República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017026858-2 B1

(22) Data do Depósito: 22/06/2016

(45) Data de Concessão: 19/07/2022

(54) Título: PELÍCULA ORIENTADA UNIAXIALMENTE

(51) Int.Cl.: B32B 27/08; B32B 27/32.

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2015 US US 62/187,119.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): FELIPE MARTINEZ BARRENECHE.

(86) Pedido PCT: PCT US2016038603 de 22/06/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/003773 de 05/01/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/12/2017

(57) Resumo: PELÍCULAS DE MULTICAMADAS ORIENTADAS NA DIREÇÃO DA MÁQUINA E ARTIGOS COMPREENDENDO AS MESMAS. A presente invenção proporciona películas orientadas uniaxialmente formadas a partir de tais películas. Em um aspecto, uma película orientada uniaxialmente compreende (a) uma primeira camada compreendendo (i) uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a primeira composição tem uma densidade de 0,935 g/cm3 a 0,965 g/cm3, um índice de fusão (I2) de 0,5 a 6 g/10 minutos e uma MWD de 6,0 ou menos, e (ii) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm3 a 0,912 g/cm3, um índice de fusão (I2) de 0,5 a 6 g/10 minutos e uma MWD de 6,0 ou menos, (b) uma segunda camada compreendendo pelo menos uma poliolefina, e (c) pelo menos uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada compreendendo uma alta densidade polietileno. A película é orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento entre 4:1 e 10:1, e pode exibir um módulo secante de 2% na direção da máquina de 85.000 psi ou mais quando medido de acordo com ASTM D882.

“PELÍCULA ORIENTADA UNIAXIALMENTE”

Campo

[0001] A presente invenção se refere a películas de multicamadas orientadas uniaxialmente e, em particular, a películas de multicamadas orientadas na direção da máquina. Tais películas podem ser particularmente úteis em artigos como embalagens flexíveis.

Introdução

[0002] As películas de polietileno são amplamente utilizadas em embalagens flexíveis, tais como sacos de transporte pesados, bolsas stand-up, bolsas de detergente, sachês, etc. Dependendo da aplicação, uma variedade de propriedades pode ser necessária em termos de integridade e/ou atratividade. Tais propriedades podem incluir: (1) excelentes propriedades ópticas, como alto brilho, alta clareza e baixa névoa; (2) resistência suficiente à violação, tais como alta resistência à tração, alta perfuração, rigidez e resistência ao impacto; e/ou (3) boas propriedades de vedação, como baixa temperatura de iniciação de vedação, ampla janela de vedação, alta resistência à vedação e alta aderência a quente.

[0003] As películas de polietileno sopradas ou fundidas foram amplamente utilizadas em embalagens flexíveis, seja como embalagens autônomas ou película de laminação. Com as tendências do mercado em direção à sustentabilidade, as embalagens flexíveis continuam a ser avaliadas. As películas de polietileno utilizadas em aplicações de embalagens foram medidas com base em diferentes métodos por conversores de películas e outros em busca de soluções mais finas, mais tenazes, mais rígidas e de menor custo para suas necessidades e as necessidades de seus clientes. Por exemplo, resinas lineares de polietileno de baixa densidade muito tenazes com índices de fusão fracionados e resinas rígidas de polietileno de alta densidade foram utilizadas em combinações ou combinações de coextrusão para produzir películas que buscam equilibrar rigidez e tenacidade. Da mesma forma, os processos de película soprada e de película fundida foram otimizados para fornecer películas que buscam equilibrar propriedades ópticas com calibre de película e tenacidade. No entanto, existem limites de quão finas as películas podem ser, sem sacrificar a tenacidade, a resistência ao rasgo e/ou a rigidez necessária para processos de conversão, operações de ensacamento e/ou desempenho funcional de uso final.

[0004] Descobriu-se que as películas orientadas biaxialmente (por exemplo, películas de

polipropileno orientadas biaxialmente e películas de polietileno orientadas biaxialmente) e películas de polipropileno fundido fornecem boa rigidez e tenacidade, enquanto a diminuem o calibre em alguns casos.

[0005] As películas orientadas na direção da máquina (MDO) são outra abordagem para fornecer rigidez e propriedades ópticas às películas. No entanto, quando orientadas significativamente na direção da máquina (por exemplo, em razões de estiramento de 6:1 a 10:1), tais películas podem ficar fracas na resistência ao rasgo na direção da máquina devido à orientação unidirecional. À medida que as películas são esticadas em altas razões na direção da máquina, espera-se que provavelmente as películas exibam mais fibrilação na direção da máquina e/ou quedas significativas na resistência ao rasgo na direção da máquina.

[0006] O documento EP2,875,948 B1 refere-se a filmes orientados na direção da máquina, em particular alta resistência ao rasgo na direção da máquina, que compreendem um polietileno linear multimodal de baixa densidade que foi formado em um filme e esticado uniaxialmente na direção da máquina (filmes MDO). Em particular, a invenção refere-se à formação de películas de MDO de camada única ou multicamada usando um LLDPE multimodal particular que surpreendentemente fornece alta resistência ao rasgo em certas espessuras de película de pós-estiramento. A invenção também fornece um processo para formar essas películas orientadas na direção da máquina e artigos embalados usando as películas.

[0007] O documento EP1,941,999 B1 refere-se a um filme fino que pode ser formado em sacos ou sacas para embalagem. Em particular, a invenção refere-se a um filme multicamada que é orientado uniaxialmente na direção da máquina (MD), e especialmente a um filme multicamada laminado que é orientado uniaxialmente em MD. A invenção refere-se ainda a um laminado de filme para a preparação de um filme multicamada laminado que é orientado uniaxialmente no MD, bem como a um método de preparação do referido filme multicamada orientado uniaxialmente no MD, particularmente filme laminado.

[0008] O documento US2011/252745 A1 refere-se a Esta invenção refere-se a filmes multicamadas à base de polímero de etileno com rigidez e clareza aprimoradas. Esta

invenção também se refere a um processo para fazer tais filmes multicamadas e a bolsas para conter materiais fluidos feitos de tais filmes multicamadas. Em um aspecto, a presente invenção refere-se ao empacotamento de materiais fluidos, como leite em bolsas, usando, por exemplo, um aparelho vertical de forma, enchimento e vedação ("VFFS").

[0009] Por conseguinte, seria desejável ter novas películas orientadas para a direção da máquina que proporcionassem baixa calibração significativa ao mesmo tempo que proporcionam propriedades mecânicas desejáveis.

Sumário

[00010] A presente invenção proporciona películas orientadas uniaxialmente, compreendendo uma pluralidade de camadas com combinações de poliolefinas que, em alguns aspectos, podem ser processadas (por exemplo, orientadas) de forma mais eficaz e proporcionam propriedades mecânicas desejáveis. Por exemplo, em alguns aspectos, as películas da presente invenção exibem queda limitada na resistência ao rasgo após a orientação na direção da máquina. Como outro exemplo, em alguns aspectos, as películas da presente invenção podem exibir valores elevados de módulo de secagem de 2%, mantendo a resistência ao rasgo desejável na direção da máquina.

[00011] Em um aspecto, a presente invenção proporciona uma película orientada uniaxialmente que compreende (a) uma primeira camada compreendendo (i) uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a primeira composição possui uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos, e (ii) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos; (b) uma segunda camada compreendendo pelo menos uma poliolefina; e (c) pelo menos uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada compreendendo um polietileno de alta densidade, em que a película é orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento entre 4:1 e 10:1 e em que a película exibe um módulo secante de 2% na direção da máquina de 586,05 MPa (85.000 psi) ou mais, quando medido de acordo com ASTM D882.

[00012] Em uma outro aspecto, a presente invenção proporciona uma película

orientada uniaxialmente que compreende (a) uma primeira camada que compreende (i) uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a primeira composição possui uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos, e (ii) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos; (b) uma segunda camada compreendendo pelo menos uma poliolefina; e (c) pelo menos uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada compreendendo um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, em que a película é orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento entre 4:1 e 10:1, e em que a película exibe um módulo secante de 2% na direção da máquina de 586,05 MPa (85.000 psi) ou mais quando medido de acordo com ASTM D882.

[00013] As modalidades da presente invenção também proporcionam artigos (por exemplo, embalagens flexíveis, bolsas, bolsas stand-up, etc.) formados a partir das películas aqui descritas. As modalidades da presente invenção também proporcionam laminados compreendendo uma ou mais das películas aqui divulgadas.

[00014] Estas e outras modalidades são descritas em mais detalhes na Descrição Detalhada.

Breve Descrição dos Desenhos

[00015] A Figura 1 é um gráfico que mostra os resultados dos testes de rasgo Elmendorf nos Exemplos.

[00016] A Figura 2 é outro gráfico que mostra os resultados dos testes de rasgo Elmendorf nos Exemplos.

[00017] A Figura 3 é um gráfico que mostra os resultados dos testes de módulo secante de 2% nos Exemplos. A Figura 4 é um gráfico que mostra a relação entre rasgo Elmendorf e módulo secante de 2% dos testes nos Exemplos.

[00018] A Figura 5 é outro gráfico que mostra a relação entre rasgo Elmendorf e módulo secante de 2% dos testes nos Exemplos.

[00019] A Figura 6 é um gráfico que mostra a razão entre valores de rasgo Elmendorf normalizados e os valores de módulo secante de 2% dos testes nos Exemplos.

Descrição Detalhada

[00020] Salvo indicação em contrário aqui, as percentagens são percentagens em peso (% em peso) e as temperaturas estão em °C.

[00021] O termo "composição," como aqui utilizado, inclui material(ais) que compreende(m) a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição.

[00022] O termo "compreendendo" e derivados dos mesmos, não se destina a excluir a presença de qualquer componente, etapa ou processo adicional, sendo ou não a mesma aqui divulgada. Para evitar qualquer dúvida, todas as composições aqui reivindicadas por meio do uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer aditivo adicional, adjuvante ou o composto, sendo polimérico ou de outra forma, salvo indicação em contrário. Em contrapartida, o termo "consistindo essencialmente em" exclui do escopo de qualquer recitação sucessiva qualquer outro componente, etapa ou procedimento, exceto aqueles que não são essenciais para a operacionalidade. O termo "consistindo em" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente delineado ou listado.

[00023] O termo "polímero", tal como aqui utilizado, se refere a um composto polimérico preparado por polimerização de monômeros, seja do mesmo tipo ou de um tipo diferente. O termo genérico polímero abrange, assim, o termo homopolímero (empregado para se referir a polímeros preparados de apenas um tipo de monômero, com o entendimento de que quantidades de traços de impurezas podem ser incorporadas na estrutura do polímero) e o termo interpolímero como definido a seguir. Quantidades vestigiais de impurezas podem ser incorporadas para dentro e/ou no interior do polímero.

[00024] O termo "interpolímero", tal como aqui utilizado, se refere a um polímero preparado por polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui, assim, copolímeros (empregados para se referir a polímeros preparados de dois tipos diferentes de monômeros) e polímeros preparados de mais de dois tipos diferentes de monômeros. O termo "polímero", tal como aqui utilizado, se refere a um composto polimérico preparado por polimerização de monômeros, seja do mesmo tipo

ou de um tipo diferente. O termo genérico polímero abrange, assim, o termo "homopolímero", geralmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero, assim como "copolímero", que se refere a polímeros preparados a partir de dois ou mais monômeros diferentes.

[00025] "Polietileno" ou "polímero à base de etileno" significa polímeros que compreendem mais que 50% em peso de unidades que foram derivadas a partir de monômero de etileno. Isto inclui homopolímeros ou copolímeros de polietileno (significando unidades derivadas de dois ou mais comonômeros). As formas mais comuns de polietileno conhecidas na técnica incluem polietileno de baixa densidade (LDPE); polietileno linear de baixa densidade (LLDPE); polietileno de baixa densidade ultra (ULDPE); polietileno de muito baixa densidade (VLDPE); polietileno linear de baixa densidade catalisado por sítio único, incluindo ambas as resinas de baixa densidade lineares e substancialmente lineares (m-LLDPE); polietileno de média densidade (MDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE). Estes materiais de polietileno são geralmente conhecidos na técnica; no entanto, as descrições seguintes podem ser úteis na compreensão das diferenças entre algumas destas diferentes resinas de polietileno.

[00026] O termo "LDPE" também pode ser referido como "polímero de etileno de alta pressão" ou "polietileno altamente ramificado" e é definido para significar que o polímero é parcialmente ou inteiramente homopolimerizado ou copolimerizado em reatores de autoclave ou tubulares a pressões superiores a 14.500 psi (100 MPa) com o uso de iniciadores de radical livre, tais como peróxidos (ver por exemplo US 4.599.392, que é aqui incorporada por referência). Resinas de LDPE têm tipicamente uma densidade na faixa de 0,916-0,940 g/cm^3.

[00027] O termo "LLDPE" inclui tanto resina feita utilizando os sistemas de catalisador de Ziegler-Natta tradicionais, como também catalisadores de sítio único, incluindo, mas não limitado a, catalisadores de bis-metaloceno (às vezes referidos como "m-LLDPE") e catalisadores de geometria restrita, e inclui copolímeros ou homopolímeros de polietileno lineares, substancialmente lineares ou heterogêneos. Os LLDPEs contêm menos ramificação de cadeia longa do que os LDPEs e incluem os polímeros de etileno substancialmente lineares que são definidos mais detalhadamente na Patente US 5.272.236,

Patente US 5.278.272, Patente US 5.582.923 e Patente US 5.733.155; as composições de polímero de etileno lineares homogeneamente ramificadas, tais como aqueles na Patente US 3.645.992; os polímeros de etileno heterogeneamente ramificados, tais como os preparados de acordo com o processo divulgado na Patente US 4.076.698; e/ou misturas dos mesmos (tais como os divulgados em US 3.914.342 ou US 5.854.045). Os LLDPEs podem ser feitos por meio de fase gasosa, fase em solução ou fase de polimerização em pasta ou em qualquer combinação dos mesmos, utilizando qualquer tipo de reator ou configuração de reator conhecido na técnica, com reatores de fase gasosa e em pasta sendo os mais preferidos.

[00028] O termo "MDPE" se refere a polietilenos com densidades de 0,926 a 0,940 g/cm^3. O "MDPE" é tipicamente feito utilizando catalisadores de cromo ou Ziegler-Natta ou utilizando catalisadores de sítio único, incluindo, mas não limitado a, catalisadores de bis-metaloceno e catalisadores de geometria restrita, e tipicamente têm uma distribuição de peso molecular ("MWD") superior a 2,5.

[00029] O termo "HDPE" se refere a polietilenos com densidades superiores a cerca de 0,935 g/cm^3, que são geralmente preparados com catalisadores de Ziegler-Natta, catalisadores de cromo ou catalisadores de sítio único, incluindo, mas não limitado a catalisadores de bis-metaloceno e catalisadores de geometria restrita.

[00030] O termo "ULDPE" se refere a polietilenos com densidades de 0,880 a 0,912 g/cm^3, que são geralmente preparados com catalisadores de Ziegler-Natta, catalisadores de cromo ou catalisadores de sítio único, incluindo, mas não se limitando a, catalisadores de bis-metaloceno e geometria restrita catalisadores.

[00031] "Multimodal" significa composições de resina que podem ser caracterizadas por terem pelo menos dois picos distintos num cromatograma GPC que mostra a distribuição do peso molecular. Multimodal inclui resinas com dois picos e resinas com mais de dois picos. As resinas multimodais geralmente têm uma MWD (como aqui definido) superior a 6,0. Relacionados com isso, as resinas multimodais também geralmente têm valores de I_{10}/I_2 superiores a 10. Em contraste, o termo "unimodal" se refere a composições de resina que podem ser caracterizadas por ter um pico num cromatograma de GPC que mostra a distribuição do peso molecular. As resinas unimodais

geralmente têm uma MWD de 6,0 ou menos e valores de I_{10}/I_2 de 12 ou menos.

[00032] Certos polímeros são caracterizados como sendo preparados na presença de um "catalisador de sítio único" ou como sendo "catalisados por um sítio único. Três famílias importantes de catalisadores de sítio único de alta eficiência (SSC) foram comercialmente utilizadas para a preparação de copolímeros de polietileno. Estes são o catalisador de metaloceno de sítio único de bis-ciclopentadienil (também conhecido como catalisador de Kaminsky), um catalisador de sítio único de mono-ciclopentadienil de geometria restrita em meio sanduíche (conhecido como um catalisador de geometria restrita, CGC, sob a marca registrada da INSITE™ technology por The Dow Chemical Company) e catalisadores de pós-metaloceno. Deve entender-se que os polímeros caracterizados como sendo preparados na presença de um catalisador de sítio único ou como catalisados por sítio único foram preparados na presença de um ou mais desses catalisadores.

[00033] Salvo indicação em contrário aqui, os seguintes métodos analíticos são utilizados nos aspectos descritos da presente invenção:

[00034] "Densidade" é determinada de acordo com ASTM D792.

[00035] O "Índice de fusão": Índices de fusão I_2 (ou I2) e I_{10} (ou I10) foram medidos de acordo com ASTM D-1238 a 190°C e a 2,16 kg e 10 kg de carga, respectivamente. Seus valores são apresentados em g/10 min. A "taxa de fluxo de fusão" é utilizada para resinas à base de polipropileno, e determinada de acordo com ASTM D1238 (230°C a 2,16 kg).

[00036] O "ponto de fusão máximo" é determinado por um Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC) onde a película está condicionada em 230°C por 3 minutos antes do resfriamento a uma taxa de 10°C por minuto a uma temperatura de -40°C. Após a película ser mantida a -40°C durante 3 minutos, a película é aquecida a 200°C a uma taxa de 10°C por minuto.

[00037] O "ponto de amolecimento VICAT" é medido de acordo com ASTM D 1525

[00038] A "Percentagem de cristalinidade em peso" é calculada de acordo com a Equação 1:

$$\text{Cristalinidade (\% em peso)} = \Delta H / \Delta H_o \times 100\%, \qquad \text{(Eq . 1)}$$

onde o calor de fusão (ΔH) é dividido pelo calor de fusão para o cristal de polímero perfeito (ΔH_o) e depois multiplicado por 100%. Para a cristalinidade de etileno, o calor de fusão para um cristal perfeito é de 290 J/g. Por exemplo, um copolímero de etileno-octeno que, após a fusão da sua cristalinidade de polietileno, é medido para ter um calor de fusão de 29 J/g; a cristalinidade correspondente é de 10% em peso. Para a cristalinidade do propileno, o calor de fusão para um cristal perfeito é de 165 J/g. Por exemplo, um copolímero de propileno e etileno que, após a fusão da sua cristalinidade de propileno, é medido para ter um calor de fusão de 20 J/g; a cristalinidade correspondente é 12,1% em peso. O "calor de fusão" é obtido usando um termograma DSC obtido pelo modelo Q1000 DSC da TA Instruments, Inc. (New Castle, Del.). As amostras de polímero são pressionadas em uma película fina a uma temperatura inicial de 190°C (designada como "temperatura inicial"). Cerca de 5 a 8 mg de amostra são pesados e colocados na panela DSC. A tampa é cravada na panela para assegurar uma atmosfera fechada. A panela DSC é colocada na célula DSC e depois aquecida a uma velocidade de cerca de 100°C/minuto a uma temperatura (T_o) de cerca de 60°C acima da temperatura de fusão da amostra. A amostra é mantida a esta temperatura durante cerca de 3 minutos. Em seguida, a amostra é resfriada a uma velocidade de 10°C/minuto até -40°C., e mantida isotermicamente a essa temperatura durante 3 minutos. A amostra é então aquecida a uma velocidade de 10°C/minuto até a fusão completa. As curvas de entalpia resultantes desta experiência são analisadas quanto à temperatura máxima do ponto de fusão, ao início e às temperaturas de cristalização do pico, ao calor de fusão e ao calor de cristalização, e a qualquer outra análise DSC de interesse.

[00039] O termo distribuição de peso molecular ou "MWD" é definido como a razão do peso molecular médio ponderal em relação ao peso molecular médio numérico (M_w/M_n). M_w e M_n são determinados de acordo com métodos conhecidos na técnica utilizando a cromatografia de permeação em gel convencional (GPC).

[00040] O módulo secante de 2% é medido de acordo com ASTM D882.

[00041] A resistência ao rasgo Elmendorf é medida de acordo com ASTM D1922.

[00042] Propriedades adicionais e métodos de teste são descritos aqui.

[00043] Em um aspecto, a presente invenção proporciona uma película orientada uniaxialmente que compreende (a) uma primeira camada compreendendo (i) uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a primeira composição possui uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos e uma MWD de 6,0 ou menos, e (ii) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos; (b) uma segunda camada compreendendo pelo menos uma poliolefina; e (c) pelo menos uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada compreendendo um polietileno de alta densidade, em que a película é orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento entre 4:1 e 10:1 e em que a película exibe um módulo secante de 2% na direção da máquina de 586,05 MPa (85.000) psi ou mais, quando medido de acordo com ASTM D882. Em algumas modalidades, a película pode ser orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento de 5:1 a 9:1. Em algumas modalidades, a primeira composição compreende ainda um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de Ziegler-Natta.

[00044] Em um outro aspecto, a presente invenção proporciona uma película orientada uniaxialmente que compreende (a) uma primeira camada que compreende (i) uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a primeira composição possui uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos, e (ii) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos; (b) uma segunda camada compreendendo pelo menos uma poliolefina; e (c) pelo menos uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada compreendendo um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, em que a película é orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento entre 4:1 e 10:1, e em que a película exibe um módulo secante de 2% na direção da máquina de 586,05 MPa (85.000 psi) ou mais quando

medido de acordo com ASTM D882. Em algumas modalidades, a película pode ser orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento de 5:1 a 9:1. Em algumas modalidades, a primeira composição compreende ainda um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de Ziegler-Natta. A pelo menos uma camada interna compreende 100% em peso do polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta em algumas modalidades. Em outras modalidades, a pelo menos uma camada interna compreende ainda um polietileno linear de baixa densidade com uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 4 g/10 minutos em algumas modalidades. Em algumas modalidades, a pelo menos uma camada interna compreende ainda uma segunda composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a segunda composição tem uma densidade de 0,935 g /cm^3 a 0,965 g/cm^3 e índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos. Em algumas dessas modalidades, a pelo menos uma camada interna compreende mais que 50% em peso do polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta e menos de 50% em peso da segunda composição. Em algumas modalidades, a segunda composição compreende ainda um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de Ziegler-Natta.

[00045] Em algumas modalidades, a primeira camada nas películas orientadas uniaxialmente compreende mais que 50% em peso da primeira composição e menos que 50% em peso do polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta. O polietileno de baixa densidade na primeira camada, em algumas modalidades, tem um ponto de fusão máximo de 100°C ou mais. Em algumas modalidades, o polietileno de ultrabaixa densidade na primeira camada tem um ponto de amolecimento VICAT de 100°C ou menos.

[00046] A segunda camada, em várias modalidades, pode compreender pelo menos uma poliolefina. Conforme exposto em mais detalhes abaixo, a pelo menos uma poliolefina na segunda camada pode compreender uma variedade de poliolefinas ou combinações de poliolefinas em várias modalidades.

[00047] Com relação à pelo menos uma camada interna, em algumas modalidades, o polietileno de alta densidade é um polietileno de alta densidade catalisado por Ziegler-

Natta. Em outras modalidades, o polietileno de alta densidade na pelo menos uma camada interna é preparado na presença de um catalisador de sítio único. Em algumas modalidades, o polietileno de alta densidade na pelo menos uma camada interna é unimodal. Em algumas modalidades, a pelo menos uma camada interna compreende ainda um polietileno linear de baixa densidade com uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos.

[00048] Em alguns aspectos, a primeiras e/ou segunda camadas das películas orientadas uniaxialmente podem ser camadas externas. Em algumas modalidades, as películas orientadas uniaxialmente da presente invenção têm uma espessura de 100 mícrons ou menos. Em algumas modalidades, películas orientadas uniaxialmente da presente invenção têm uma espessura de 10 mícrons ou mais. As películas orientadas uniaxialmente da presente invenção podem compreender mais de 3 camadas em algumas modalidades. Por exemplo, em algumas modalidades, as películas orientadas uniaxialmente da presente invenção podem compreender até nove camadas.

[00049] As películas orientadas uniaxialmente da presente invenção, em algumas modalidades, podem exibir uma ou mais propriedades físicas que podem ser desejáveis. Em algumas modalidades, as películas orientadas uniaxialmente da presente invenção exibem uma resistência ao rasgo Elmendorf normalizada na direção da máquina de 150 a 450 gramas/mil quando medida de acordo com ASTM D1922. As películas da presente invenção, em algumas modalidades, exibem um módulo secante de 2% na direção da máquina de 1034,21 MPa (150.000 psi) ou mais quando medido de acordo com ASTM D882. Em algumas modalidades, o módulo secante de 2% pode ser de 1378,95 MPa (200.000 psi) ou mais. As películas orientadas uniaxialmente da presente invenção, em algumas modalidades, podem ser substancialmente planas.

[00050] As modalidades da presente invenção também proporcionam artigos formados de qualquer uma das películas orientadas uniaxialmente descritas aqui. Exemplos de tais artigos podem incluir embalagens flexíveis, bolsas, bolsas stand-up, embalagens ou bolsas pré-fabricadas.

[00051] Algumas modalidades da presente invenção compreendem laminados formados a partir de quaisquer películas orientadas uniaxialmente aqui descritas. Em

algumas modalidades, duas ou mais películas orientadas uniaxialmente como aqui descritas são vedadas uma à outra para formar o laminado. Em outras modalidades, um laminado pode ser formado a partir de uma única película soprada. Em tais modalidades, a superfície interna da película soprada pode colapsar e vedar sobre si mesma para formar um laminado com uma espessura aproximadamente duas vezes a espessura da película soprada antes da formação do laminado. Em algumas modalidades, os laminados orientados para a direção da máquina da presente invenção podem ter uma espessura de 20 a 100 mícrons, de 40 a 100 mícrons, ou de 20 a 50 mícrons.

Primeira camada

[00052] Ao descrever uma primeira camada de uma película orientada uniaxialmente da presente invenção, deve entender-se que o termo "primeiro" é usado para identificar a camada dentro do contexto das outras camadas na película. No entanto, em algumas modalidades, a primeira camada é uma camada externa da película.

[00053] Em algumas modalidades, uma primeira camada da película orientada uniaxialmente compreende (i) uma primeira composição que compreende um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a primeira composição possui uma densidade superior a 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos e uma MWD de 6,0 ou menos, e (ii) um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos.

[00054] Em algumas modalidades, o polímero à base de etileno compreende um polietileno de alta densidade catalisado por sítio único. Em algumas modalidades, em adição ao polímero à base de etileno catalisado por sítio único, a composição compreende ainda um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de Ziegler-Natta.

[00055] A primeira composição tem uma densidade de 0,935 g /cm^3 a 0,965 g/cm^3. Todos os valores as subfaixas individuais de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3 estão incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, a densidade da primeira composição pode ser de um limite inferior de 0,935, 0,940, 0,945 ou 0,950 g/cm^3 a um limite superior de 0,945, 0,950, 0,955, 0,960 ou 0,965 g/cm^3. Em algumas modalidades, a primeira composição tem uma

densidade de0,935 a 0,965 g/cm^3, preferivelmente de 0,945 a 0,962 g/cm^3, mais preferivelmente 0,950 a 0,960 g/cm^3.

[00056] Em algumas modalidades, a primeira composição possui um índice de fusão (I_2) de até 4,0 g/10 minutos. Todos os valores e as subfaixas individuais de até 6,0 g/10 minutos estão incluídos aqui e divulgados aqui. Por exemplo, a primeira composição pode ter um índice de fusão de um limite máximo de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5 ou 6,0 g/10 minutos. Em um aspecto particular da invenção, a primeira composição tem um I_2 com um limite inferior de 0,5 g/10 minutos. Todos os valores e as subfaixas individuais de 0,5 g/10 a 6,0 g/10 minutos estão incluídos aqui e divulgados aqui.

[00057] Em algumas modalidades, a primeira composição é unimodal. Em algumas modalidades, a primeira composição tem uma MWD de 6,0 ou menos, de preferência 5,5 ou menos.

[00058] Exemplos de primeiras composições compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único que podem ser utilizados na primeira camada incluem os comercialmente disponíveis na The Dow Chemical Company sob o nome ELITE™ incluindo, por exemplo, ELITE™ 5960 e ELITE™ 5940.

[00059] Conforme observado acima, em modalidades em que a primeira camada compreende uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único como descrito acima, a primeira camada pode ainda compreender um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta. O ULDPE catalisado por Ziegler-Natta tem uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3. Todos os valores e as subfaixas individuais de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 estão incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, a densidade do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta pode ser de um limite inferior de 0,880, 0,885, 0,890 ou 0,895 g/cm^3 a um limite superior de 0,900, 0,905, 0,910 ou 0,912 g/cm^3. Em algumas modalidades, o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta tem uma densidade de 0,890 a 0,912 g/cm^3, preferivelmente 0,890 a 0,908 g/cm^3, mais preferivelmente 0,9 a 0,905 g/cm^3.

[00060] Em algumas modalidades, o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta tem um índice de fusão (I_2) de até 6,0 g/10 minutos. Todos os valores e as subfaixas individuais de até 6,0 g/10 minutos estão incluídos aqui e divulgados aqui. Por exemplo, o ULDPE

catalisado por Ziegler-Natta pode ter um índice de fusão para um limite superior de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5 ou 6,0 g/10 minutos. Em um aspecto particular da invenção, o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta tem um I_2 com um limite inferior de 0,5 g/10 minutos. Todos os valores e as subfaixas individuais de 0,5 g/10 a 6,0 g/10 minutos estão incluídos aqui e divulgados aqui.

[00061] Em algumas modalidades, o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta é unimodal. Em algumas modalidades, o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta tem uma MWD de 6,0 ou menos, de preferência 5,5 ou menos.

[00062] Exemplos de ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta que podem ser usados na primeira camada incluem os comercialmente disponíveis na The Dow Chemical Company sob os nomes ATTANE™ e FLEXOMER™ (um VLDPE) incluindo, por exemplo, ATTANE™ 4203, ATTANE™ 4201, ATTANE™ NG 4701, ATTANE™ SL 4101, FLEXOMER™ ETS-9064, FLEXOMER™ ETS-9066 e FLEXOMER™ DFDA 1137.

[00063] Em algumas modalidades em que a primeira camada compreende uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único como descrito acima e um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta, a primeira camada pode compreender mais que 50% em peso da primeira composição e menos que 50% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta, de preferência mais que 60% em peso da primeira composição e menos que 40% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta ou mais que 65% por peso da primeira composição e menos que 35% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta.

[00064] Em modalidades da presente invenção que incorporam um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta na primeira camada, o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta preferencialmente tem uma diferença entre o seu ponto de amolecimento de VICAT e o seu ponto de fusão de pico de pelo menos 30°C, de preferência pelo menos 40°C. Isso fornece uma janela de orientação muito ampla para a orientação que se acredita fornecer um relaxamento significativo do estresse e recozimento após a orientação para maior tenacidade, resistência ao rasgo e/ou óptica. Em algumas modalidades, o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta preferencialmente tem um ponto de fusão máximo de 110°C

ou mais e/ou um ponto de amolecimento de VICAT de 90°C ou menos.

Segunda camada

[00065] Ao descrever uma segunda camada de uma película orientada uniaxialmente da presente invenção, deve entender-se que o termo "segundo" é usado para identificar a camada dentro do contexto das outras camadas na película. Em algumas modalidades, a segunda camada é uma camada externa da película. Em outras modalidades, a segunda camada é uma camada interna, sendo pelo menos uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada. Por exemplo, em algumas modalidades, tais como uma película soprada, a película pode ser soprada com a segunda camada sendo uma camada superficial interna, mas depois pode colapsar sobre si mesma de tal modo que uma película soprada estruturada A/B/C se torne uma película estruturada A/B/C/C/B/A com A sendo a primeira camada, sendo C a segunda camada e B sendo a camada interna.

[00066] Em algumas modalidades, uma segunda camada da película orientada uniaxialmente compreende uma poliolefina. Uma variedade de poliolefinas e combinações de poliolefinas podem ser incorporadas na segunda camada em várias modalidades.

[00067] Em algumas modalidades, a segunda camada pode ter a mesma composição que a primeira camada. Assim, em algumas dessas modalidades, quando a primeira camada compreende (i) uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único como descrito acima, e (ii) um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta possuindo um densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, a segunda camada compreende duas poliolefinas: (i) uma segunda composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a segunda composição tem uma densidade de 0,935/cm^3 a 0,965 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e (ii) um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos. A segunda composição pode incluir qualquer uma das primeiras composições descritas acima em conexão com a primeira camada. Da mesma forma, o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta pode incluir qualquer um dos ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta que são descritos acima em conexão com a primeira camada. As quantidades relativas da segunda

composição e do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta podem igualmente ser iguais às quantidades relativas descritas acima em conexão com a primeira camada.

[00068] Em algumas modalidades, a pelo menos uma poliolefina na segunda camada compreende um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6,0 g/10 minutos e um LLDPE catalisado por metaloceno com uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6,0 g/10 minutos. O ULDPE catalisado por Ziegler-Natta pode incluir qualquer um dos ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta que são descritos acima em conexão com a primeira camada. Da mesma forma, o LLDPE catalisado por metaloceno pode incluir qualquer um dos LLDPEs catalisados por metaloceno que são descritos acima em conexão com a primeira camada. Em algumas modalidades, em que a segunda camada compreende um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e um LLDPE catalisado por metaloceno, a segunda camada pode compreender mais que 45% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e menos que 55% em peso do LLDPE catalisado por metaloceno, de preferência superior a 60% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e inferior a 40% em peso do LLDPE catalisado por metaloceno ou superior a 65% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e inferior a 35% em peso do LLDPE catalisado por metaloceno.

[00069] A pelo menos uma poliolefina na segunda camada, em algumas modalidades compreende um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6,0 g/10 minutos e um plastômero de poliolefina. Em algumas dessas modalidades, o plastômero de poliolefina tem uma densidade de 0,865 a 0,908 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5-6 g/10 minutos, e o plastômero de poliolefina compreende um plastômero de polietileno, um plastômero de polipropileno ou combinações dos mesmos. O ULDPE catalisado por Ziegler-Natta pode incluir qualquer um dos ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta que são descritos acima em conexão com a primeira camada. Do mesmo modo, o plastômero de poliolefina pode incluir qualquer um dos plastômeros de poliolefina que são descritos acima em conexão com a primeira camada. Em algumas modalidades, em que a segunda camada compreende um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e um plastômero de poliolefina, a segunda

camada pode compreender mais que 50% em peso do plastômero de poliolefina e menos que 50% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta, de preferência superior a 55% em peso do plastômero de poliolefina e inferior a 45% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta ou superior a 35% em peso do plastômero de poliolefina e inferior a 65% em peso do catalisador Ziegler-Natta ULDPE.

[00070] A pelo menos uma poliolefina na segunda camada, em algumas modalidades, compreende um LLDPE catalisado por metaloceno com uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos e um plastômero de poliolefina. Em algumas dessas modalidades, o plastômero de poliolefina tem uma densidade de 0,865 a 0,908 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5-6 g/10 minutos, e o plastômero de poliolefina compreende um plastômero de polietileno, um plastômero de polipropileno ou combinações dos mesmos. O LLDPE catalisado por metaloceno pode incluir qualquer um dos LLDPEs catalisados por metaloceno que são descritos acima em conexão com a primeira camada. Do mesmo modo, o plastômero de poliolefina pode incluir qualquer um dos plastômeros de poliolefina que são descritos acima em conexão com a primeira camada. Em algumas modalidades, em que a segunda camada compreende um LLDPE catalisado por metaloceno e um plastômero de poliolefina, a segunda camada pode compreender mais que 45% em peso do LLDPE catalisado por metaloceno e menos que 55% em peso do plastômero de poliolefina, de preferência mais que 40 % em peso do LLDPE catalisado com metaloceno e menos que 60% em peso do plastômero de poliolefina ou mais que 35% em peso do LLDPE catalisado por metaloceno e menos que 65% em peso do plastômero de poliolefina.

[00071] Em algumas modalidades, a pelo menos uma poliolefina na segunda camada compreende 100% em peso de ULDPE catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6,0 g/10 minutos. O ULDPE catalisado por Ziegler-Natta pode incluir qualquer um dos ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta que são descritos acima em conexão com a primeira camada.

[00072] A pelo menos uma poliolefina na segunda camada, em algumas modalidades, compreende 100% em peso de um LLDPE catalisado por metaloceno com uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6,0 g/10

minutos. O LLDPE catalisado por metaloceno pode incluir qualquer um dos LLDPEs catalisados por metaloceno que são descritos acima em conexão com a primeira camada.

[00073] Em algumas modalidades, a pelo menos uma poliolefina na segunda camada compreende 100% em peso de um plastômero de poliolefina com uma densidade de 0865g /cm^3 a 0,908 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos. Em algumas dessas modalidades, o plastômero de poliolefina compreende um plastômero de polietileno, um plastômero de polipropileno ou combinações dos mesmos. O plastômero de poliolefina pode incluir qualquer um dos plastômeros de poliolefina que são descritos acima em conexão com a primeira camada.

Camada Interna

[00074] As películas orientadas uniaxialmente da presente invenção compreendem, cada uma, pelo menos uma camada interna. O termo "interno" é usado para indicar que a camada interna está entre a primeira camada e a segunda camada. O termo "pelo menos uma camada interna" é usado para indicar que as películas orientadas uniaxialmente da presente invenção podem incluir uma única camada interna ou múltiplas camadas internas. Em algumas modalidades compreendendo duas ou mais camadas internas, cada uma das camadas internas pode ter a mesma composição. Em outras modalidades compreendendo duas ou mais camadas internas, cada uma das camadas internas pode ter composições diferentes, ou apenas algumas das camadas internas podem ter a mesma composição.

[00075] No que diz respeito à pelo menos uma camada interna, em algumas modalidades, em que a primeira camada compreende uma (i) uma primeira composição que compreende um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único como descrito acima, e (ii) um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e em que a segunda camada compreende pelo menos uma poliolefina, a pelo menos uma camada interna pode compreender um HDPE. Em algumas modalidades, o HDPE pode ser um HDPE unimodal. Em algumas modalidades, o HDPE pode ter uma MWD de 6,0 ou menos. O HDPE pode ser um HDPE catalisado por Ziegler-Natta em algumas modalidades e um HDPE catalisado por um sítio único em outras modalidades. Em algumas modalidades, a pelo menos uma configuração interna pode compreender a primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença

de um catalisador de um sítio, em que a primeira composição possui uma densidade superior a 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^{3}e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, como descrito acima em conexão com a primeira camada. Por exemplo, o HDPE catalisado por sítio único pode incluir qualquer um dos descritos acima em conexão com a primeira camada.

[00076] Quando o HDPE compreende um HDPE unimodal, catalisado por Ziegler-Natta, o HDPE tem uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3. Todos os valores as subfaixas individuais de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3 estão incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, a densidade do HDPE catalisado por Ziegler-Natta pode ser de um limite inferior de 0,935, 0,940, 0,945 ou 0,950 g/cm^3 a um limite superior de 0,945, 0,950, 0,955, 0,960 ou 0,965 g/cm^3. Em algumas modalidades, o HDPE catalisado por Ziegler-Natta tem uma densidade de 0,935 a 0,965 g/cm^3, de preferência 0,945 a 0,962 g/cm^3, mais preferencialmente 0,950 a 0,960 g/cm^3. Em algumas modalidades, o HDPE catalisado por Ziegler-Natta tem um índice de fusão (I_2) de até 6,0 g/10 minutos. Todos os valores e as subfaixas individuais de até 6,0 g/10 minutos estão incluídos aqui e divulgados aqui. Por exemplo, o HDPE catalisado por Ziegler-Natta pode ter um índice de fusão para um limite superior de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5 ou 6,0 ou g/10 minutos. Em um aspecto particular da invenção, o HDPE catalisado por Ziegler-Natta tem um I_2 com um limite inferior de 0,2 g/10 minutos. Todos os valores e as subfaixas individuais de 0,2 g/10 a 6,0 g/10 minutos estão incluídos aqui e divulgados aqui. Em algumas modalidades, o HDPE catalisado por Ziegler-Natta é unimodal. Em algumas modalidades, o HDPE catalisado por Ziegler-Natta tem uma MWD de 6,0 ou menos, de preferência 5,5 ou menos. Exemplos de HDPEs catalisados por Ziegler-Natta que podem ser usados na camada interna incluem os comercialmente disponíveis na The Dow Chemical Company sob os nomes DGDA 6200 e DGDA 6400.

[00077] Em algumas modalidades em que a pelo menos uma camada interna compreende um HDPE (quer catalisado por sítio único ou catalisado por Ziegler-Natta), a pelo menos uma camada interna pode ainda compreender um LLDPE com uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6,0 g/10 minutos. O LLDPE pode ser qualquer um dos divulgados em conexão com a primeira camada acima.

[00078] Passando para outras modalidades em que a primeira camada compreende uma (i) uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único como descrito acima e (ii) um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e em que a segunda camada compreende pelo menos uma poliolefina, pelo menos uma camada interna pode compreender um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6,0 g/10 minutos. O ULDPE catalisado por Ziegler-Natta pode ser qualquer um dos descritos acima em conexão com a primeira camada. Em algumas modalidades, o ULDPE pode ser misturado com um LLDPE ou com um HDPE catalisado por um sítio único. Tais HDPEs catalisados por sítio único podem incluir qualquer um dos divulgados acima em conexão com a primeira camada incluindo qualquer uma das primeiras composições. O LLDPE pode ser um LLDPE catalisado por metaloceno ou um LLDPE catalisado por Ziegler-Natta. Um LLDPE catalisado por metaloceno pode ser qualquer um dos descritos em conexão com a primeira camada acima. O LLDPE catalisado por Ziegler-Natta tem uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3. Todos os valores e as subfaixas individuais de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 estão incluídos aqui e divulgados aqui; por exemplo, a densidade do LLDPE catalisado por Ziegler-Natta pode ser de um limite inferior de 0,912, 0,915, 0,920 ou 0,925 g/cm^3 a um limite superior de 0,920, 0,925, 0,930, ou 0,935 g/cm^3. Em algumas modalidades, o LLDPE catalisado por Ziegler-Natta tem uma densidade de 0,915 a 0,935 g/cm^3, de preferência 0,916 a 0,926 g/cm^3, mais preferencialmente 0,917 a 0,924 g/cc. Em algumas modalidades, o LLDPE catalisado por Ziegler-Natta tem um índice de fusão (I_2) de até 4,0 g/10 minutos. Todos os valores e as subfaixas individuais de até 4,0 g/10 minutos estão incluídos aqui e divulgados aqui. Por exemplo, o LLDPE catalisado por Ziegler-Natta pode ter um índice de fusão para um limite superior de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5 ou 6,0 ou g/10 minutos. Em um aspecto particular da invenção, o HDPE catalisado por Ziegler-Natta tem um I_2 com um limite inferior de 0,2 g/10 minutos. Todos os valores e as subfaixas individuais de 0,2 g/10 a 6,0 g/10 minutos estão incluídos aqui e divulgados aqui. Exemplos de LLDPEs catalisados por Ziegler-Natta que podem ser utilizados incluem os comercialmente disponíveis na The Dow Chemical Company sob o nome DOWLEX™ incluindo, por

exemplo, DOWLEX™ 2045 e DOWLEX™ 2038.68.

[00079] Quando o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta é misturado com um HDPE catalisado por sítio único ou um LLDPE, a pelo menos uma camada interna pode compreender mais que 50% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e menos que 50% em peso do HDPE catalisado por sítio único ou LLDPE, de preferência mais que 60% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e menos que 40% em peso do HDPE catalisado por sítio único ou o LLDPE, ou mais que 65% em peso do ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e menos que 35% em peso do LLDPE.

[00080] Deve ser entendido que qualquer uma das camadas anteriores pode ainda compreender um ou mais aditivos, como é conhecido pelos versados na técnica, tais como, por exemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes deslizantes, agente antibloqueio, pigmentos ou corantes, auxiliares de processamento, catalisadores de reticulação, retardantes de chama, enchimentos e agentes espumantes.

Películas

[00081] Uma variedade de películas de multicamadas pode ser formada de acordo com os ensinamentos da presente invenção. Certas combinações de resinas podem proporcionar películas com certas propriedades desejáveis. As películas de multicamadas podem ter propriedades particularmente desejáveis quando orientadas apenas na direção da máquina para proporcionar películas orientadas uniaxialmente da presente invenção.

[00082] Uma película de multicamadas pode ser formada de acordo com qualquer método conhecido na técnica. As combinações de resinas aqui descritas podem ser particularmente adequadas para a formação de películas de multicamadas utilizando processos de película soprada. Quando um processo de película soprada é usado, a película soprada pode ser formada convencionalmente (por exemplo, cortada e aberta antes do enrolamento), ou a película soprada pode ser deixada em colapso de modo que a camada interna (a segunda camada como aqui descrita) pode laminar para si mesmo para formar uma película de multicamadas que é duas vezes mais espessa. Em outras palavras, um processo de película soprada pode ser configurado para formar uma película de multicamadas A/B/C, com A correspondendo a uma primeira camada, C correspondendo a

uma segunda camada e B correspondendo a uma camada interna entre A e C (se a primeira e a segunda camada são a mesma composição, a película também pode ser caracterizada como uma película A/B/A). Em um processo típico, a película de multicamadas teria uma estrutura A/B/C. No entanto, se a película pudesse colapsar sobre si mesma, a película de multicamadas teria uma estrutura A/B/C/C/B/A. Em qualquer dos cenários, a película de multicamadas pode depois ser orientada na direção da máquina para proporcionar uma película orientada uniaxialmente da presente invenção.

[00083] O método de colapso pode ser desejável em certas situações, como quando se desejam películas mais espessas. O método de colapso, em algumas modalidades, também pode ser vantajoso, pois facilita a fabricação de películas simétricas orientadas na direção da máquina sem enrolamento. O método de colapso, em algumas modalidades, também pode permitir um resfriamento mais rápido, dado que ocorreu algum resfriamento da película mais fina antes do colapso na película mais espessa. Outra vantagem do método de colapso é que ele pode fornecer propriedades de barreira melhoradas uma vez que uma camada de barreira (por exemplo, uma camada de barreira de oxigênio ou camada de barreira de vapor de água) pode ser incluída na película soprada e, em seguida, duplicada quando a película soprada colapsa (por exemplo, uma única camada de barreira na película soprada torna-se duas camadas de barreira após o colapso).

[00084] O número de camadas em películas orientadas uniaxialmente pode depender de uma série de fatores, incluindo, por exemplo, as propriedades desejadas da película, a aplicação de uso final para a película, os polímeros desejados a serem usados em cada camada, a espessura desejada da película, se a película é formada por colapso de uma película soprada, e outros. As películas orientadas uniaxialmente da presente invenção compreendem pelo menos três camadas. As películas típicas feitas com ou sem colapso podem ter até 9 camadas, embora o colapso de uma película soprada de multicamadas pode resultar em mais camadas (por exemplo, uma película soprada de 9 camadas colapsa para formar 18 camadas). As estruturas podem ser, por exemplo, A/B/A (se as camadas externas tiverem a mesma composição), A/B/C, A/B/C/ A, A/B/C/ D, A/B/C/D/E, A/B/C/D/E/F, A/B/C/D/E/F/G, A/B/C/D/D/C/B/A, A/B/C/D/E/F/G/H, A/B/C/D/E/F/G/H/I, e outros. As estruturas aqui descritas podem ser usadas para fazer

películas com espessuras de até 200 ou 250 mícrons em uma configuração não colapsada de 3, 5, 7 ou 9 camadas. Um fator limitativo primário quanto à espessura da película é a capacidade de resfriar tais películas espessas e fazer bolhas estáveis, mantendo uma variação de calibre razoável (por exemplo, +/- 10%).

[00085] Ao colapsar a película e permitir que uma camada interna seja laminada para si mesma, podem ser feitas películas muito mais espessas (por exemplo, uma película de 250 mícrons torna-se 500 mícrons). Assim, algumas modalidades referem-se a películas sopradas que são colapsadas para formar uma película mais espessa. Se essas estruturas tiverem permissão de colapsar de tal forma que a camada interna colapse sobre si mesma, as estruturas podem ser, por exemplo, A/B/C/C/B/A, A/B/C/D/D/C/B/A, A/B/C/D/E/E/D/C/B/A, A/B/C/D/E/F/G/G/F/E/D/C/B/A, e outros. Em modalidades em que o colapso é desejado, a composição da segunda camada (como descrito acima, e não a segunda camada na própria estrutura de película), pode ser selecionada de modo a facilitar sua própria laminação durante o processo de película soprada.

[00086] A formação da película soprada usando um método de colapso pode proporcionar várias vantagens. Conforme indicado acima, uma película soprada pode ser feita de forma que se dobre em espessura após o colapso (por exemplo, uma película soprada de 50 mícrons colapsa para fazer uma película de 100 mícrons, uma película soprada de 100 mícrons colapsa para fazer uma película de 200 mícrons). Assim, o método de colapso permite que uma película inicialmente faça (i.e., antes do colapso) películas relativamente mais finas e simétricas com melhor eficiência de refrigeração, menor cristalinidade da película e óptica melhor em comparação com uma película não colapsada com uma espessura comparável à película após o colapso. O método de colapso também proporciona vantajosamente, em algumas modalidades, películas substancialmente planas após o colapso. A capacidade de produzir películas muito espessas (por exemplo, até 400 ou 500 mícrons em algumas modalidades) pode proporcionar vantagens quando a película é então orientada na direção da máquina. Por exemplo, uma película de 400 ou 500 mícrons pode ser orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento de 4:1 ou 5:1 para fornecer uma película de 100 mícrons para aplicações de bolsa resistente. Ou, tal película poderia orientar-se na direção da máquina com uma razão de estiramento

de até 10:1 para fornecer um enchimento muito rígido de 40-50 mícrons que pode ser usado em aplicações de fita ou rotulagem.

[00087] Ao formar películas mais espessas permitindo que uma película soprada colapse sobre si mesmo, outras modalidades se relacionam com películas formadas por laminação posterior de duas ou mais películas existentes entre si. Por exemplo, duas ou mais películas com a mesma estrutura podem ser preparadas usando um processo de película fundida e depois laminadas para simular as estruturas colapsadas simétricas descritas acima. As duas películas podem ter uma camada de contato com um ponto de fusão relativamente baixo, de modo que as películas possam passar por um rolo quente que aquece as películas e as lamina termicamente. As duas películas também podem ser laminadas em conjunto com um adesivo. Quando as duas películas com a mesma estrutura são laminadas em conjunto, a película laminada pode simular o que ocorre quando uma película soprada é colapsada.

[00088] Uma vez formadas, as películas de multicamadas são então orientadas apenas na direção da máquina, de modo a proporcionar películas orientadas uniaxialmente da presente invenção. A trama de película pode ser orientada na direção da máquina apenas utilizando técnicas conhecidas dos versados na técnica, tais como um processo de estrutura de tendal. A película pode ser orientada a uma razão de estiramento de 4:1 a 10:1 em modalidades da presente invenção. Em algumas modalidades, a película pode ser orientada com uma razão de estiramento de 5:1 a 9:1. A razão de estiramento impactará a espessura da película orientada uniaxialmente, além da espessura original e se a película é colapsada. Por exemplo, uma película de multicamadas com uma espessura inicial de 200 mícrons, pode ser colapsada até uma espessura de 400 mícrons, e depois orientada na direção da máquina para espessuras de 40 mícrons (com uma razão de estiramento de 10:1), de 50 mícrons (com uma razão de estiramento de 8:1), de 100 mícrons (com uma razão de estiramento de 4:1), ou outros. Como outro exemplo, uma película de multicamadas com uma espessura inicial de 125 mícrons, pode ser colapsada até uma espessura de 250 mícrons, e depois orientada na direção da máquina para espessuras de 25 mícrons (com uma razão de estiramento de 10:1), de 50 mícrons (com uma razão de estiramento de 5:1), ou outros. Como outro exemplo, uma película de multicamadas com

uma espessura inicial de 100 mícrons, pode ser colapsada até uma espessura de 200 mícrons, e depois orientada na direção da máquina para espessuras de 20 mícrons (com uma razão de estiramento de 10:1), de 40 mícrons (com uma razão de estiramento de 5:1), ou outros. Assim, películas orientadas uniaxialmente da presente invenção podem permitir uma quantidade significativa de orientação na direção da máquina enquanto ainda mantêm uma faixa significativa de espessuras de película potenciais.

[00089] Esta quantidade de orientação combinada com a composição das diferentes camadas na película como aqui descrita pode proporcionar películas orientadas uniaxialmente com uma ou mais propriedades desejáveis. Em algumas modalidades, películas orientadas uniaxialmente da presente invenção podem exibir um módulo secante de 2% na direção da máquina de 517,10 MPa (75.000 psi) ou mais quando medido de acordo com ASTM D882. As películas orientadas uniaxialmente em algumas modalidades da presente invenção podem exibir um módulo secante de 2% na direção da máquina de 689,45 MPa (100.000 psi) ou mais quando medido de acordo com ASTM D882. As películas orientadas uniaxialmente da presente invenção podem exibir um módulo secante de 2% na direção da máquina de 1034,21 MPa (150.000 psi) ou mais quando medido de acordo com ASTM D882 em algumas modalidades. As películas orientadas uniaxialmente em algumas modalidades da presente invenção, podem exibir um módulo secante de 2% na direção da máquina de 1378,95 MPa (200.000) psi ou mais quando medido de acordo com ASTM D882.

[00090] As películas orientadas uniaxialmente da presente invenção também podem exibir valores de resistência ao rasgo desejáveis. Em algumas modalidades, as películas orientadas uniaxialmente da presente invenção exibem uma resistência ao rasgo Elmendorf normalizada na direção da máquina de 150 a 450 gramas/mil quando medida de acordo com ASTM D1922. Em algumas modalidades, as películas da presente invenção podem exibir uma queda limitada na resistência ao rasgo na direção da máquina mesmo após a orientação apenas na direção da máquina em razões de estiramento superiores a 5:1, superiores a 6:1 e até 9:1.

[00091] As películas orientadas uniaxialmente da presente invenção, em algumas modalidades, também exibem um módulo secante de 2% na direção da máquina elevado

(por exemplo, > 1034,21 MPa (150.000 psi) a uma razão de estiramento de 6:1 >> 1378,95 MPa (200.000 psi) a uma razão de estiramento de 8:1 e > 1723,68 MPa (250.000 psi) com uma razão de estiramento de 9:1), mantendo os valores de resistência ao rasgo Elmendorf normalizados relativamente altos (por exemplo, > 200 g/mil).

[00092] Em algumas modalidades, as películas orientadas uniaxialmente da presente invenção são substancialmente planas. Em algumas modalidades, películas orientadas uniaxialmente da presente invenção têm uma variação de calibre que está dentro de 5% do calibre médio da película.

[00093] Várias modalidades da presente invenção contemplam diferentes combinações de resinas em diferentes camadas das películas orientadas uniaxialmente para proporcionar certas propriedades. Por exemplo, em modalidades em que é desejável rigidez elevada, mas baixa resistência ao rasgo, a película pode incorporar níveis relativamente elevados de HDPE. Para uma película não colapsada, uma película orientada uniaxialmente com uma estrutura A/B/A pode compreender camadas A (a primeira e a segunda camada) com 70% em peso da camada de uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único com uma densidade de 0,935 a 0,965 g/cm^3 e 30% em peso da camada de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e uma camada B (uma camada interna) compreendendo 100% de uma segunda composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único (por exemplo , um HDPE catalisado por sítio único). A primeira composição, a segunda composição e o ULDPE catalisado por Ziegler-Natta podem ser qualquer um dos descritos acima em conexão com as descrições das camadas correspondentes. Nesta estrutura, acredita-se que as composições de alta densidade forneçam alta rigidez com baixa resistência ao rasgo, enquanto se acredita que a inclusão de ULDPE forneça aderência superficial para ajudar a película a manter os rolos durante a orientação e evitar o encravamento na direção transversal durante a alta orientação na direção da máquina. Para uma película colapsada onde é desejada uma alta rigidez, mas baixa resistência ao rasgo, uma película orientada uniaxialmente com uma estrutura A/B/C/C/B/A pode compreender a mesma camada A (a primeira camada), a mesma camada B (uma camada interna entre a primeira camada e a

segunda camada) e uma camada C (uma segunda camada) compreendendo 100% em peso de ULDPE catalisado por Ziegler-Natta. O ULDPE catalisado por Ziegler-Natta pode ser qualquer um dos descritos acima em conexão com as descrições das camadas correspondentes. Nesta estrutura, o ULDPE na camada C pode ser uma camada relativamente fina para proporcionar adesão durante o colapso da película sem aumentar significativamente a resistência ao rasgo.

[00094] Como outro exemplo, algumas modalidades referem-se a películas orientadas uniaxialmente que combinam alta rigidez com alta resistência ao rasgo. Para uma película não colapsada, uma película orientada uniaxialmente com uma estrutura A/B/A pode compreender camadas A (a primeira e a segunda camada) com 70% em peso da camada de uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único com uma densidade de 0,935 a 0,965 g/cm^3 e 30% em peso da camada de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e uma camada B (uma camada interna) compreendendo 100% de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta ou misturas de tal ULDPE com um LLDPE. A primeira composição, os ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta e qualquer LLDPE pode ser qualquer um dos descritos acima em conexão com as descrições das camadas correspondentes. Nesta estrutura, acredita-se que a primeira composição de alta densidade nas camadas A (a primeira e segunda camadas) forneça alta rigidez com baixa resistência ao rasgo, enquanto se acredita que a inclusão de ULDPE nas camadas A (a primeira e a segunda camadas) forneça aderência superficial para ajudar a película a manter os rolos durante a orientação e evitar o encravamento na direção transversal durante a alta orientação na direção da máquina. Recomenda-se que o ULDPE ou a combinação de ULDPE e LLDPE na camada B (a camada interna) proporcionem alta resistência ao rasgo. Para uma película colapsada com uma combinação de alta rigidez e alta resistência ao rasgo, uma película orientada uniaxialmente com uma estrutura A/B/C/C/B/A pode compreender a mesma camada A (a primeira camada). A camada B (uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada) pode compreender 70% em peso da camada de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e uma camada C (uma segunda camada) compreendendo 100% em peso de um ULDPE catalisado por Ziegler- Natta. Os ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta

podem ser qualquer um dos descritos acima em conexão com as descrições das camadas correspondentes. Nesta estrutura, acredita-se que a combinação de HDPE/ULDPE na camada B forneça alta resistência à ao rasgo com tenacidade, e o ULDPE na camada C também forneça alta resistência ao rasgo e tenacidade, além de proporcionar adesão durante o colapso da película.

[00095] Como outro exemplo, algumas modalidades referem-se a películas orientadas uniaxialmente que combinam alta rigidez com alta resistência ao rasgo. Para uma película não colapsada, uma película orientada uniaxialmente com uma estrutura A/B/A pode compreender camadas A (a primeira e a segunda camada) com 70% em peso da camada de uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único com uma densidade de 0,935 a 0,965 g/cm^3 e 30% em peso da camada de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e uma camada B (uma camada interna) compreendendo 100% de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta ou misturas de tal ULDPE com um LLDPE. O HDPE catalisado por metaloceno, os ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta e qualquer LLDPE pode ser qualquer um dos descritos acima em conexão com as descrições das camadas correspondentes. Nesta estrutura, acredita-se que a composição de alta densidade nas camadas A (a primeira e a segunda camadas) forneça alta rigidez com baixa resistência ao rasgo, enquanto se acredita que a inclusão de ULDPE nas camadas A (a primeira e a segunda camadas) forneça aderência superficial para ajudar a película a manter os rolos durante a orientação e evitar o encravamento na direção transversal durante a alta orientação na direção da máquina. Recomenda-se que o ULDPE ou a combinação de ULDPE e LLDPE na camada B (a camada interna) proporcionem alta resistência ao rasgo. Para uma película colapsada com uma combinação de alta rigidez e alta resistência ao rasgo, uma película orientada uniaxialmente com uma estrutura A/B/C/C/B/A pode compreender a mesma camada A (a primeira camada). A camada B (uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada) pode compreender 70% em peso da camada de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta e 30% em peso de HDPE catalisado por um sítio único e uma camada C (a segunda camada) compreendendo 100% em peso de ULDPE catalisado por Ziegler-Natta. O ULDPE catalisado por Ziegler-Natta pode ser

qualquer um dos descritos acima em conexão com as descrições das camadas correspondentes. Nesta estrutura, acredita-se que a combinação de HDPE/ULDPE na camada B forneça alta resistência à ao rasgo com tenacidade, e o ULDPE na camada C também forneça alta resistência ao rasgo e tenacidade, além de proporcionar adesão durante o colapso da película.

[00096] Como outro exemplo, algumas modalidades referem-se a películas orientadas uniaxialmente que proporcionam boa rigidez, alta resistência ao rasgo e alta vedabilidade. Para uma película não colapsada, uma película orientada uniaxialmente com uma estrutura A/B/C pode compreender uma camada A (a primeira camada) possuindo 70% em peso da camada de uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único com uma densidade de 0,935 a 0,965 g/cm^3 e 30% em peso da camada de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta, uma camada B (uma camada interna) compreendendo 100% de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta ou misturas de um tal ULDPE com um LLDPE e uma camada C (a segunda camada) com 60% em peso da camada de um plastômero de poliolefina e 40% em peso da camada de um LLDPE catalisado por metaloceno. A primeira composição, os ULDPEs catalisados por Ziegler-Natta, os LLDPEs e o plastômero de poliolefina podem ser qualquer um dos descritos acima em conexão com as descrições das camadas correspondentes. Nesta estrutura, acredita-se que a composição de alta densidade nas camadas A (a primeira e a segunda camadas) forneça alta rigidez com baixa resistência ao rasgo, enquanto se acredita que a inclusão de ULDPE nas camadas A (a primeira e a segunda camadas) forneça aderência superficial para ajudar a película a manter os rolos durante a orientação e evitar o encravamento na direção transversal durante a alta orientação na direção da máquina. Recomenda-se que o ULDPE ou a combinação de ULDPE e LLDPE na camada B (a camada interna) proporcionem alta resistência ao rasgo. Acredita-se que a combinação de plastômero de poliolefina e LLDPE catalisado por metaloceno na camada C forneça alta vedabilidade.

Artigos

[00097] As modalidades da presente invenção também proporcionam artigos formados de qualquer uma das películas orientadas uniaxialmente descritas aqui.

Exemplos de tais artigos podem incluir embalagens flexíveis, bolsas, bolsas stand-up, embalagens ou bolsas pré-fabricadas. Tais artigos podem ser formados usando técnicas conhecidas dos versados na técnica em vista dos ensinamentos aqui apresentados.

[00098] Por exemplo, calibre fino (por exemplo, 25-35 mícrons), películas únicas com óptica, rigidez e vedabilidade muito boas, de acordo com algumas modalidades da presente invenção, podem ser úteis em bolsas feitas com equipamento de processamento de forma/enchimento/vedação. Essas bolsas podem ser úteis para bolsas de pó e grãos segurando de ~ 250 gramas a 1 quilograma. Acredita-se que a orientação das películas da presente invenção na direção da máquina proporcione uma combinação de rigidez, tenacidade e óptica que é vantajosa em relação a películas sopradas convencionais.

[00099] As películas orientadas uniaxialmente que têm alta rigidez e clareza, de acordo com modalidades da presente invenção, podem ser laminadas umas às outras para proporcionar um laminado formado inteiramente a partir de polietileno. Como outro exemplo, uma película orientada uniaxialmente com alta rigidez e clareza, de acordo com algumas modalidades da presente invenção, pode ser laminada para uma película soprada rica em HDPE e o laminado pode ser usado para formar uma bolsa satnd-up formada inteiramente de polietileno.

[000100] Como outro exemplo, películas orientadas uniaxialmente com alta rigidez, óptica elevada e boa resistência ao rasgo, em algumas modalidades podem ser usadas como uma película para aplicações de embrulho de doces.

[000101] Algumas modalidades da invenção serão agora descritas em detalhes nos Exemplos seguintes.

Exemplos

[000102] Várias estruturas de película soprada são desenvolvidas para orientação off-line na direção da máquina.

Exemplo 1

[000103] A Tabela 1 mostra a estrutura da película para o Exemplo 1. O Exemplo 1 tem uma estrutura de película A/B/A com uma camada de núcleo rígida proporcionada por um polietileno melhorado com uma alta densidade ("EPE-HD") e camadas de pele mais macias e mais pegajosas obtidas por mistura de um ULDPE catalisado por Ziegler-Natta

("ZN ULDPE") com o HDPE.

Tabela 1 (Exemplo 1)

Camada	Composição	Densidade da camada	% de espessura da película
A (Primeira Camada)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	0,944	25%
B (Camada Interna)	EPE-HD	0,961	50%
A (Segunda Camada)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	0,944	25%

[000104] O EPE-HD é ELITE™ 5960G, que é uma resina de polietileno melhorada com uma densidade de 0,9580-0,9650 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,7-1,0 g/10 minutos, e está comercialmente disponível na The Dow Chemical Company. O ULDPE ZN é ATTANE™ 4203 com uma densidade de 09030-0,9070 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,7-0,9 g/10 minutos, comercializado pela The Dow Chemical Company.

[000105] A estrutura de película A/B/A coextrudada do Exemplo 1 é produzida a 115 mícrons sobre uma linha de película de película soprada de 3 camadas executada utilizando as camadas apresentadas acima. Uma das camadas A é a camada externa da bolha enquanto a outra camada A é a camada interna da bolha. A camada B é encapsulada entre as duas camadas A. A taxa de explosão utilizada é de 2,5:1. A altura padrão da linha de gelo é de 30 centímetros. A distribuição de camadas utilizada é 25/50/25. A película do Exemplo 1 tem uma densidade total de 0,953 g/cm^3, e uma espessura inicial de ~ 114 mícrons.

[000106] As películas de acordo com o Exemplo 1 são esticadas a 235°F e as razões de estiramento de 4,8:1 e 6,2:1 para obter espessuras de 7,7 e 21,1 mícrons de espessura como mostrado na Tabela 2:

Tabela 2 (Exemplo 1)

Camada	Composição	Espessura (μ)	Razão de estiramento 4.8:1 (μ)	Razão de estiramento 6.2:1 (μ)
A (Primeira Camada)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	28,38	6,92	5,27
B (Camada Interna)	EPE-HD	56,77	13,84	10,54
A (Segunda Camada)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	28,38	6,92	5,27

	Espessura total	113,54	27,69	21,08

[000107] Ambas películas são substancialmente planas e são bastante rígidas com a película de 21 mícrons com névoa inferior e brilho superior. As medições são tomadas para avaliar o desempenho da orientação de películas do Exemplo 1. A película do Exemplo 1 de 21 mícrons teve uma largura de rolo inicial de 1400 mm, uma largura de rolo após orientação na direção da máquina de 1180 mm, e uma largura de rolo final após o corte da borda de 1040 mm. Estes valores representam uma retração de largura após orientação na direção da máquina de 15,71%, e uma redução de largura total de 25,71% após o corte adicional de bordas de película ligeiramente mais espessas após a orientação.

Exemplo 2

[000108] A Tabela 3 mostra a estrutura da película para o Exemplo 2. O Exemplo 2 também possui uma estrutura de película A/B/A e inclui o mesmo ULDPE EPE-HD e Z-N como Exemplo 1. No Exemplo 2, o EPE-HD, que forneceu o núcleo rígido no Exemplo 1, é substituído pelo ULDPE ZN.

Tabela 3 (Exemplo 2)

Camada	Composição	Densidade da camada	% de espessura da película
A (Primeira Camada)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	0,944	25%
B (Camada Interna)	Z-N ULDPE	0,905	50%
A (Segunda Camada)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	0,944	25%

[000109] A estrutura de película A/B/A coextrudada do Exemplo 2 é produzida a 115 mícrons sobre uma linha de película de película soprada de 3 camadas executada utilizando as camadas apresentadas acima. Uma das camadas A é a camada externa da bolha enquanto a outra camada A é a camada interna da bolha. A camada B é encapsulada entre as duas camadas A. A taxa de explosão utilizada é de 2,5:1. A altura padrão da linha de gelo é de 30 centímetros. A distribuição de camadas utilizada é 25/50/25. A película do Exemplo 2 tem uma densidade total de 0,925 g/cm^3, e uma espessura inicial de ~ 118 mícrons.

[000110] Uma película semelhante ao Exemplo 2 também é preparada exceto que uma das camadas A no Exemplo 2 é substituída por uma camada C compreendendo uma resina de polietileno melhorada. A resina de polietileno melhorada é ELITE™ 5401G com

uma densidade de 0,918 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 1,0 g/10 minutos, que está comercialmente disponível na The Dow Chemical Company. Quando esta película é orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento de 8:1, a película exibe ondulação incontrolável.

[000111] As películas de acordo com o Exemplo 2 são esticadas a 235°F e a razões de estiramento de 6.2:1, 8.3:1 e 9.1:1 para obter as espessuras de película mostradas na Tabela 4:

Tabela 4 (Exemplo 2)

Camada	Composição	Espessura (μ)	Razão de estiramento 6.2:1 (μ)	Razão de estiramento 8.3:1 (μ)	Razão de estiramento 9.1:1 (μ)
A (Primeira Camada)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	29,53	5,46	4,06	3,94
B (Camada Interna)	Z-N ULDPE	59,06	10,92	8,13	7,89
A (Segunda Camada)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	29,53	5,46	4,06	3,94
	Espessura total	118,11	21,84	16,26	15,77

[000112] As medições são tomadas para avaliar o desempenho da orientação de películas do Exemplo 2. A película do Exemplo 2 de 16,26 mícrons tem uma largura de rolo inicial de 1400 mm, uma largura de rolo após a orientação na direção da máquina de 1200 mm e uma largura de rolo final após o corte da borda de 1050 mm. Esses valores representam uma retração de largura após orientação na direção da máquina de 14,29%, e uma redução de largura total de 25,00% após o corte de borda da película adicional para remover as bordas ligeiramente mais espessas.

[000113] As películas do Exemplo 2 são medidas para o rasgo Elmendorf de acordo com ASTM D1922. A Figura 1 representa os valores de rasgo Elmendorf para a direção da máquina ("MD") e a direção transversal ("CD"), bem como a razão MD/CD dos valores de rasgo Elmendorf, versus razão de estiramento para a orientação da direção da máquina. A Figura 2 traça os valores de rasgo Elmendorf normalizados (valor de rasgo Elmendorf/espessura da película, gramas/mil) versus razão de estiramento para a orientação na direção da máquina. Os valores de rasgo Elmendorf são desejáveis para certas aplicações. As películas exibem inesperadamente boa retenção de rasgo Elmendorf após rotas de estiramento de orientação na direção da máquina de 8:1 e superior. Pode-se esperar que os valores de rasgo Elmendorf na direção da máquina caiam significativamente abaixo dos valores de rasgo Elmendorf na direção transversal ao aumentar a razão de estiramento na direção da máquina. Conforme ilustrado nas Figuras 1 e 2, para as películas do Exemplo 2, os valores de rasgo Elmendorf MD e CD equalizam a uma razão de estiramento de cerca de 6:1 e os valores de rasgo Elmendorf MD tornam-se maiores à

medida que a razão de estiramento aumenta.

[000114] As películas do Exemplo 2 também são medidas para o módulo secante de 2% na direção da máquina ("MD") e na direção transversal ("CD") de acordo com ASTM D882. Os resultados são apresentados na Figura 3. Conforme mostrado na Figura 3, o módulo secante de 2% MD aumenta por um fator de quatro do valor da película espessa não orientada de ~344,73 MPa (50.000 psi) para mais de 1378,95 MPa (200.000 psi) com uma relação de estiramento de 8:1 na MD. O módulo secante de 2% CD também quase dobra, indicando uma razão de módulo sec de 2% MD/CD de 2:1.

[000115] As Figuras 4 e 5 mostram a inter-relação entre o rasgo Elmendorf normalizado (gramas/mil) e o módulo secante de 2% para MD e CD, respectivamente. Na MD, os valores de módulo secante de 2% aumentam ao aumentar as razões de estiramento, enquanto os valores de rasgo Elmendorf diminuem antes de parecer se estabilizarem em razões de estiramento acima de 6:1. Na CD, os valores do módulo secante de 2% também aumentam com o aumento das razões de estiramento, porém a uma taxa menor do que a MD, enquanto os valores de rasgo Elmendorf diminuem com o aumento das razões de estiramento. Da mesma forma, a Figura 6 compara os valores de rasgo de Elmendorf normalizados (gramas/mil) com os valores de módulo secante de 2%. Conforme mostrado na Figura 6, com uma razão de estiramento de 6:1 na MD, a película atinge um módulo secante de 2% de ~ 1241,05 MPa (180.000 psi). À medida que a película é esticada para razões de estiramento de 8:1 e 9:1, o rasgo Elmendorf normalizado na MD é mantido enquanto o calibre de película diminui de ~22 mícrons para ~15 mícrons, enquanto o módulo secante de 2% no MD aumenta para ~1723,68 MPa (250.000 psi). De particular destaque, a película de ~15 mícrons, orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento de 9:1, exibe vantajosamente um módulo secante de 2% no MD de ~1723,68 MPa (250.000 psi) e um rasgo Elmendorf normalizado de ~223 g/mil.

Exemplo 3

[000116] O Exemplo 3 é um exemplo de uma película orientada uniaxialmente formada por colapso de uma película de estrutura A/B/C para formar uma película de seis camadas que tem uma estrutura A/B/C/C/B/A. A película inclui o mesmo EPE-HD e ZN ULDPE do Exemplo 1. As camadas A compreendem uma resina de polietileno melhorada

("EPE"). O EPE é ELITE™ 5401G com uma densidade de 0,917 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 1,0 g/10 minutos, que está comercialmente disponível na The Dow Chemical Company. A Tabela 5 fornece a formulação para o Exemplo 3:

Tabela 5 (Exemplo 3)

Camada	Composição	Densidade da camada	% de espessura da película
A (Primeira Camada)	EPE 100%	0,917	20,0%
B (Camada Interna)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	0,9442	12,5%
C (Segunda Camada)	100% Z-N ULDPE	0,905	17,5%
C	100% Z-N ULDPE	0,905	17,5%
B	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	0,9442	12,5%
A	EPE 100%	0,917	20,0%

[000117] Uma estrutura de película coextrudada A/B/ C usando as camadas apresentadas na Tabela 5 é produzida a 115 mícrons sobre uma linha de película soprada de 3 camadas. A camada A é a camada externa da bolha enquanto a camada C é a camada interna da bolha. A camada B é encapsulada entre a camada A e a camada C. A taxa de explosão utilizada é de 2,5:1. A altura padrão da linha de gelo é de 30 centímetros. A distribuição de camadas utilizada é 25/50/25. A película do Exemplo 3 tem uma densidade total de 0,9196 g/cm^3. A camada C é uma resina de ULDPE catalisado por Ziegler-Natta com um ponto de amolecimento VICAT de 84°C e ponto de fusão máximo de 123°C, o que promove o colapso da bolha para formar a estrutura de película A/B/C/C/B/A. A película soprada tem uma espessura de ~100 mícrons, mas é deixada colapsar para laminar por calor os ULDPEs em sua camada C para formar uma película de ~200 mícrons.

[000118] As películas de acordo com o Exemplo 3 são esticadas a 225°F e a uma razão de estiramento de 7,1:1 para obter as espessuras de película mostradas na Tabela 6:

Tabela 6 (Exemplo 3)

CAMADA	COMPOSIÇÃO	ESPESSURA (M)	RAZÃO DE ESTIRAMENTO 7.1:1 (μ)
A (PRIMEIRA CAMADA)	EPE 100%	40	6,1
B (CAMADA INTERNA)	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	25	3,8
C (SEGUNDA CAMADA)	100% Z-N ULDPE	35	5,3
C	100% Z-N ULDPE	35	5,3
B	70% EPE-HD; 30% Z-N ULDPE	25	3,8
A	EPE 100%	40	6,1
	ESPESSURA TOTAL	200	30,5

[000119] A película do Exemplo 3 estica facilmente a 225°F, e é substancialmente plana. A película também mostra excelentes propriedades ópticas. As medições são tomadas para avaliar o desempenho de orientação da película do Exemplo 3. A película do Exemplo 3 teve uma largura de rolo inicial de 1600 mm, uma largura de rolo após a orientação 7:1 na direção da máquina de 1430 mm e uma largura de rolo final após o corte da borda de 1260 mm. Estes valores representam uma retração de largura após orientação no sentido da máquina de 10,63%, e uma redução de largura total de 21,25% após o corte da borda.

REIVINDICAÇÕES

1. Película orientada uniaxialmente, caracterizada pelo fato de compreender:

(a) uma primeira camada compreendendo (i) uma primeira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único em que a primeira composição possui uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos e uma MWD de 6,0 ou menos, e (ii) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos;

(b) uma segunda camada compreendendo pelo menos uma poliolefina; e

(c) pelo menos uma camada interna entre a primeira camada e a segunda camada compreendendo tanto (i) um polietileno de alta densidade, ou (ii) um polietileno de ultra-baixa densidade catalisado Ziegler-Natta tendo uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I2) de 0,5 a 6 g/10 minutos,

sendo que a película é orientada na direção da máquina com uma razão de estiramento entre 4:1 e 10:1, e em que a película exibe um módulo secante de 2% na direção da máquina de 586,05 MPa (85.000 psi) ou mais quando medido de acordo com ASTM D882.

2. Película orientada uniaxialmente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a pelo menos uma camada interna que compreende um polietileno de ultra-baixa densidade catalisado por Ziegler-Natta compreende ainda um polietileno linear de baixa densidade tendo uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos.

3. Película orientada uniaxialmente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a pelo menos uma camada interna que o polietileno de ultra-baixa densidade catalisado por Ziegler-Natta compreende 100% em peso do polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta.

4. Película orientada uniaxialmente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a pelo menos uma camada interna que compreende o polietileno de ultra-baixa densidade catalisado por Ziegler-Natta compreende ainda uma segunda composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de

sítio único, em que a segunda composição tem uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos.

5. Película orientada uniaxialmente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de a primeira composição e/ou a segunda composição compreenderem ainda um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador Ziegler-Natta.

6. Película orientada uniaxialmente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de a pelo menos uma poliolefina na segunda camada compreender um dos seguintes:

(a) (i) uma terceira composição compreendendo um polímero à base de etileno preparado na presença de um catalisador de sítio único, em que a terceira composição possui uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos e uma MWD de 6,0 ou menos, e (ii) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3, um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e uma MWD de 6,0 ou menos; ou

(b) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta com uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e um polietileno de baixa densidade linear catalisado por metaloceno tendo uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos; ou

(c) um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta tendo uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos, e um plastômero de poliolefina; ou

(d) 100% em peso de um polietileno de ultrabaixa densidade catalisado por Ziegler-Natta tendo uma densidade de 0,880 g/cm^3 a 0,912 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos; ou

(e) 100% em peso de um polietileno linear de baixa densidade catalisado por metaloceno tendo uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos; ou

(f) 100% em peso de um plastômero de poliolefina tendo uma densidade de 0,865 g/cm^3 a 0,908 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos; ou

(g) um polietileno linear de baixa densidade catalisado por metaloceno tendo uma densidade de 0,912 g/cm^3 a 0,935 g/cm^3 e um índice de fusão (I_2) de 0,5 a 6 g/10 minutos e um plastômero de poliolefina.

7. Película orientada uniaxialmente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de o polietileno de ultrabaixa densidade na primeira camada ter um pico de ponto de fusão de 100°C ou mais e um ponto de amolecimento de VICAT de 100°C ou menos.

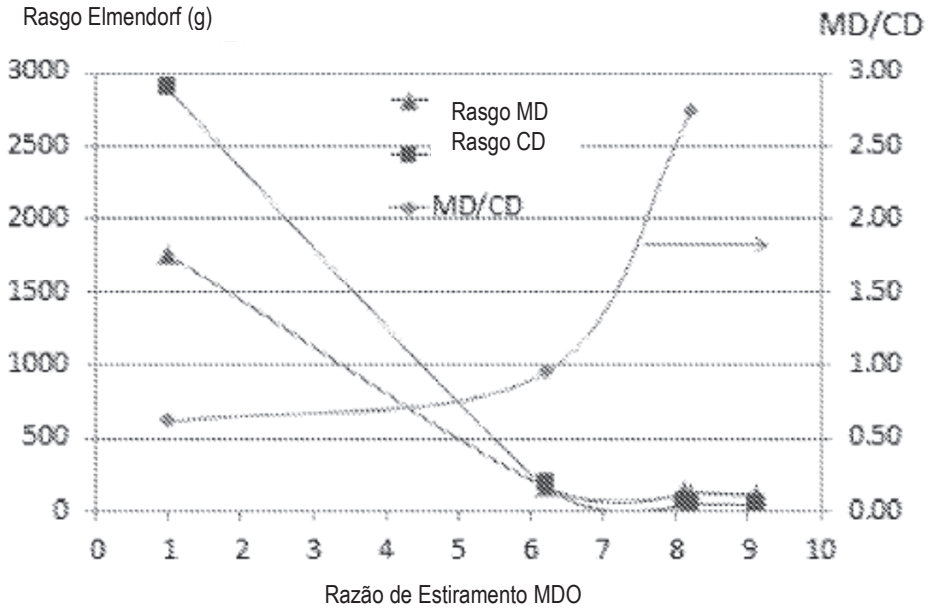


Figura 1

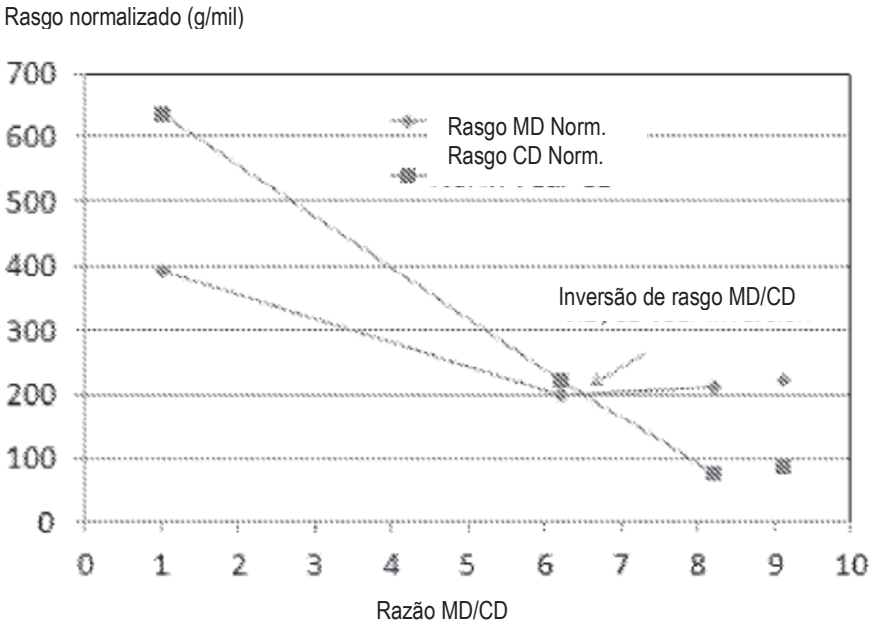


Figura 2

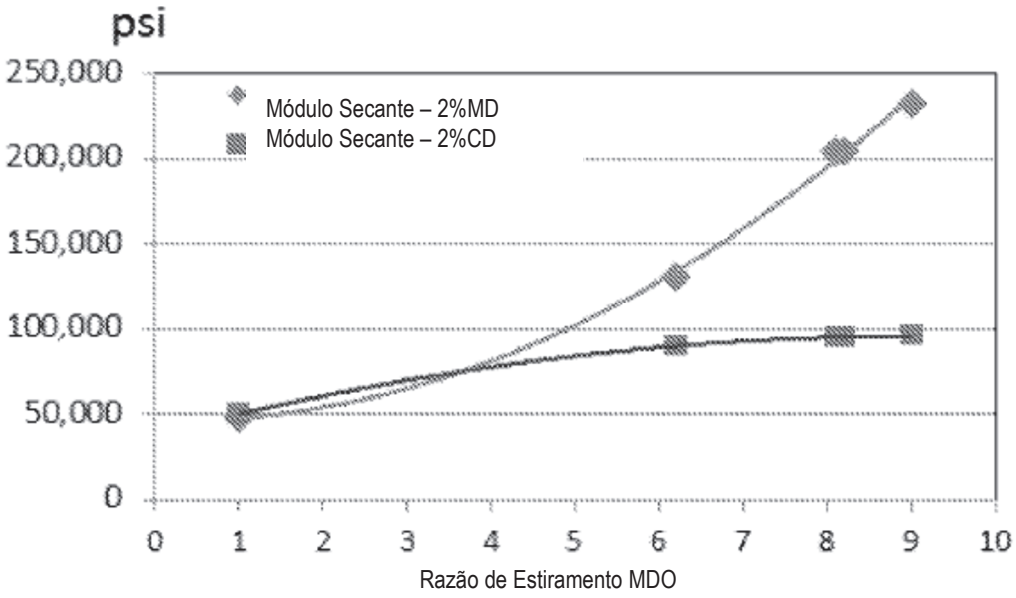


Figura 3

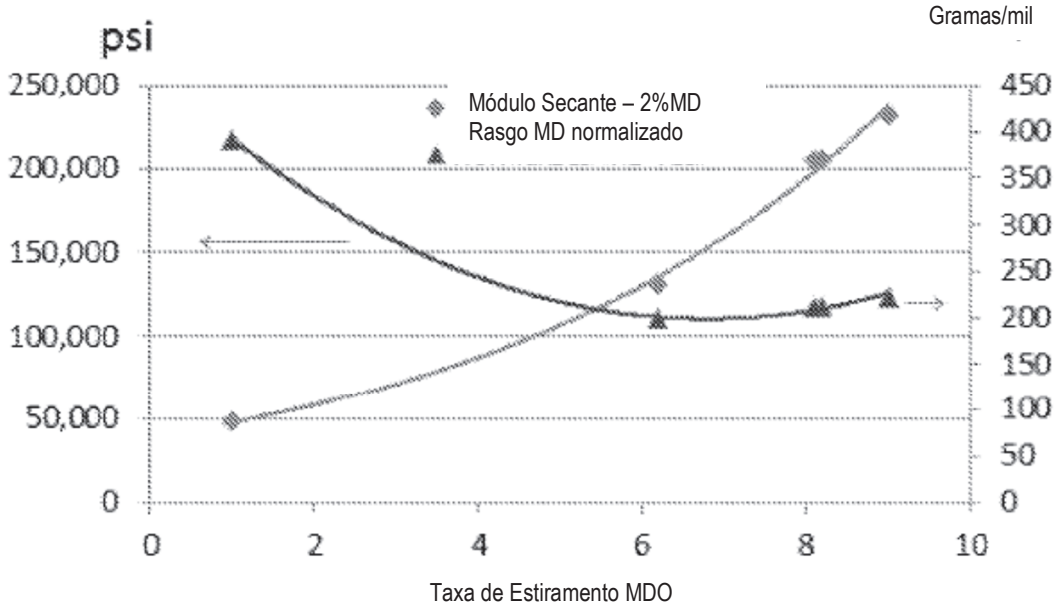


Figura 4

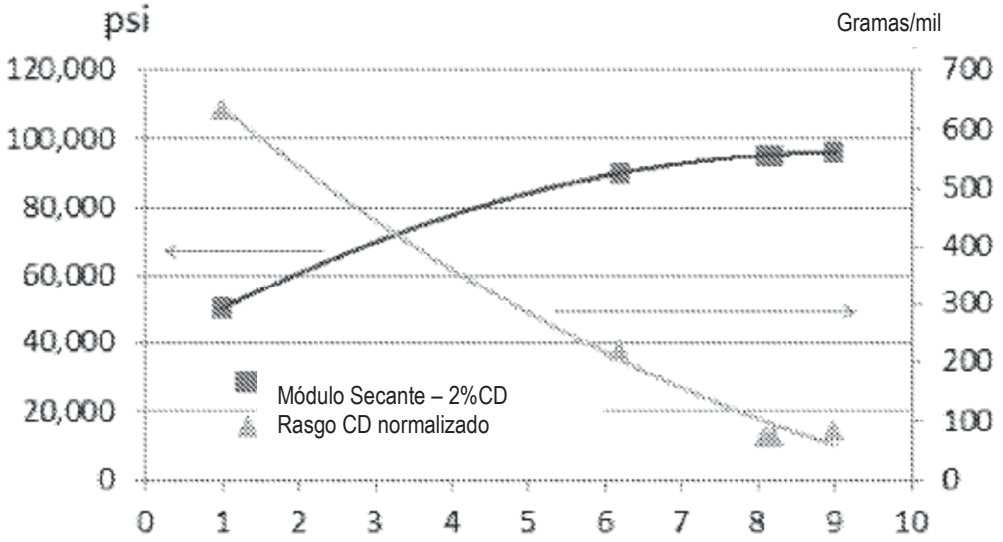


Figura 5

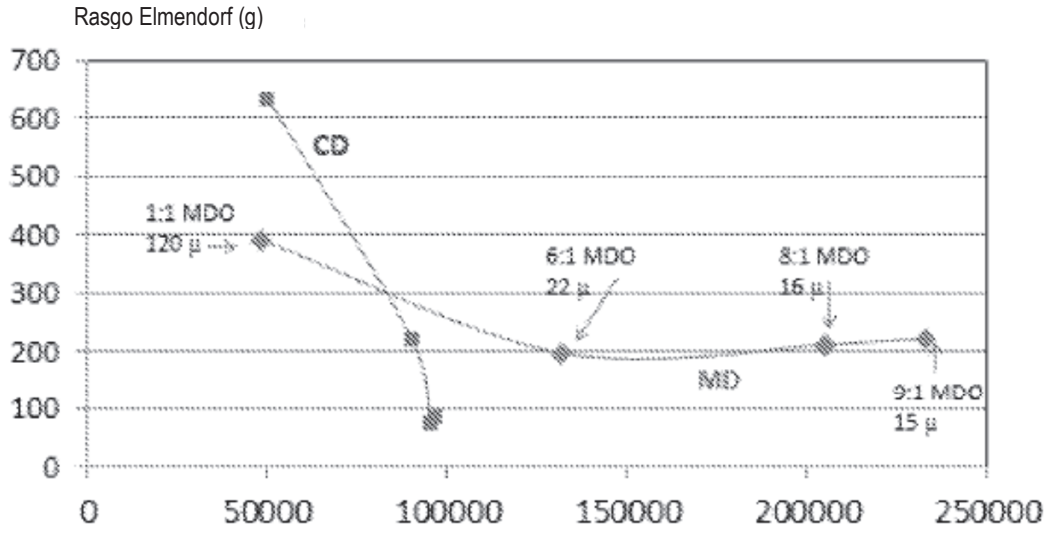


Figura 6