multimodal, pode ser formado de etileno juntamente com pelo menos um comonômero C_{3-12} alfa-olefina, por exemplo, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. De preferência, o LLDPE, de preferência o znLLDPE multimodal, é um copolímero binário, isto é, o polímero contém etileno e um comonômero ou um terpolímero, isto é, o polímero contém etileno e dois ou três comonômeros. De preferência, o LLDPE, de preferência um znLLDPE multimodal, compreende um copolímero de etileno hexeno, um copolímero de etileno octeno ou um copolímero de etileno buteno. A quantidade de comonômero presente no LLDPE, de preferência um znLLDPE multimodal, é de preferência de desde 0,5 até 12 % em mols, por exemplo, de desde 2 até 10 % em mols em relação ao etileno, especialmente 4 a 8 % em mols. Alternativamente, os teores de comonômero presentes no LLDPE, de preferência um znLLDPE multimodal, podem ser de desde 1,5 até 10 % em peso, especialmente de 2 a 8 % em peso em relação ao etileno.

Como citado acima um LLDPE multimodal compreende pelo menos um componente LMW e um componente HMW.

O componente LMW de LLDPE de preferência tem uma MFR_2 de pelo menos 50, de preferência de 50 a 3000 g/10 minutos, mais preferivelmente pelo menos 100 g/10 minutos. No caso de znLLDPE a faixa preferida de MFR_2 do componente LMW é, por exemplo, de desde 110 até 500 g/10 min. O peso molecular do componente de baixo peso molecular devia, de preferência, estar na faixa de desde 20.000 até 50.000, por exemplo, de 25.000 até 40.000,

A densidade do componente de menor peso molecular pode estar na faixa de desde 930 até 980 kg/m^3 , por exemplo, desde 940 até 970

kg/m³, mais preferivelmente desde 945 até 955 kg/m³ no caso de copolímero e 940 até 975 kg/m³, especialmente 960 até 972 kg/m³ no caso de homopolímero.

5 O componente de menor peso molecular tem de preferência desde 30 até 70 % em peso, por exemplo, 40 até 60% em peso do LLDPE multimodal com o componente de mais alto peso molecular formando 70 a 30 % em peso, por exemplo, 40 a 60 % em peso.

10 O componente de mais alto peso molecular tem uma MFR₂ inferior e uma densidade menor do que o componente de menor peso molecular.

O componente de mais alto peso molecular tem de preferência uma MFR₂ menor do que 1 g/10 minutos, de preferência menor do que 0,5 g/10 minutos, especialmente menor do que 0,2 g/10 minutos e uma densidade menor do que 915 kg/m³, por exemplo, menor do que 910 kg/m³, de preferência menor do que 905 kg/m³. O Mw do componente de mais alto peso molecular pode estar na faixa de desde 100.000 até 1.000.000, de preferência de 250.000 até 500.000.

20 Como usado neste caso, o polímero de mLLDPE é um copolímero de etileno que tem uma densidade de 940 kg/m³ ou menor. Os mLLDPE's preferidos podem ter uma densidade de 905-940 kg/m³, mais preferivelmente de 910 a 937 kg/m³, por exemplo, 935 kg/m³ ou menor. Em uma modalidade preferível são altamente possíveis densidades de até mesmo 925 kg/m³ ou menores.

25 O mLLDPE é formado de etileno juntamente com pelo menos um comonômero de C₃₋₂₀ alfa olefina, de preferência um comonômero de C₃₋₁₂ alfa olefina, por exemplo, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. De preferência, o mLLDPE é um copolímero binário, isto é, o polímero contém etileno e um comonômero ou um terpolímero, isto é, o polímero contém etileno e dois ou três, de preferência dois, comonômeros. De preferência, o mLLDPE compreende um copolímero de etileno hexeno, um copolímero de etileno octeno, 30 um copolímero de etileno buteno ou um terpolímero de etileno com 1-buteno e comonômeros de 1-hexeno. A quantidade de comonômero presente no

mLLDPE é de preferência de 0,5 até 12 % em mols, por exemplo, de 2 a 10 % em mols, especialmente de 4 a 8 % em mols. Alternativamente, os teores de comonômero presentes no mLLDPE podem ser de desde 1,5 até 10 % em peso, especialmente de 2 a 8 % em peso.

5 A MFR_2 dos mLLDPE's é de preferência de 0,01 ou mais, de preferência de 0,1 a 20 g/10 minutos, por exemplo, de 0,2 a 10, de preferência de 0,5 a 6,0, por exemplo, de 0,7 a 4,0 g/10 minutos. Dependendo do uso final também pode ser preferida uma baixa MFR_2 como 2,5 g/10 minutos ou menor ainda.

10 O mLLDPE tem de preferência um peso molecular médio em peso (M_w) de 100.000-250.000, por exemplo, 110.000-160.000.

O mLLDPE pode ser unimodal ou multimodal, ambos podendo ser preferidos. Por unimodal entende-se que o perfil do peso molecular do polímero compreende um único pico e é produzido por um reator e um cata-
15 lisador.

Os polímeros mLLDPE unimodais de preferência possuem uma distribuição de peso molecular limitada. O valor de M_w/M_n é de preferência de 2 a 10, por exemplo, de 2,2 até 4.

O mLLDPE multimodal compreende pelo menos o componente
20 LMW e o componente HMW e propriedades como definido acima em relação a LLDPE e znLLDPE multimodal. Para mLLDPE as faixas preferidas de MFR_2 do componente LMW podem ser tanto, por exemplo, de 50 a 500 g/10 minutos como de 100 até 400 g/10 minutos. Tanto os componentes LMW como HMW de mLLDPE multimodal são de preferência copolímeros de eti-
25 leno como definido acima. Em uma modalidade preferida o mLLDPE, de preferência o mLLDPE multimodal, é um terpolímero, de preferência um terpolímero de 1-buteno e 1-hexeno.

A distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de um mLLDPE multimodal pode estar, por exemplo, abaixo de 30, de preferência entre 3-10.

30 LDPE, de preferência o homopolímero de LDPE, que possa estar presente em uma camada (A) de preferência tem uma MFR_2 na faixa de 0,1-20 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,3-10 g/10 minutos, ainda

mais preferivelmente de 0,5-5 g/10 minutos. A densidade do LDPE é de preferência de 905-940 kg/m³, mais preferivelmente de 910 a 937 kg/m³, por exemplo, 915 a 935 kg/m³ (ISO 1183). A temperatura de amolecimento de Vicat de LDPE presente na camada (A) é de preferência de desde 60-200° C, mais preferivelmente de 80-150° C, por exemplo, em torno de 90-110° C. A Tm do LDPE presente na camada (A) é de preferência de 70-180° C, mais preferivelmente de 90-140° C, por exemplo, em torno de 110-120° C.

O HDPE que pode estar presente no filme da invenção tem uma densidade de 950 a 980 kg/m³. O MDPE que pode estar presente no filme da invenção tem uma densidade de 941-949 kg/m³.

Preparação do polímero

As composições de polímero, por exemplo, LLDPE, tais como znLLDPE e mLLDPE, LDPE, copolímeros acrilato de etileno etc., adequadas como materiais de camada dos filmes da invenção podem ser quaisquer composições de polímeros convencionais, por exemplo, comercialmente disponíveis. Alternativamente, podem ser produzidas composições de polímero adequadas de uma maneira conhecida de acordo com ou analogamente aos processos de polimerização convencionais descritos na literatura de química de polímeros.

O polietileno unimodal, por exemplo, LLDPE, é de preferência preparado usando-se uma polimerização em estágio único, por exemplo, polimerização em pasta fluida ou em fase gasosa, de preferência uma polimerização em pasta fluida em tanque com pasta fluida ou, mais preferivelmente, em reator de circuito fechado de uma maneira bem conhecida na técnica. Como um exemplo, pode ser produzido um LLDPE unimodal, por exemplo, em um processo de polimerização em um único estágio em circuito fechado de acordo com os princípios fornecidos a seguir para a polimerização de fração de baixo peso molecular em um reator em circuito fechado estágio de um processo em multiestágio, naturalmente com a exceção de que as condições do processo (por exemplo, alimentação de hidrogênio e comonômero) são ajustadas para fornecer as propriedades do polímero unimodal final.

Os polímeros multimodais (por exemplo, bimodais) podem ser obtidos por mesclagem mecânica de dois ou mais componentes de polímero preparados separadamente ou, de preferência, por mesclagem *in-situ* em um processo de polimerização em multiestágio durante o processo de preparação dos componentes do polímero. Conhece-se no campo tanto a mesclagem mecânica como *in-situ*.

Conseqüentemente, os polímeros multimodais preferidos, por exemplo, polímeros de LLDPE, são preparados por mesclagem *in-situ* em uma polimerização em multiestágio, isto é, em dois ou mais estágios, ou pelo uso de dois ou mais catalisadores de polimerização diferentes, inclusive catalisadores de sítio múltiplo ou duplo em uma polimerização em um único estágio.

De preferência o polímero multimodal, por exemplo, LLDPE, é produzido em pelo menos em uma polimerização em dois estágios que usa o mesmo catalisador, por exemplo, um único sítio ou catalisador de Ziegler-Natta. Assim, por exemplo podem ser empregados dois reatores com pasta fluida ou dois reatores com fase gasosa ou quaisquer combinações dos mesmos, em qualquer ordem. De preferência no entanto, o polímero multimodal, por exemplo, LLDPE, é obtido usando-se uma polimerização em pasta fluida em um reator de circuito fechado seguido por uma polimerização em fase gasosa em um reator em fase gasosa.

Um sistema de reator de circuito fechado - reator em fase gasosa é comercializado por Borealis como um sistema de reator BORSTAR. Qualquer polímero multimodal, por exemplo, LLDPE, presente em camadas é desse modo formado de preferência em um processo em dois estágios que compreende uma primeira polimerização em pasta fluida em circuito fechado seguir por polimerização em fase gasosa.

As condições usadas em um tal processo são bem conhecidas. Para reatores com pasta fluida, a temperatura da reação estará geralmente na faixa de 60 a 110° C (por exemplo, 85-110° C), a pressão no reator estará geralmente na faixa de 500 a 8000 kPa (5 a 80 bar) (por exemplo, 5000 a 6500 kPa (50-65 bar)) e o tempo de residência estará geralmente na faixa de

0,3 a 5 horas (por exemplo, 0,5 a 2 horas). O diluente usado será geralmente um hidrocarboneto alifático que tem um ponto de ebulição na faixa de -70 até + 100° C. Em tais reatores, a polimerização pode, se desejado, ser efetuada sob condições supercríticas. A polimerização em pasta fluida também
5 pode ser realizada em massa em que o meio da reação é formado partindo do monômero que está sendo polimerizado.

Para reatores em fase gasosa, a temperatura da reação usada estará geralmente na faixa de 60 a 115° C (por exemplo, de 70 a 110° C), a pressão no reator estará geralmente na faixa de 1000 a 2500 kPa (10 a 25
10 bar) e o tempo de residência será geralmente de 1 a 8 horas. O gás usado será comumente um gás não reativo tal como nitrogênio ou hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição tal como propano juntamente com monômero (por exemplo, etileno).

De preferência, a fração de polímero de menor peso molecular é
15 produzida em um reator de circuito fechado que opera continuamente onde o etileno é polimerizado na presença de um catalisador para polimerização como citado acima e de um agente de transferência de cadeia tal como hidrogênio. O diluente é tipicamente um hidrocarboneto alifático inerte, de preferência isobutano ou propano.

20 O componente de mais alto peso molecular pode então ser formado em um reator em fase gasosa que usa o mesmo catalisador.

Quando o componente de mais alto peso molecular for obtido em segundo lugar em uma polimerização em multiestágio não é possível medir diretamente as suas propriedades.

25 No entanto, o perito na técnica é capaz de determinar a densidade, a MFR_2 etc do componente de mais alto peso molecular usando as equações de Kim McAuley. Assim tanto a densidade como a MFR_2 podem ser encontradas usando-se K. K. McAuley e J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, Junho de 1991 , Vol. 37, Nº 6, páginas 825-835.
30

A densidade é calculada pela equação de McAuley 37, em que são conhecidas a densidade final e a densidade depois do primeiro reator.

A MFR_2 é calculada pela equação de McAuley 25, em que são calculadas MFR_2 final e a MFR_2 depois do primeiro reator. O uso destas equações para calcular as propriedades do polímero em polímeros multimodais é um lugar comum.

5 O polímero multimodal, por exemplo, LLDPE, pode ser obtido usando qualquer catalisador convencional, tal como catalisadores de local único de cromo, inclusive metallocenos e não-metallocenos, tão bem conhecidos no campo ou catalisadores de Ziegler-Natta como também é conhecido na técnica. Os preferidos são quaisquer catalisadores de Ziegler Natta e
10 catalisadores de local único convencionais e a escolha de um catalisador individual usado para se obter znLLDPE ou mLLDPE, respectivamente, não é crítica.

No caso de mLLDPE, é de preferência usada catálise com metalloceno. A preparação do catalisador de metalloceno pode ser realizada de
15 acordo com ou analogamente aos métodos conhecidos da literatura e está dentro da perície de uma pessoa versada no campo. Assim, para uma preparação ver, por exemplo, EP-A-129 368, WO-A-9856831, WO-A- 0034341, EP-A-260 130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO- A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423 101
20 e EP-A-537 130, a WO2005/002744 descreve um catalisador e um processo preferíveis para a preparação do componente mLLDPE.

No caso de znLLDPE é fabricada a composição de polímero de polietileno usando-se catálise de Ziegler-Natta. Os catalisadores de Ziegler-Natta preferidos compreendem um componente metal de transição e um at-
25 vador. O componente de metal de transição compreende um metal do Grupo 4 ou 5 do Sistema Periódico (IUPAC) como um metal ativo. Além disso, este pode conter outros metais ou elementos, como elementos dos Grupos 2, 13 e 17. De preferência, o componente de metal de transição é um sólido. Mais preferivelmente, ele foi suportado sobre um material de suporte, tal como um
30 veículo de óxido inorgânico ou halogeneto de magnésio. Exemplos de tais catalisadores são fornecidos, entre outras em WO 95/35323, WO 01/55230, WO 2004/000933, EP 810235 e WO 99/51646.

Em uma modalidade muito preferível da invenção a composição de polietileno é produzida usando-se catalisadores de ZN divulgados na WO 2004/000933 ou na EP 688794. Podem ser usados cocatalisadores convencionais, suportes/veículos, doadores de elétrons etc.

5 Uma composição de LDPE, por exemplo, homopolímero de LDPE ou copolímero de LDPE, pode ser preparada de acordo com qualquer processo de polimerização convencional a alta pressão (HP) em um reator tubular ou autoclave que usa uma formação de radical livre. É preferido o LDPE preparado por polimerização a alta pressão em um reator tubular. Tais
10 processos HP são bem conhecidos no campo da química de polímeros e descritos na literatura. Outros detalhes a respeito de polimerização de radical a alta pressão são, por exemplo, fornecidos na WO 93/08222.

 O MDPE e o HDPE podem ser preparados usando-se o procedimento descrito aqui antes para LLDPE, porém ajustando-se as condições
15 do processo de uma maneira conhecida de uma pessoa perita para fornecer a densidade de MDPE e de HDPE.

 As camadas (A), (B) e, se presente, (C) podem cada uma independentemente conter aditivos convencionais tais como antioxidantes, estabilizadores UV, bateladas mestras de cor, agentes de expulsão de ácido,
20 agentes de nucleação, agentes de antibloqueio, agentes de deslizamento etc. assim como agente de processamento de polímero (PPA). Como é bem sabido este pode ser adicionado à composição de polímero por exemplo, durante a preparação do polímero durante o processo de preparação do filme. Os filmes da invenção podem incorporar uma ou mais camadas barreira
25 como é conhecido na técnica. Para certas aplicações, por exemplo, pode ser necessário incorporar uma camada barreira, isto é, uma camada que seja impermeável a oxigênio, à estrutura do filme. Isto pode ser conseguido usando-se técnicas de laminação convencionais ou por coextrusão.

Preparação do Filme

30 Para formação do filme usando misturas de polímero os diferentes componentes do polímero (por exemplo, dentro das camadas (A), (B) e (C) opcionais) são tipicamente intimamente misturados antes da extrusão e

da insuflação do filme como é bem conhecido na técnica. É especialmente preferível mesclar muito bem os componentes, por exemplo usando-se uma extrusora de parafuso duplo, de preferência uma extrusora em contrarotação antes da extrusão e insuflação do filme.

5 O processo de preparação de um filme em multicamada da invenção orientado não-axialmente na MD compreende pelo menos as etapas de formação de estrutura de filme em camadas e estiramento do filme obtido em multicamada na direção da máquina em uma razão de termoformação de pelo menos 1:3.

10 Como para a primeira etapa do processo de preparação, a estrutura em camadas do filme da invenção pode ser preparada por qualquer processo de formação de filme convencional inclusive por procedimentos de extrusão, tal como extrusão do filme moldado ou do filme insuflado, processos de laminação ou qualquer combinação dos mesmos. Os filmes AB e
15 ABC filmes são de preferência produzidos por extrusão.

Particularmente de preferência o filme em multicamada das camadas (A), (B) e opcionalmente (C) é formado por extrusão do filme insuflado, mais preferivelmente por processos de coextrusão do filme insuflado como descrito acima. Tipicamente as composições que fornecem as camadas (A), (B) e opcionalmente (C) serão insufladas (co) extrusadas a uma
20 temperatura na faixa de desde 160° C até 240°C e resfriada por insuflação de gás (geralmente, ar) a uma temperatura de 10 a 50°C para fornecer uma alta da linha de congelamento de 1 ou 2 a 8 vezes o diâmetro da matriz. A proporção de ruptura devia geralmente estar na faixa de 1,2 até 6, de preferência de 1,5 até 4.
25

O filme obtido, de preferência coextrusado, em multicamada é sujeito a uma etapa subsequente de estiramento, em que o filme em multicamada é estirado na direção da máquina. O estiramento pode ser realizado por qualquer técnica convencional que usa quaisquer dispositivos de estiramento convencionais que sejam bem conhecidos dos peritos na técnica. Por
30 exemplo, o filme pode ser coextrusado para formar primeiro uma bolha que é então arrebetada e resfriada, se necessário e o filme tubular obtido é esti-

cado em linha. Alternativamente, a bolha coextrusada pode ser arreventada e dividida em dois laminados de filme. Os dois filmes podem então ser esticados separadamente em uma máquina para enrolar o filme.

5 O esticamento é de preferência realizado a uma temperatura na faixa de 70-90° C, por exemplo, em torno de 80°C. Pode ser usada qualquer taxa de estiramento convencional, por exemplo, 2 a 40 %/segundo.

De preferência, o filme é esticado apenas na MD. O efeito de esticamento somente em uma direção serve para orientar uniaxialmente o filme.

10 O filme é esticado pelo menos 3 vezes, de preferência de 3 a 10 vezes, o seu comprimento original na direção da máquina. Isto é citado aqui como uma razão de termoformação de pelo menos 1:3, isto é, "1" representa o comprimento original do filme e "3" demonstra que ele foi esticado até 3 vezes o comprimento original. Os filmes preferidos da invenção são esticados em uma razão de termoformação de pelo menos 1:4, mais preferivel-
15 dos em uma razão de termoformação de pelo menos 1:5 e 1:8, por exemplo, entre 1:5 e 1:7. Um efeito de esticamento (ou de estiramento) é que a espessura do filme é similarmente reduzida. Assim uma razão de termoformação de pelo menos 1:3 de preferência também significa que a espessura do filme é pelo menos três vezes menor do
20 que a espessura original.

As técnicas de extrusão por insuflação e de esticamento são bem conhecidas na arte, por exemplo, na EP-A-299750.

As etapas do processo de preparação da invenção são conhecidas e podem ser realizadas em uma linha de filme de uma maneira conhecida na técnica. Tais linhas de filme são comercialmente disponíveis.
25

Os filmes finais orientados não-axialmente na MD podem ser ainda processados, por exemplo, laminados sobre um substrato. De preferência, entretanto, os filmes são usados em aplicações de filme não-laminado.

30 Os filmes obtidos pelos processos da invenção podem ser usados para a preparação de embalagens, tais como bolsas ou sacos de uma maneira conhecida. Alternativamente, o filme pode ser ainda processado a

filmes tubulares que são usados diretamente em máquinas para formar-encher-selar verticais ou horizontais convencionais como bem sabido na técnica ou são transformados em filmes tubulares por máquinas de obtenção de tubo convencionais e usados depois disso em embalagens. Isto pode ser realizado em linha durante a produção de filme ou fora de linha por técnicas convencionais. O filme tubular pode então ser alimentado a uma máquina de formar, encher e selar (FFS) para uso em embalagem.

Uma outra vantagem do filme da invenção é a boa processabilidade dos materiais polímeros. A combinação de LLDPE da invenção permite, por exemplo, altas taxas de produção e menores espessuras do filme.

Propriedades do Filme

Em filmes que compreendem uma camada (A) e uma camada (B), cada camada de preferência forma 30 a 70 %, mais preferivelmente 40 a 60 %, por exemplo, em torno de 50 % da espessura do filme.

Em filmes que compreendem, de preferência que consistem em, camadas (A), (B) e (C), a camada (A) de preferência forma 10 a 35 % da espessura do filme, a camada (B) forma 30 a 80 % da espessura do filme e a camada (C) de preferência forma 10 a 35 % da espessura do filme. Em tais filmes as camadas (A) e, se presente, a (C) pode ser de igual espessura. Assim, a distribuição da espessura do filme (%) da camada ABC é de preferência de 10-35 %/ 30-80 %/ 10-35 % da espessura total do filme (100 %).

Os filmes da invenção tipicamente têm uma espessura inicial (ou original) de 400 μm ou menor, de preferência de 40 a 300 μm , mais preferivelmente de 50 a 250 μm antes da etapa de esticamento.

Depois do esticamento, a espessura final dos filmes orientados não-axialmente na MD, de preferência filmes de camada ABC, da invenção é tipicamente de 120 μm ou menor, de preferência 10 a 100 μm , mais preferivelmente 15 a 80 μm , ainda mais preferivelmente 20 a 50 μm , por exemplo, 25 a 40 μm .

Os filmes/bolsas e sacos da invenção exibem uma notável combinação de resistência ao impacto, isto é, resistência ao impacto e resistência ao rasgamento na direção da máquina enquanto tem uma espessura de

120 μm ou menor, de preferência de 80 μm ou menor, por exemplo, de aproximadamente 20- 40 μm .

As definições gerais para as propriedades do filme aqui fornecidas foram determinadas usando-se amostras de filme de três camadas ABC na MD esticadas uniaxialmente com espessura original de 150 μm antes do esticamento, uma espessura final do filme de 25 μm depois do esticamento e distribuição da espessura (%) de 20/60/20 da espessura total do filme. As amostras de filme usadas para a determinação das propriedades do filme foram obtidas de acordo com o processo descrito a seguir sob "**Preparação de Amostra de Filme**", a não ser se for afirmado de outra maneira sob a descrição de "**Métodos de determinação**".

Como mencionado acima no texto, os filmes da presente invenção exibem uma notável resistência ao impacto expressa aqui como resistência relativa ao impacto como determinado de acordo com o método descrito a seguir sob "**Métodos de determinação**". A resistência relativa ao impacto é de preferência de pelo menos 2 g/ μm , de preferência de pelo menos 3 g/ μm . O limite superior para a dita resistência relativa ao impacto não é crítica e pode ser, por exemplo, de 10 g/ μm .

Os filmes da invenção também exibem resistência ao rasgamento surpreendentemente alta na direção da máquina expressa como resistência relativa ao rasgamento na direção da máquina como determinado de acordo com o método descrito a seguir sob "**Métodos de determinação**". A dita resistência relativa ao rasgamento na MD é tipicamente de pelo menos 40 N/mm, de preferência de pelo menos 60 N/mm, mais preferivelmente de pelo menos 80 N/mm. O limite superior para a dita resistência relativa ao rasgamento não é crítica e pode ser, por exemplo, 200 N/mm, por exemplo, 100 N/mm.

Os filmes da invenção também podem de preferência ter boas propriedades de rigidez. A combinação do filme da invenção pode fornecer um Módulo de Tração de 1 % (0,05 - 1,05) Módulo Secante na MD de 400 MPa ou mais, de preferência 500 MPa ou mais. O limite superior não é crítico e podia, por exemplo, ser menor do que 1300 MPa.

A resistência à tração na MD é tipicamente de pelo menos 50 MPa, de preferência de pelo menos 100 MPa, mais preferivelmente de pelo menos 150 MPa. O limite superior não é crítico e podia, por exemplo, ser de 300 MPa.

5 O esforço na ruptura na MD é tipicamente menor do que 400 %, de preferência menor do que 200 %, mais preferivelmente menor do que 100 %. O limite inferior pode ser de 5 %.

Além das propriedades mecânicas, os filmes da invenção têm propriedades ópticas muito boas. Tipicamente a turbidez relativa, isto é, turbidez /espessura ($\%/ \mu\text{m}$), é menor do que 1,6, de preferência menor do que 1,0, mais preferivelmente menor do que 0,5, mesmo tão baixa quanto 0,1-0,2. Em uma modalidade da invenção, os filmes, em que as camadas externas compreendem mLLDPE como o componente principal, têm de preferência as propriedades de turbidez fornecidas acima no texto.

15 O processamento dos filmes, por exemplo, em máquinas para impressão, laminação e embalagem é excelente devido às propriedades mecânicas.

Os filmes da invenção, especialmente os filmes ABC, podem, portanto, também ser usados em embalagens flexíveis. Os filmes orientados podem, por exemplo, ser impressos (por exemplo, flexoimpressos ou laminados) sobre outros substratos e filmes (por exemplo, filmes constituídos de polietileno, polipropileno, PET ou ácido poliacrílico) e os filmes/laminados resultantes convertidos em sacos ou bolsas. Pode ser preparado qualquer formato e/ou tamanho de saco.

25 Evidentemente as propriedades atraentes dos filmes da invenção significam que estes têm uma ampla variedade de aplicações, porém são de especial interesse em embalagem, por exemplo, na formação de artigos para embalagem, tais como sacos e bolsas. Os filmes da invenção orientados não-axialmente na MD são particularmente adequados para emba-
30 lar artigos para cargas de até 10 kg, tais como bolsas e sacos para os quais se pretende que eles contenham materiais com até 5 kg de peso, por exemplo, 2-5 kg de peso.

A invenção será agora descrita com referência aos seguintes exemplos não limitativos.

Métodos de determinação

5 A não ser se for afirmado de outra maneira, as amostras usadas para as medições para definir as propriedades acima e abaixo dos polímeros eram amostras de polímeros preparados de acordo com os padrões especificados.

10 A não ser se for afirmado e/ou especificado de outra maneira, as amostras de filme usadas para as medições para definir as propriedades acima e abaixo dos filmes foram preparadas como descrito sob o título "**Preparação da Amostra de Filme**".

15 A **densidade** dos materiais é medida de acordo com ISO 1183:1987 (E), método D, com isopropanol-água como líquido de gradiente. A velocidade de resfriamento das placas quando se cristalizam as amostras era de 15° C/minuto. O tempo de condicionamento foi de 16 horas.

Vazão da Massa Fundida (MFR) ou Índice de Fluidez (MI)

20 A vazão da massa fundida (MFR) é determinada de acordo com ISO 1133 e está indicada em g/10 minutos. A MFR é uma indicação da viscosidade da massa fundida do polímero. A MFR é determinada a 190° C para o PE e a 230° C para o PP. A carga sob a qual é determinada a vazão da massa fundida está habitualmente indicada como um subscrito, por exemplo, a MFR₂ é medida sob carga de 2,16 kg, a MFR₅ é medida sob carga de 5 kg ou a MFR₂₁ é medida sob carga de 21,6 kg.

Pesos moleculares, distribuição de peso molecular, Mn, Mw, MWD

25 O peso molecular médio em peso Mw e a distribuição de peso molecular (MWD = Mw/Mn em que Mn é o peso molecular médio em número e Mw é o peso molecular médio em peso) é medido por um método baseado na ISO 16014-4:2003. Um instrumento Waters 150CV plus, equipado com detector de índice de refração e um viscosímetro online foi usado com 3 x
30 colunas HT6E styragel da Waters (estireno-divinilbenzeno) e 1, 2, 4-triclorobenzeno (TCB, estabilizado com 250 mg/L de 2, 6-di tert butil-4-metilfenol) como o solvente a 140° C e a uma vazão constante de 1 mL/minuto.

500 μL de solução da amostra foram injetados por análise. A coluna ajustada foi calibrada usando-se calibração universal (de acordo com ISO 16014-2:2003) com 10 padrões de poliestireno (PS) com MWD na faixa de 1,05 kg/mol até 11.600 kg/mols. Foram usadas constantes de Mark Houwink para poliestireno e polietileno (K : 19×10^{-3} dL/g e a : 0,655 para PS e K : 39×10^{-3} dL/g e a : 0,725 para PE). Todas as amostras foram preparadas dissolvendo-se 0,5 – 3,5 mg de polímero em 4 mL (a 140°C) de TCB estabilizado (o mesmo que a fase móvel) e mantendo-se durante 2 horas a 140°C e durante mais 2 horas a 160°C com agitação ocasional antes da amostragem para o instrumento de GPC.

T_m e T_{cr} foram ambas medidas de acordo com ISO 11357-1 em calorimetria de varredura diferencial Perkin Elmer DSC-7. As curvas de aquecimento foram realizadas de desde -10°C até 200°C a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Manter durante 10 minutos a 200°C . Foram realizadas curvas de resfriamento de desde 200°C até -10°C por minuto. As temperaturas de fusão e de cristalização foram consideradas como picos de endotermas e de exotermas. O grau de cristalinidade foi calculado em comparação com o calor de fusão de um polietileno perfeitamente cristalino, isto é, 290 J/g.

O **Teor de Comonômero (% em peso e % em mol)** foi determinado utilizando-se ^{13}C -RMN. Os espectros ^{13}C -RMN foram registrados no espectrômetro Bruker de 400 MHz a 130°C de amostras dissolvidas em 1, 2, 4-triclorobenzeno/benzeno- d_6 (90/10 peso/peso). A conversão entre % em peso e % em mol pode ser realizada por cálculo.

A **temperatura de amolecimento de Vicat ($^\circ\text{C}$)** foi determinada de acordo com (A) ISO 306.

A **Resistência ao Impacto** é determinada em Queda livre de dardos (Dart-drop) (g/50 %). A Queda livre de dardos é medida usando-se ISO 7765-1, método "A". Um dardo com cabeça hemisférica de 38 mm de diâmetro cai de uma altura de 0,66 m sobre uma amostra de filme grampeada sobre um orifício. Se o corpo de prova se rompe, o peso do dardo é reduzido e se ele não se romper, o peso é aumentado. São testados pelo menos 20 corpos de prova. O peso que resulta em ruptura de 50 % dos corpos de

prova é calculado e este fornece o valor (g) do impacto da queda livre de dardos (DDI). O DDI relativo ($\text{g}/\mu\text{m}$) é então calculado dividindo-se o DDI pela espessura do filme.

Resistência ao rasgamento (determinada como rasgamento de Elmen-
5 **dorf (N):** aplica-se para a medição tanto na direção da máquina como na direção transversal. A resistência ao rasgamento é medida usando-se o método ISO 6383/2. A força necessária para propagar o rasgamento através de uma amostra de filme é medida usando-se um dispositivo de pêndulo. O pêndulo oscila sob gravidade através de um arco, rasgando o corpo de prova da fenda pré-cortada. O corpo de prova é afixado em um lado pelo pêndulo e no outro lado por um grampo estacionário. A resistência ao rasgamento é a força necessária para rasgar o corpo de prova. A resistência ao rasgamento relativa (N/mm) é então calculada dividindo-se a resistência ao rasgamento pela espessura do filme.

15 **O Módulo de tração** (módulo secante, 0,05 – 1,05 %) é medido de acordo com ASTM D 882-A em amostras de filme preparadas como descrito em "**Preparação de Amostra de Filme**" a seguir. A velocidade de testagem é de 5 mm/minuto. A temperatura do teste é de 23° C. A largura do filme era de 25 mm.

20 A **Deformação de Tração na ruptura e a resistência à tração** são medidas de acordo com ISO 527-3 em amostras de filme preparadas como descrito em "**Preparação de Amostra de Filme**" e nas tabelas com espessura de filme como fornecida na tabela 2. A velocidade de testagem é de 500 mm/minuto. A temperatura do teste é de 23° C. A largura do filme era de 25 mm.

25 A **Turbidez** é medida de acordo com ASTM D 1003. A turbidez relativa é calculada dividindo a % de turbidez de uma amostra de filme pela espessura do filme ($\%$ de turbidez/ μm). A amostra de filme era uma amostra de filme insuflada preparada como descrito em "**Preparação de Amostra de**
30 **Filme**".

Exemplos

mLLDPE 1 : um mLLDPE unimodal que tem uma MFR_2 de 1,3 g/10 minutos

e uma densidade de 922 kg/m³.

mLLDPE 2 : a mLLDPE multimodal que tem uma MFR₂ of 1,8 g/10 minutos e uma densidade de 915 kg/m³.

5 znMDPE 1 : a znMDPE multimodal que tem uma MFR₂ of 0,3 g/10 minutos e uma densidade de 946 kg/m³.

znLLDPE 2: a znLLDPE multimodal que tem uma MFR₂ of 0,2 g/10 minutos e uma densidade de 923 kg/m³.

znLLDPE 3 : a znLLDPE multimodal que tem uma MFR₂ of 0,2 g/10 minutos e uma densidade de 931 kg/m³.

10 LDPE 1 : um LDPE a alta pressão que tem uma MFR₂ de 0,75 g/10 minutos, uma densidade de 927 kg/m³, uma T_m de 115° C e uma temperatura de amolecimento de Vicat de 101° C (ISO 306). Este polímero é comercialmente disponível pela Borealis A/S.

Preparação de Polímeros

15 Exemplo 1: Polimerização de mLLDPE 2

Exemplo de Preparação de Catalisador

Complexo: o complexo catalisador usado no exemplo de polimerização foi um bis (n-butil ciclopentadienil) háfnio dibenzila, (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ suportado em sílica e este foi preparado de acordo com o "Exemplo de Preparação de Catalisador 2" da WO 2005/002744. O complexo de partida, dicloreto de bis (n-butil ciclopentadienil) háfnio, foi preparado como descrito no "Exemplo de Preparação de Catalisador 1" da dita WO 2005/002744.

Sistema de catalisador ativado: Foi preparada uma solução de complexo de 0,80 ml de tolueno, 38,2 mg de (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ e 2,80 ml de 30 % em peso de metilalumoxano em tolueno (MAO, fornecido pela Al-bemarle). O tempo de pré-contato foi de 60 minutos. A solução de complexo resultante foi adicionada lentamente sobre 2,0 g de sílica ativada (veículo de sílica comercial, XPO2485A, que tem um tamanho médio de partícula de 20 μm, fornecedor: Grace). O tempo de contato foi de 2 horas a 24° C. O catalisador foi seco sob purga de nitrogênio durante 3 horas a 50° C. O catalisador obtido tinha Al/Hf de 200 mols/mol; Hf - 0,40 % em peso.

Exemplo de Polimerização:

A polimerização foi realizada em um processo piloto de polimerização operado continuamente. Uma etapa de pré-polimerização em um reator de circuito fechado de 50 dm³, a uma temperatura de 60° C e pressão de 6,300 kPa (63 bar) na presença do catalisador, etileno, 1-buteno como um comonômero e propano como diluente em quantidades fornecidas na tabela 1 a seguir, precedeu a polimerização real no reator de circuito fechado de dois estágios no sistema em fase gasosa. O produto da reação obtido pela etapa de pré-polimerização foi alimentado ao reator de circuito fechado real que tem um volume de 500 dm³ e etileno, hidrogênio, 1-buteno como comonômero e propano como diluente foram alimentados em quantidades em que a concentração de etileno na fase líquida do reator de circuito fechado era de 6,5 % em mols. As outras quantidades e proporções das alimentações são fornecidas na tabela 1 a seguir. O reator de circuito fechado foi operado a uma temperatura de 85° C e pressão de 6000 kPa (60 bar). O polímero formado (componente LMW) tinha um índice de fusão MFR₂ de 110 g/10 minutos a 26 kg/hora.

A pasta fluida era retirada do reator intermitentemente utilizando um cano de sedimentação e dirigida a um tanque flash operado a uma temperatura de em torno de 50 ° C e uma pressão de aproximadamente (3 bar).

A partir tanque flash, o pó que contém uma pequena quantidade de hidrocarbonetos residuais, foi transferido para um reator em fase gasosa operado a uma temperatura de 80° C e pressão de 2000 kPa (20 bar). Também foi introduzido no reator em fase gasosa etileno nitrogênio adicional como gás inerte assim como 1-buteno e 1-hexeno como comonômeros em quantidades tais que a concentração de etileno no gás de circulação fosse de 50 % em mols. A proporção de hidrogênio para etileno, a proporção de comonômeros para etileno e a taxa de produção de polímero são fornecidas na tabela 1 a seguir. A taxa de produção era de 28 kg/hora.

A divisão de produção entre o reator de circuito fechado e o reator em fase gasosa foi assim de 50/50 % em peso.

O polímero coletado do reator em fase gasosa foi estabilizado

pela adição ao pó de 1500 ppm de Irganox B215. O polímero estabilizado foi então extrusado e peletizado sob atmosfera de nitrogênio com uma extrusora CIM90P, fabricada por Japan Steel Works. A temperatura de fusão era de 214° C, a circulação de material de 221 kg/hora e a entrada específica de energia (SEI) era de 260 kWh/kg.

Tabela 1: condições de polimerização e as propriedades do produto dos produtos obtidos do exemplo 1

Condições de Polimerização	Unidade	Ex 1 MLLDPE 2
Pré-polimerização		
Temperatura	°C	60
Pressão	bar	63
Alimentação de catalisador	g/h	33
Alimentação de C2	kg/h	1,5
Alimentação de C4	g/h	58
Reator em circuito fechado		
Concentração de C2	% mol	6,5
Proporção de H2/C2	Mols/kmol	0,56
Proporção de C4/C2	mols/kmol	107
Proporção de C6/C2	mols/kmol	-
MFR ₂	g/10 minutos	110
Densidade	kg/m ³	938
Taxa de prod.	kg/h	26
Reator da fase de gás		
Concentração de C2	% mol	50
Proporção de H2/C2	mols/kmol	0,44
Proporção de C4/C2	mols/kmol	15
Proporção de C6/C2 (1-hexeno)	mols/kmol	19
Taxa de produção	kg/h	28
MFR ₂	g/10min.	1,9
Densidade	Kg/m ³	914
Produto final		

Continuação...

Circuito aberto do produto/GPR (reator da fase de gás)	% em peso	50/50
Irganox B215	ppm	1500
Rendimento CIM90P	kg/h	221
Temperatura de fusão na extrusora CIM90P	°C	214
CIM90P SEI (Entrada específica de energia)	kWh/kg	260
Propriedades da pélete		
Densidade do polímero final peletizado	kg/m ³	915
MFR ₂ do polímero final peletizado	g/10 min	1,8

Exemplo 2: mLLPE 1 – Um copolímero de etileno hexeno unimodal foi produzido usando-se um catalisador bis (n-butilciclopentadienil) háfnio dibenzila em um reator de circuito fechado em pasta fluida nas condições de polimerização fornecidas a seguir. Para a preparação do sistema catalisador, ver o exemplo 1 acima.

Condições de polimerização:

Pressão:	4200 kPa (42 bar)
Quantidade de C2 em gás volátil:	5 % em peso
10 C6/C2 em gás volátil:	130 moles/kmol
Temperatura:	86°C
Tempo de residência:	40 a 60 minutos

Depois da coleta do polímero este foi mesclado com aditivos convencionais (estabilizador e auxiliar de processamento de polímero) e extrusado em péletes em uma extrusora de parafuso duplo JSW CIM90P em contra-rotação. O polímero de mLLDPE unimodal obtido (polímero 3) tinha uma densidade de 922 kg/m³ e MFR₂ de 1,3 g/10min.

Exemplos 3-5:

Exemplo 3: znMDPE 1

20 Um polímero znMDPE multimodal foi preparado em um sistema de reator de multiestágio em escala piloto que contém um reator em circuito

5 fechado e um reator em fase gasosa. Uma etapa de pré-polimerização precedeu a etapa de polimerização real. O estágio de pré-polimerização foi realizado em pasta fluida em um reator em circuito fechado com 50 dm³ em torno de 80 °C em uma pressão de aproximadamente 6500 kPa (65 bar) que
10 usa o catalisador para polimerização preparada de acordo com o exemplo 1 da WO 2004/000902 e trietil alumínio como o cocatalisador. A proporção molar de alumínio do cocatalisador para titânio do catalisador era de aproximadamente 20. O etileno foi alimentado em uma proporção de (200 g de C₂)/(1 g/catalisador). Foi usado propano como o diluente e o hidrogênio foi
15 alimentado em uma quantidade para ajustar a MFR₂ do pré-polímero até aproximadamente 10 g/10 minutos. A pasta fluida obtida juntamente com o catalisador pré-polimerizado e o cocatalisador de trietil alumínio foram transferidos para a etapa de polimerização real, isto é, introduzidos em um reator em circuito fechado de 500 dm³, no qual foi também introduzida uma alimentação
20 contínua de propano, etileno e hidrogênio. A proporção de H₂/C₂ na mistura da reação era de 395 mol/kmol. O reator em circuito fechado foi operado a uma temperatura de 95° C e a uma pressão de (60 bar). As condições do processo foram ajustadas como apresentado na tabela 2 para formar o polímero que tem uma MFR₂ de 400 g/10 minutos e uma densidade de aproximadamente 972 kg/m³ a uma taxa de produção de aproximadamente 30 kg/h.

25 A pasta fluida foi então transferida para um reator de leito fluidizado em fase gasosa, ao qual também foram adicionados comonômero adicional de etileno, 1-butenos e hidrogênio, juntamente com nitrogênio como um gás inerte para produzir o componente HMW na presença do componente
30 LMW. A proporção de H₂/C₂ no gás de reciclagem era de 48 mols/kmol e a proporção de C₄/C₂ era de 70 mols/kmol. O reator em fase gasosa foi operado a uma temperatura de 80° C e a uma pressão de 2000 kPa (20 bar). A taxa de produção do polímero era de aproximadamente 75 kg/hora. A distribuição (% em peso) de circuito fechado/fase gasosa era de 43/57. O polímero obtido do reator em fase gasosa tinha MFR₂ de 0,25 g/10 minutos e uma densidade de aproximadamente 945 kg/m³.

O pó do reator foi então estabilizado com aditivos convencionais e peletizado de uma maneira conhecida usando-se uma extrusora de parafuso duplo CIM90P em contra rotação fabricada por Japan Steel Works. As propriedades do produto dos polímeros finais peletizados são fornecidas na tabela 2 a seguir.

Exemplo 4: znLLDPE 2, **Exemplo 5:** znLLDPE 3 foram preparados de acordo com o processo descrito para znMDPE 1, exceto que as condições da reação foram ajustadas de uma maneira conhecida para fornecer polímeros com as propriedades desejadas. As condições de polimerização e as propriedades do polímero são fornecidas na tabela 2 a seguir. No caso de znLLDPE 2, foi adicionado um comonômero, 1-buteno, ao reator em circuito fechado em quantidades como fornecidas na tabela 2 para a produção de copolímero de etileno LMW.

Tabela 2: condições de polimerização e as propriedades do produto dos produtos obtidos do exemplo 3-5

Polímero	Ex. 3 znMDPE 1	Ex. 4 znLLDPE 2	Ex. 5 znLLDPE 1
Concentração de etileno em reator de circuito fechado, % em mol	6,7	6,7	6,8
Proporção de hidrogênio para etileno em reator de circuito fechado, mols/kmol	395	240	350
Proporção molar de 1-buteno para etileno em reator de circuito fechado, mols/kmol	-	570	-

Continuação...

Polímero	Ex. 3 znMDPE 1	Ex. 4 znLLDPE 2	Ex. 5 znLLDPE 1
Taxa de produção de polímero em reator de circuito fechado, kg/hora	30	30	30
MFR ₂ de polímero produzido em reator de circuito fechado, kg/hora, g/10 minutos	400	300	300
Densidade de polímero produzido em reator de circuito fechado, kg/m ³	972	951	972
Concentração de etileno em reator em fase gasosa, % em mol	19	19	22
Proporção de hidrogênio para etileno em reator em fase gasosa, mols/kmol	48	7	8
Proporção molar de 1-buteno para etileno em reator em fase gasosa, mols/kmol	70	460	450

Continuação...

Polímero	Ex. 3 znMDPE 1	Ex. 4 znLLDPE 2	Ex. 5 znLLDPE 1
Taxa de produção de polímero em gpr, kg/h	75	75	75
Divisão, circuito fechado/gpr	43/57	41/59	41/59
MFR ₂ do polímero final peletizado, g/10 minutos	0,3	0,2	0,2
Densidade do polímero final peletizado, kg/m ³	946	923	931

Preparação de Amostra de Filme

Filmes tendo uma estrutura ABC foram coextrusados em uma linha de coextrusão em 3 camadas Windmöler & Hölscher Varex com diâmetro da matriz de 200 mm, a uma proporção de ruptura (BUR) de 1:3, altura da linha de congelamento de 600 mm e espaço da matriz de 1,2 mm. Os ajustes de temperatura nas três extrusoras foram A = 210° C / B = 210° C / C = 210° C e o ajuste de temperatura na matriz da extrusora era de 200° C. Os filmes formados têm espessuras como apresentadas na tabela 3 e a composição de cada um dos filmes também é apresentada na tabela 3.

O esticamento foi realizado usando-se uma máquina de esticamento monodirecional fabricada por Hosokawa Alpine AG em Augsburg/Alemanha. O filme obtido por extrusão do filme insuflado foi puxado na orientação da máquina então esticado entre dois conjuntos de rolos compressores em que o segundo par funciona a uma velocidade mais alta do que o primeiro par resultando na razão de termoformação desejada. O esticamento é realizado com as razões de termoformação apresentadas na tabela 3. Depois de sair da máquina de estiramento o filme é alimentado a um bobinador de filme convencional onde o filme é cortado até a sua largura desejada e enrolado para formar bobinas.

As amostras de filmes ABC usadas para as determinações das propriedades gerais do filme como definidas na descrição foram preparadas como descrito acima e tinham espessuras de filme originais de 150 μm antes do esticamento, razão de termoformação de 1:6, espessura finais do filme de 5 25 μm depois do esticamento e uma distribuição de espessura (%) de 20/60/20 da espessura total do filme.

As propriedades mecânicas do filme em camada resultante estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 3

	Composição	Camada (B)	Camada (C)	Distribuição da espessura da camada (%)	Espessura inicial do filme (μm)	Razão de termo-formação	Espessura final do filme (μm)
1	85% mLLDPE 1 15% LDPE 1	80% znLLDPE 3 20% mLLDPE 1	Mesma que a camada (A)	15/70/15	150	1:6	25
2	20% mLLDPE 2 80% znLLDPE 2	70% znLLDPE 3 20% MDPE 1	100% znLLDPE 2	25/50/25	200	1:5,7	35
3*	80% mLLDPE 1 20% LDPE 1	80% znLLDPE 3 20% mLLDPE 1	Mesma que a camada (A)	20/60/20	42	Não-esticado	42
4*		100% LDPE 1			40	Não-esticado	40

O filme 3* era um filme de referência não esticado e o filme 4* era um exemplo comparativo que representa um filme de LDPE típico da técnica anterior usado para aplicações em embalagens de cargas de até 5 kg

As propriedades mecânicas de cada um dos filmes esticados resultantes foram determinadas e os resultados estão resumidos na Tabela 4:

	Filme 1	Filme 2	Filme 3*	Filme 4*
Espessura (μm)	25	35	42	40
Impacto da Queda livre de dardos (DDI) (g)	90	130	220	120
DDI relativo ($\text{g}/\mu\text{m}$)	3,6	3,7	5,2	3,0
Resistência à Ruptura na MD (N)	2,7	2,9	1,8	4,0
Resistência Relativa à Ruptura na MD (N/mm)	108,0	82,9	42,9	100
Módulo de Tração MD (MPa)	570	545	285	230
Resistência à Tração (MPa)	183	157	43	
Esforço na Ruptura (%)	62	60	410	
Turbidez / espessura ($\%/ \mu\text{m}$)	0,18		0,19	0,25

* exemplos comparativos

- 5 Os resultados demonstram que os filmes da invenção têm uma alta resistência ao impacto por sua espessura assim como uma resistência ao rasgamento na direção da máquina surpreendentemente alta. Esta última é inteiramente inesperada pois é bem conhecido que um problema associado com a orientação uniaxial é que a resistência ao rasgamento na direção
- 10 da máquina é significativamente reduzida.

REIVINDICAÇÕES

1. Filme orientado não-axialmente em multicamada que compreende pelo menos (i) uma camada (A) e (ii) uma camada (B), em que a dita camada (A) compreende um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) que compreende (por exemplo, selecionado entre):
- um LLDPE multimodal produzido utilizando-se um catalisador de Ziegler Natta (znLLDPE) ou
 - um LLDPE produzido utilizando-se um catalisador de sítio único (mLLDPE) ou
 - uma mistura de um mLLDPE e um znLLDPE multimodal, a dita camada (B) compreende um LLDPE multimodal e o dito filme em multicamada está na forma de um filme esticado que esteja orientado não-axialmente na direção da máquina (MD) em uma razão de termoformação de pelo menos 1:3.
2. Filme de acordo com a reivindicação 1 na forma de um filme esticado que é orientado não-axialmente na MD em uma razão de termoformação de 1:3 até 1:10.
3. Filme de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2 tendo uma espessura menor do que 120 μm .
4. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3 que não é laminado.
5. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, que compreende também (iii) uma camada (C).
6. Filme de acordo com a reivindicação 5, em que a dita camada (C) compreende um LLDPE.
7. Filme de acordo com a reivindicação 5 ou reivindicação 6 que compreende camadas na seguinte ordem:
- (i) camada (A),
 - (ii) camada (B) e
 - (iii) camada (C)
8. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, em que a dita camada (C) é idêntica à camada (A).

9. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, em que a camada (A) compreende um mLLDPE, de preferência uma composição mLLDPE unimodal ou uma composição de mLLDPE multimodal.

5 10. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, em que a camada (A) também compreende polietileno de baixa densidade produzido em polimerização a alta pressão (LDPE), de preferência a camada (A) consiste em um mLLDPE e um LDPE.

10 11. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, em que a camada (A) compreende uma composição de znLLDPE multimodal.

12. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que a camada (A) compreende um znLLDPE e um mLLDPE multimodais, de preferência a camada (A) consiste em um znLLDPE e um mLLDPE multimodais.

15 13. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que a camada (B) compreende uma composição de znLLDPE multimodal.

20 14. Filme de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, em que a camada (B) também compreende uma composição de mLLDPE.

15. Processo para a preparação de um filme em multicamada como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, que compreende formar um filme por extrusão, de preferência por coextrusão,

25 uma composição (a) que compreende um znLLDPE multimodal, um mLLDPE ou uma mistura dos mesmos como a camada (A),

uma composição (b) que compreende um LLDPE multimodal como a camada (B) e

opcionalmente, uma composição (c) que compreende um LLDPE como a camada (C)

30 e esticamento do dito filme na direção da máquina em uma razão de termoformação de pelo menos 1:3.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que o dito

estricamento fornece uma razão de termoformação de 1:3 até 1:10.

17. Processo de acordo com a reivindicação 15 ou reivindicação 16, que compreende a extrusão do filme insuflado.

5 18. Processo como definido em qualquer uma das reivindicações 15 a 17, que não inclui uma etapa de laminação.

19. Filme que pode ser obtido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 15 a 18.

20. Uso de filme como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 14 ou 19 em embalagens.

10 21. Artigo que compreende um filme como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 14 ou 19.

22. Artigo como definido na reivindicação 21, que é uma bolsa ou um saco.

RESUMO

Patente de Invenção: "**FILME**".

A presente invenção refere-se a um filme orientado não-axialmente em multicamada que compreende pelo menos (i) uma camada (A) e (ii) uma camada (B), em que a dita camada (A) compreende um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) compreendendo (por exemplo, selecionado entre): - um LLDPE multimodal produzido usando-se um catalisador de Ziegler Natta (znLLDPE) ou - um LLDPE produzido usando-se um catalisador de sítio único (mLLDPE) ou - uma mistura de um a mLLDPE e um znLLDPE multimodal, a dita camada (B) compreende um LLDPE multimodal e o dito filme em multicamada está na forma de um filme esticado que é orientado não-axialmente na direção da máquina (MD) em uma razão de termoformação de pelo menos 1:3.