

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039312**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- (45) Дата публикации и выдачи патента
2022.01.12
- (21) Номер заявки
201992342
- (22) Дата подачи заявки
2018.05.24
- (51) Int. Cl. **C09J 151/06** (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
F16L 13/02 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

(54) **КЛЕЕВАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

- (31) **17173681.2**
- (32) **2017.05.31**
- (33) **EP**
- (43) **2020.03.31**
- (86) **PCT/EP2018/063599**
- (87) **WO 2018/219762 2018.12.06**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БОРЕАЛИС АГ (AT)
- (72) Изобретатель:
**Зундхольм Туа, Хартикайнен Юха,
Пурмонен Йоуни, Тупе Равиндра,
Куоса Юха, Хавула Любовь (FI)**
- (74) Представитель:
**Харин А.В., Буре Н.Н., Стойко Г.В.
(RU)**
- (56) **WO-A2-2009103516**
EP-A1-1316598
WO-A1-9512622
US-A1-2013085221

-
- (57) В настоящем документе описана клеевая полимерная композиция, содержащая неэластомерный сополимер этилена и одного или более сомономеров, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, и эластомер. Неэластомерный сополимер присутствует в количестве от 60 до 95 мас.% от массы клеевой полимерной композиции, имеет средневесовую молекулярную массу M_w от 50000 до 80000 г/моль, молекулярно-массовое распределение M_w/M_n от 2,0 до 5,5, плотность от 0,925 до 0,945 г/см³ и не более 0,1 винильной группы на 1000 атомов углерода. Неэластомерный сополимер или неэластомерный сополимер и эластомер привиты кислотным прививающим агентом.

B1

039312

039312
B1

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к клеевой полимерной композиции, содержащей полиэтилен и эластомер, привитые кислотой, к изделию, содержащему слой клеевой полимерной композиции, в частности к многослойной трубе, такой как металлическая труба с покрытием, и к применению клеевой полимерной композиции для получения клеевого слоя, в частности клеевого слоя многослойной конструкции трубы, такой как металлическая труба с покрытием.

Проблема, решаемая настоящим изобретением

Многослойные конструкции, содержащие два, три, четыре, пять или более слоев, известны во многих областях применения, такие как защитное покрытие труб. В указанных многослойных конструкциях различные слои чаще всего состоят из разных материалов, соответственно обладающих разными физическими и химическими свойствами. Это приводит в результате к проблеме из-за отсутствия или недостаточного приклеивания примыкающих слоев друг к другу. Таким образом, как общеизвестно, чтобы улучшить адгезию состоящих из разных материалов примыкающих слоев и, следовательно, избежать расслаивания, при создании многослойной конструкции используют промежуточные клеевые слои.

Например, при покрытии металлических труб обычно используют трехслойную полимерную конструкцию. Она состоит из эпоксидного слоя, предназначенного для прочного приклеивания к внешней поверхности металлической стенки трубы, промежуточного клеевого слоя и внешнего защитного слоя полиолефина, который обычно представляет собой полиэтилен или полипропилен. Эта трехслойная конструкция проявляет улучшенные свойства по сравнению с ранее известными однослойными покрытиями. С одной стороны, эпоксидный слой проявляет улучшенное связывание с металлической стенкой, что позволяет избежать катодного отслаивания и обеспечивает меньшее проникновение кислорода, а внешний полиолефиновый слой, с другой стороны, обеспечивает хорошую механическую защиту и меньшее проникновение воды. Однако во избежание расслаивания полиолефинового слоя и эпоксидного слоя, которое может приводить к повреждению многослойного покрытия, между обоими слоями необходим клеевой слой.

Клеевые слои и материалы для их получения известны, например, из WO 99/37730 A1, где описана клеевая композиция, содержащая компонент сополимера этилена и от 2 до 35 мас.% полиэтилена с привитым металлоценом.

В JP 8208915 A описана клеевая полиэтиленовая композиция, содержащая привитый сополимер этилена/альфа-олефина, в качестве покрытия, например, для кабелей и стальных труб.

EP 0896044 A1 относится к клеевой композиции смолы, в частности, используемой для ламинированных материалов. Эта смола содержит статистический сополимер альфа-олефина/ароматического винилового соединения, частично или полностью модифицированный путем прививания.

В EP 0791628 B1 обеспечена клеевая композиция, содержащая привитый сополимер длинноцепочечного разветвленного этилен- α -олефина с агентом, придающим липкость, или сополимером этилена и винилацетата для использования в качестве пленочных слоев при приклеивании, например, к металлам.

В EP 1316598 B1 описана клеевая полимерная композиция, содержащая полиэтилен с привитой кислотой, полученный с использованием катализатора с единым центром полимеризации в количестве по меньшей мере 40 мас.% от композиции.

В WO 2009/103516 A2 описана клеевая полимерная композиция, содержащая полиэтилен с привитой кислотой, имеющий M_w/M_n от 6 до 30, плотность от 0,93 до 0,955 г/см³, M_w от 20000 до 500000 г/моль, от 0,01 до 20 СН₃/1000 атомов углерода и по меньшей мере 0,6 винильной группы на 1000 атомов углерода, в количестве по меньшей мере 50 мас.% композиции.

Несмотря на достижения предшествующего уровня техники сохраняется необходимость в клеевой полимерной композиции для применения при получении клеевых слоев для многослойных конструкций с улучшенными адгезионными свойствами.

Краткое изложение сущности изобретения

В настоящем изобретении обеспечена клеевая полимерная композиция, содержащая

а) неэластомерный сополимер этилена и одного или более сомономеров, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, который присутствует в количестве от 60 до 95 мас.% от массы клеевой полимерной композиции, имеет средневесовую молекулярную массу M_w от 50000 до 80000 г/моль, молекулярно-массовое распределение M_w/M_n от 2,0 до 5,5, плотность от 0,925 до 0,945 г/см³ и максимум 0,1 винильной группы на 1000 атомов углерода, и

б) эластомер, где неэластомерный сополимер или неэластомерный сополимер и эластомер привиты кислотным прививающим агентом.

В настоящем изобретении также обеспечено изделие, в частности многослойная труба, содержащая клеевой слой, который содержит клеевую полимерную композицию.

В настоящем изобретении также обеспечено применение клеевой полимерной композиции для получения клеевого слоя, в частности клеевого слоя трубы.

Подробное описание изобретения

Клеевая полимерная композиция по изобретению проявляет улучшенные адгезионные свойства, в частности, при использовании в качестве клеевого слоя. Например, клеевая полимерная композиция при

совместной экструзии в виде клеевого слоя в трехслойной конструкции для покрытия металлических труб демонстрирует улучшенные показатели прочности при отслаивании при 23°C.

Неэластомерный сополимер обладающей признаками изобретения клеевой полимерной композиции представляет собой неэластомерный сополимер этилена и одного или более α -ненасыщенных олефиновых сомономеров. Предпочтительно α -олефиновый(ые) сомономер(ы) содержит(ат) от 3 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 12 атомов углерода и наиболее предпочтительно от 3 до 8 атомов углерода.

Примеры α -олефиновых сомономеров включают пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, 1-децен и их смеси. Особенно предпочтительными сомономерами являются 1-бутен, 1-гексени и 1-октен.

Обычно количество сомономера в неэластомерном сополимере составляет от 1 до 30 мас.% и более предпочтительно от 1 до 5 мас.%.

Неэластомерный сополимер присутствует в количестве от 60 до 95 мас.% от массы клеевой полимерной композиции. В дополнительном предпочтительном воплощении изобретения неэластомерный сополимер присутствует в количестве от 70 до 90 мас.% от массы клеевой полимерной композиции.

Неэластомерный сополимер имеет средневесовую молекулярную массу M_w от 40000 до 90000 г/моль, более предпочтительно от 50000 до 80000 г/моль.

Неэластомерный сополимер имеет молекулярно-массовое распределение M_w/M_n от 2,0 до 5,5, более предпочтительно от 2,5 до 5,0.

Неэластомерный сополимер имеет плотность от 0,920 до 0,950 г/см³, более предпочтительно от 0,925 до 0,945 г/см³ и еще более предпочтительно от 0,930 до 0,942 г/см³.

Неэластомерный сополимер имеет от 0 до 0,1 винильной группы на 1000 атомов углерода, более предпочтительно от 0,01 до 0,07 винильной группы на 1000 атомов углерода.

Неэластомерный сополимер может не содержать длинноцепочечных разветвлений или иметь длинноцепочечные разветвления. Обычно количество длинноцепочечных разветвлений зависит от катализатора и от применяемых условий технологического процесса. Термин "длинноцепочечные разветвления" относится к разветвлениям, образующимся под действием условий полимеризации, а не к разветвлениям, вносимым полимеризуемыми молекулами сомономера.

Неэластомерный сополимер может быть получен способом, включающим любой известный в данной области техники катализатор, более предпочтительно любой известный в данной области техники катализатор с единым центром полимеризации.

Также возможно получение неэластомерного сополимера способом, включающим смесь катализатора с единым центром полимеризации и другого катализатора такой же или другой природы. В случае смеси катализатора с единым центром полимеризации и катализатора другой природы предпочтительно, чтобы по меньшей мере 90% неэластомерного сополимера клеевой полимерной композиции было получено с помощью катализатора с единым центром полимеризации.

Предпочтительно неэластомерный сополимер получают способом, включающим металлоценовый катализатор. Кроме того, катализатор содержит смесь металлоценового компонента на подложке и аллюмоксанового компонента.

Для получения неэластомерного сополимера можно использовать любой способ, например суспензионный, газофазный или способ полимеризации в растворе, либо комбинацию указанных выше способов.

Кроме того, обычно неэластомерный сополимер можно получить способом полимеризации в суспензии, например, как описано в US 3248179 A.

Стадиям полимеризации может предшествовать стадия предварительной полимеризации. Стадию предварительной полимеризации можно проводить в петлевом реакторе. Таким образом, предварительную полимеризацию предпочтительно проводят в инертном разбавителе, обычно в углеводородном растворителе, таком как метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, пентаны, гексаны, гептаны, октаны и т.д. или их смеси. Предпочтительно разбавитель представляет собой низкокипящий углеводород, имеющий от 1 до 4 атомов углерода, или смесь таких углеводородов. Температура на стадии предварительной полимеризации, как правило, составляет от 0 до 90°C, предпочтительно от 20 до 80°C и более предпочтительно от 50 до 75°C. Давление не является критическим и, как правило, составляет от 1 до 150 бар, предпочтительно от 40 до 80 бар. Количество этилена, подаваемое на стадии предварительной полимеризации, как правило, составляет от 100 до 6000 г/ч, предпочтительно от 2000 до 4000 г/ч. В качестве сомономера добавляют 1-бутен, и количество сомономера, подаваемое на стадии предварительной полимеризации, составляет от 10 г/ч до 400 г/ч, предпочтительно от 50 г/ч до 200 г/ч. Количество водорода на стадии предварительной полимеризации изменяется от 0 до 2 г/ч, предпочтительно от 0 до 0,4 г/ч.

Стадию полимеризации предпочтительно проводят в виде суспензионной полимеризации. Стадию полимеризации можно проводить в петлевом реакторе. Суспензионная полимеризация обычно проходит в инертном разбавителе, как правило в углеводородном растворителе, таком как метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, пентаны, гексаны, гептаны, октаны и т.д. или их смеси. Предпочтительно разбавитель

представляет собой низкокипящий углеводород, имеющий от 1 до 4 атомов углерода, или смесь таких углеводородов. Особенно предпочтительным разбавителем является пропан, возможно, содержащий незначительное количество метана, этана и/или бутана. Содержание этилена в жидкой фазе суспензии может составлять от 1 до около 50 мол.%, предпочтительно от около 2 до около 20 мол.% и, в частности, от около 2 до около 10 мол.%. Температура на стадии полимеризации, как правило, составляет от 60 до 100°C, предпочтительно от 70 до 90°C. Давление составляет от 1 до 150 бар, предпочтительно от 40 до 80 бар. Количество водорода, необходимое для достижения желаемого показателя текучести расплава (MFR), зависит от используемого катализатора и условий полимеризации. Молярное отношение водорода к этилену в процессе полимеризации, как правило, составляет от 0 до 4 г/ч, предпочтительно от 0 до 1 г/ч. Количество сомономера, необходимое для достижения желаемой плотности, зависит от типа сомономера, используемого катализатора и условий полимеризации.

В обладающей признаками изобретения клеевой полимерной композиции эластомер представляет собой эластомерный сополимер этилена. Эластомер может представлять собой этиленпропиленовый каучук (ЭПК), этилен- α -олефиновый эластомер, или пластомер, или каучук на основе сополимера этилена, пропилена и диенового мономера (ЭПДМ). Предпочтительно эластомер содержит эластомерный сополимер этилена с одним или более полярным мономером(ами). Предпочтительными примерами таких эластомеров являются этиленакрилаты и этиленалкилацетаты. Кроме того, предпочтительно, чтобы сомономер имел полярную группировку формулы $-C(O)-OC_1-C_6$ -алкил или $-C(O)-OC_1-C_6$ -алкил. Особенно предпочтительными эластомерами являются этиленвинилацетат (ЭВА), этиленметилакрилат (ЭМА), этиленметилметакрилат (ЭММА), этиленпропилакрилат и этиленбутилакрилат (ЭБА), в частности ЭБА.

Эластомер может быть получен любым известным в данной области техники способом, также включающим способы с использованием катализатора с единым центром полимеризации. Сополимеры акрилата получают свободнорадикальным способом.

В качестве кислотного прививающего агента может быть использован любой такой агент, известный специалистам в данной области техники как подходящий для этой цели.

Предпочтительно кислотный прививающий агент представляет собой ненасыщенную карбоновую кислоту или ее производное, такое как ангидриды, сложные эфиры и соли (как металлов, так и неметаллов). Предпочтительно ненасыщенная группа сопряжена с карбоксильной группой. Примеры таких прививающих агентов включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, надиковую кислоту, цитраконовую кислоту, итаконовую кислоту, кротоновую кислоту и их ангидриды, соли металлов, сложные эфиры, амиды или имиды.

Предпочтительными прививающими агентами являются малеиновая кислота, ее производные, такие как малеиновый ангидрид, и, в частности, малеиновый ангидрид.

Прививание может быть выполнено любым известным в данной области техники способом, таким как прививание в расплаве без растворителя или в растворе или дисперсии, либо в псевдооживленном слое. Обычно прививание выполняют в нагретом экструдере или смесителе, как описано, например, в US 3236917 A, US 4639495 A, US 4950541 A или US 5194509 A. Содержание этих документов включено в настоящий документ посредством ссылки. Обычно прививание выполняют в двухшнековом экструдере, таком как описано в US 4950541 A.

Прививание может быть выполнено в присутствии или в отсутствие инициатора радикальной полимеризации, но предпочтительно его выполняют в присутствии такого инициатора радикальной полимеризации, как органический пероксид, органический сложный перекисный эфир или органический гидропероксид.

Количество указанного кислотного прививающего агента, добавляемое в клеевую полимерную композицию перед прививанием, предпочтительно составляет от 0,01 до 3,0 мас.ч., более предпочтительно от 0,03 до 1,5 мас.ч. от массы клеевой полимерной композиции.

Прививание можно осуществлять либо на неэластомерный сополимер, либо на смесь неэластомерного сополимера и эластомера. Предпочтительно прививание осуществляют на смесь неэластомерного сополимера и эластомера.

Предпочтительно неэластомерный сополимер перед прививанием имеет показатель текучести расплава MFR₂ от 1 до 20 г/мин, более предпочтительно от 1 до 10 г/мин.

Неэластомерный сополимер может представлять собой одномодальный или мультимодальный полиэтилен. Предпочтительно неэластомерный сополимер представляет собой одномодальный полиэтилен.

Выражение "модальность полимера" относится к форме кривой его молекулярно-массового распределения (MWD), т.е. к внешнему виду графика зависимости массовой фракции полимера от его молекулярной массы. Если полимер получают в одном реакторе или в нескольких реакторах, при этом условия во всем реакторе (всех реакторах) одинаковы, при использовании катализатора с единым центром полимеризации получают только один тип полимера. В таком случае полученный полимер является одномодальным.

В предпочтительном воплощении изобретения клеевая полимерная композиция имеет значение MFR₂ (после прививания) от 0,1 до 10 г/мин, более предпочтительно от 1,0 до 6,0 г/мин.

Плотность клеевой полимерной композиции составляет от 0,925 до 0,945 г/см³, более предпочти-

тельно от 0,930 до 0,940 г/см³.

Клеевая полимерная композиция содержит неэластомерный сополимер и эластомер, как описано выше. В дополнение к этим компонентам в клеевой полимерной композиции могут также присутствовать традиционные добавки в небольших количествах, предпочтительно до 4 мас.%. Например, в клеевой полимерной композиции может присутствовать антиоксидант в количестве максимум 10000 млн⁻¹, более предпочтительно максимум 5000 млн⁻¹ и наиболее предпочтительно максимум 3000 млн⁻¹.

Предпочтительно клеевая полимерная композиция, кроме традиционных добавок, состоит из неэластомерного сополимера и эластомера, т.е. в нее не добавляют дополнительные полимерные компоненты до или после прививания. Традиционные добавки можно добавлять до или после прививания.

Клеевая полимерная композиция по данному изобретению наиболее полезна в качестве совместно экструдированного клея, хотя не исключены другие виды применения.

Настоящее изобретение также относится к изделию, содержащему клеевой слой, содержащий клеевую полимерную композицию, как описано выше. Такие изделия включают, например, трубы, кабели, пленки, изделия, изготавливаемые путем экструзионного покрытия, и изделия, используемые в инженерных областях применения. В последнем случае клеевую полимерную композицию можно также применять для обеспечения совместимости между различными слоями или деталями.

В предпочтительном воплощении изобретения клеевой слой в изделии примыкает к полиолефиновому слою.

Настоящее изобретение, в частности, относится к многослойной трубе, т.е. к трубе, содержащей многослойное покрытие с двумя, тремя, четырьмя, пятью или более слоями, которое содержит полиолефиновый слой и примыкающий к полиолефиновому слою клеевой слой, содержащий обладающую признаками изобретения клеевую полимерную композицию, как описано выше.

В предпочтительном воплощении настоящее изобретение также относится к металлической трубе с покрытием, содержащим полиолефиновый слой и слой полярного полимера, в частности эпоксидный слой, где между этими слоями находится клеевой слой, содержащий клеевую полимерную композицию в соответствии с любым из описанных выше воплощений изобретения. В частности, настоящее изобретение также относится к металлической трубе с трехслойным защитным покрытием, состоящим из внутреннего эпоксидного слоя, промежуточного клеевого слоя, содержащего обладающую признаками изобретения клеевую полимерную композицию, и внешнего полиолефинового слоя, такого как полиэтиленовый или полипропиленовый слой.

Кроме того, настоящее изобретение относится к применению клеевой полимерной композиции, как описано выше, для получения клеевого слоя. Предпочтительно настоящее изобретение дополнительно относится к применению клеевой полимерной композиции для получения клеевого слоя в изделии, таком как, например, труба, кабель, пленка, изделие, изготовленное с помощью экструзионного покрытия, и изделия, используемые в инженерных областях применения. В этих упомянутых последними изделиях клеевую полимерную композицию можно также применять для обеспечения совместимости между различными слоями или деталями.

В предпочтительном воплощении настоящее изобретение также относится к применению клеевой полимерной композиции для получения клеевого слоя трубы. В частности, настоящее изобретение также относится к применению клеевой полимерной композиции для получения клеевого слоя покрытия металлической трубы с трехслойным защитным покрытием, как описано выше.

При получении металлических труб с покрытием, имеющих трехслойное покрытие, предпочтительно сначала получают эпоксидный слой путем распыления эпоксидной смолы в форме порошка или жидкости в одно- или двухкомпонентной форме на нагретую внешнюю поверхность металлической стенки. Таким образом, эпоксидная смола формирует тонкий слой, который прочно приклеивается к металлической поверхности. Затем на эпоксидный слой совместно экструдировывают клеевой и внешний полиолефиновый слой, предпочтительно представляющий собой полиэтиленовый или полипропиленовый слой. Клей можно также наносить путем распыления клея в форме порошка на эпоксидный слой.

Методы

Индекс расплава.

Показатель текучести расплава (MFR) определяют при нагрузке 2,16 кг при 190°C в соответствии с методом В стандарта ИСО 1133-1 и указывают в г/10 мин.

Плотность.

Плотность полимера измеряют в соответствии с методом А стандарта ИСО 1183-1, используя пресованные в формах образцы.

Количественное определение микроструктуры с помощью ЯМР спектроскопии: сомомеры этилен-бутен и этилен-гексен.

Для количественного определения содержания сомомера в полимерах используют количественную ядерную магнитно-резонансную спектроскопию (ЯМР).

Количественные спектры ¹³C{¹H} ЯМР регистрируют в состоянии расплава на ЯМР спектрометре Bruker Avance III 500, работающем при частоте 500,13 и 125,76 МГц соответственно для ¹H и ¹³C. Все спектры регистрируют с использованием ¹³C-оптимизированной вращающейся под магическим углом

(MAS) 7 мм измерительной головки при 150°C, используя газ азот для всех пневматических устройств. Приблизительно 200 мг материала плотно набивают в циркониевый ротор MAS с внешним диаметром 7 мм и центрифугируют при 4 кГц. Эти настройки были выбраны прежде всего из-за высокой чувствительности, необходимой для быстрой идентификации и точного количественного определения (Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207: 382, Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 2128, Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373). Стандартное одноимпульсное возбуждение применяют, используя транзитный ядерный эффект Оверхаузера (NOE) при кратковременных задержках повторных циклов 3 с (Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004;37:813., Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382.) и схему разрыва связей

RS-HEPT (Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239, Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007, 45, S1, S198). На один спектр регистрируют в общей сумме 1024 (1k) перехода. Эти настройки были выбраны в связи с высокой чувствительностью к низкому содержанию сомономеров.

Количественные ЯМР спектры $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ обрабатывают, интегрируют и определяют их количественно определяемые свойства, используя специальные автоматические программы спектрального анализа. Все химические сдвиги соотносят с внутренним стандартом общего сигнала метилена (δ^+) при 30,00 ppm (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201).

Количественное определение сомономеров в сополимерах этилена и бутена.

Наблюдают характеристические сигналы, соответствующие включению 1-бутена (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201), и рассчитывают все содержания относительно всех остальных мономеров, присутствующих в полимере.

Наблюдают характеристические сигналы, полученные от изолированного включения 1-бутена, т.е. последовательности сомономера EEBEE. Изолированное включение 1-бутена определяют количественно, используя интеграл сигнала при 39,84 млн⁻¹, относящегося к центрам *B2, с учетом количества регистрируемых центров на сомономер, по формуле

$$V=I_{*B2}$$

При наблюдении характеристических сигналов, полученных от последовательного включения 1-бутена, т.е. последовательности сомономеров EBBE, такое последовательное включение 1-бутена рассчитывают, используя интеграл сигнала при 39,4 млн⁻¹, относящегося к центрам $\alpha\alpha B2B2$, соответствующих количеству регистрируемых центров на сомономер, по формуле

$$VB=2 \times I_{\alpha\alpha B2B2}$$

При наблюдении дополнительных характеристических сигналов, полученных от непоследовательного включения 1-бутена, т.е. последовательности сомономеров EBEVE, такое непоследовательное включение 1-бутена рассчитывают, используя интеграл сигнала при 24,7 млн⁻¹, относящегося к центрам $\beta\beta B2B2$, соответствующих количеству регистрируемых центров на сомономер, по формуле

$$VEB=2 \times I_{\beta\beta B2B2}$$

Из-за перекрытия центров *B2 и * $\beta B2B2$ изолированно (EEBEE) и непоследовательно включенного (EBEVE) 1-бутена соответственно общее количество изолированных включений 1-бутена корректируют по количеству непоследовательно присутствующего 1-бутена по формуле

$$V=I_{*B2}-2 \times I_{\beta\beta B2B2}$$

При отсутствии других сигналов, указывающих на другие последовательности сомономеров, т.е. инициацию цепи бутена, экспериментально полученное общее содержание сомономера 1-бутена рассчитывают исключительно на основании количества последовательностей изолированного (EEBEE), последовательного (EBBE) и непоследовательного (EBEVE) сомономера 1-бутена по формуле

$$V_{\text{суммарное}}=V+VB+VEB$$

Наблюдают характеристические сигналы, полученные от насыщенных концевых групп. Содержание таких насыщенных концевых групп определяют количественно на основании среднего значения интеграла сигналов 22,84 и 32,23 млн⁻¹, относящихся к 2s и 3s центрам соответственно, по формуле

$$S=(1/2) \times (I_{2s}+I_{3s})$$

Относительное содержание этилена определяют количественно на основании интеграла всех сигналов метилена (δ^+) при 30,00 млн⁻¹ по формуле

$$E=(1/2) \times I_{\delta^+}$$

Суммарное содержание сомономера этилена рассчитывают на основании всех сигналов метилена и с учетом количества звеньев этилена, присутствующего в других наблюдаемых последовательностях сомономеров или концевых групп, по формуле

$$E_{\text{суммарное}}=E+(5/2) \times V+(7/2) \times VB+(9/2) \times VEB+(3/2) \times S$$

Таким образом, суммарную молярную долю 1-бутена в полимере рассчитывали по формуле

$$fB=(V_{\text{суммарное}})/(E_{\text{суммарное}}+V_{\text{суммарное}})$$

Суммарное включение сомономера 1-бутена в молярных процентах рассчитывают на основании молярной доли обычным путем по формуле

$$B[\text{мол.}\%]=100 \times fB$$

Суммарное включение сомономера 1-бутена в процентах по массе рассчитывают на основании молярной доли стандартным способом по формуле

$$B[\text{мас.}\%]=100 \times (fB \times 56,11) / ((fB \times 56,11) + ((1-fB) \times 28,05))$$

Количественное определение сомономеров в сополимерах этилена и гексена.

Наблюдают характеристические сигналы, соответствующие включению 1-гексена (J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201), и рассчитывают все содержания относительно всех остальных мономеров, присутствующих в полимере.

Наблюдают характеристические сигналы, полученные от изолированного включения 1-гексена, т.е. последовательности сомономера ЕЕНЕЕ. Изолированное включение 1-гексена определяют количественно, используя интеграл сигнала при 38,29 млн⁻¹, относящегося к центрам *B4, с учетом количества регистрируемых центров на сомономер по формуле

$$H=I_{*B4}$$

При наблюдении характеристических сигналов в результате последовательного включения 1-гексена, т.е. последовательности сомономеров ЕННЕ, такое последовательное включение 1-гексена рассчитывают, используя интеграл сигнала при 40,46 млн⁻¹, относящегося к центрам ααB4B4, соответствующих количеству регистрируемых центров на сомономер, по формуле

$$HH=2 \times I_{\alpha\alpha B4B4}$$

При наблюдении характеристических сигналов, полученных от непоследовательного включения 1-гексена, т.е. последовательности сомономеров ЕНЕНЕ, такое последовательное включение 1-гексена рассчитывают, используя интеграл сигнала при 24,7 млн⁻¹, относящегося к центрам ββB4B4, соответствующих количеству регистрируемых центров на сомономер, по формуле

$$HEN=2 \times I_{\beta\beta B4B4}$$

Из-за перекрытия центров *B4 и *βB4B4 изолированно (ЕЕНЕЕ) и непоследовательно включенного (ЕНЕНЕ) 1-гексена соответственно общее количество изолированных включений 1-гексена корректируют по количеству непоследовательно присутствующего 1-гексена по формуле

$$H=I_{*B4}-2 \times I_{\beta\beta B4B4}$$

При отсутствии других сигналов, указывающих на другие последовательности сомономеров, т.е. инициацию цепи 1-гексена, общее экспериментально полученное содержание сомономера 1-гексена рассчитывают исключительно на основании количества последовательностей изолированного (ЕЕНЕЕ), последовательного (ЕННЕ) и непоследовательного (ЕНЕНЕ) сомономера 1-гексена по формуле

$$H_{\text{суммарное}}=H+HH+HEN$$

Наблюдают характеристические сигналы, полученные от насыщенных концевых групп. Содержание таких насыщенных концевых групп определяют количественно на основании среднего значения интеграла сигналов 22,84 и 32,23 млн⁻¹, относящихся к 2s и 3s центрам соответственно, по формуле

$$S=(1/2) \times (I_{2s}+I_{3s})$$

Относительное содержание этилена определяли количественно на основании интеграла всех сигналов метилена (δ+) при 30,00 млн⁻¹ по формуле

$$E=(1/2) \times I_{\delta+}$$

Суммарное содержание сомономера этилена рассчитывают на основании всех сигналов метилена и с учетом количества звеньев этилена, присутствующего в других наблюдаемых последовательностях сомономеров или концевых групп, по формуле

$$E_{\text{суммарное}}=E+(5/2) \times H+(7/2) \times HH+(9/2) \times HEN+(3/2) \times S$$

Таким образом, суммарную молярную долю 1-гексена в полимере рассчитывают по формуле

$$fB=(B_{\text{суммарное}})/(E_{\text{суммарное}}+H_{\text{суммарное}})$$

Суммарное включение сомономера 1-гексена в молярных процентах рассчитывают на основании молярной доли обычным путем по формуле

$$H[\text{мол.}\%]=100 \times fH$$

Суммарное включение сомономера 1-гексена в процентах по массе рассчитывают на основании молярной доли стандартным способом по формуле

$$H[\text{мас.}\%]=100 \times (fH \times 84,16) / ((fH \times 84,16) + ((1-fH) \times 28,05))$$

Средние значения молекулярной массы, молекулярно-массовое распределение (M_n , M_w , M_z , MWD).

Средние значения молекулярной массы (M_z , M_w и M_n), молекулярно-массовое распределение (MWD) и его широта, описываемая индексом полидисперсности, $PDI= M_w/M_n$ (где M_n представляет собой среднечисловую молекулярную массу, а M_w представляет собой средневесовую молекулярную массу), были определены методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) в соответствии со стандартами ИСО 16014-1:2003, ИСО 16014-2:2003, ИСО 16014-4:2003 и ASTM D 6474-12 с помощью следующих формул:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

Для постоянного объема элюирования интервал ΔV_i , где A_i и M_i представляют собой площадь узкого участка хроматографического пика и молекулярную массу полиолефина (M_w), соответственно связан с объемом элюирования V_i , где N равно количеству точек данных, полученных на хроматограмме между пределами интегрирования. Интегрирование пика было выполнено в соответствии со стандартом ИСО 16017-1:2003, что означает, что пики масла и антиоксиданта ниже 1000 г/моль не включают в расчет MWD.

Для ГПХ используют высокотемпературный прибор, оборудованный инфракрасным (ИК) детектором (IR5) производства компании PolymerChar (г. Валенсия, Испания) и оборудованный защитными колонками 3x Agilent-PLgel Olexis и 1x Agilent-PLgel Olexis. В качестве растворителя и подвижной фазы использовали 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ), стабилизированный 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом. Хроматографическая система работала при 160°C и при постоянной скорости потока 1 мл/мин. Для анализа в колонку вводят 200 мкл образца. Сбор данных осуществляют с помощью программного обеспечения PolymerChar GPCone.

Для калибровки набора колонок используют универсальную калибровку (в соответствии с ИСО 16014-2:2003) стандартным раствором полистирола 19 (ПС) с узким MWD в диапазоне от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль. Стандартный раствор ПС растворяют при 160°C в течение 15 мин. Преобразование максимальной молекулярной массы полистирола в молекулярные массы полиолефина осуществляют, используя уравнение Марка-Хоувинка и следующие константы Марка-Хоувинка:

$$K_{\text{ПС}} = 19 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \quad \alpha_{\text{ПС}} = 0,655$$

$$K_{\text{ПЭ}} = 39 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \quad \alpha_{\text{ПЭ}} = 0,725$$

$$K_{\text{ПП}} = 19 \times 10^{-3} \text{ мл/г}, \quad \alpha_{\text{ПП}} = 0,725$$

Для аппроксимации данных калибровки используют аппроксимацию с помощью полинома третьего порядка.

Все образцы готовят в диапазоне концентраций от 0,5 до 1 мг/мл и растворяют при 160°C в течение 3 часов при постоянном мягком перемешивании.

Прочность при отслаивании.

Прочность при отслаивании означает относительную прочность связывания между эпоксидным слоем и клеевым слоем. Прочность при отслаивании композиций покрытия измеряют при 23°C в соответствии с ИСО 21809-1:2011, используя машину для испытаний на растяжение Zwick Roell со следующими изменениями метода: прочность при отслаивании регистрируют в течение 3 мин, после чего рассчитывают среднее значение на данном трехминутном интервале. Это среднее значение соответствует указанной прочности композиции при отслаивании.

Ненасыщенность.

Для количественного определения содержания присутствующих в полимерах ненасыщенных групп используют количественную ядерную магнитно-резонансную спектроскопию (ЯМР).

Количественные спектры ^1H ЯМР регистрируют в состоянии раствора на ЯМР спектрометре Bruker Avance III 400, работающем при частоте 400,15 МГц. Все спектры регистрируют с использованием C-оптимизированной измерительной головки 10 мм с избирательным возбуждением при 125°C, используя газ азот для всех пневматических устройств. Приблизительно 250 мг материала растворяют в 1,2-тетрахлорэтано-d₂ (ТХЭ-d₂), используя приблизительно 3 мг Hostanox 03 (CAS 32509-66-3) в качестве стабилизатора. Применяют стандартное одноимпульсное возбуждение с использованием импульса 30 градусов, релаксационной задержкой 10 с и вращения образца при 10 Гц. Всего регистрируют 128 переходов на спектр, используя 4 холостых сканирования. Эти настройки были выбраны прежде всего в связи с высокой чувствительностью, необходимой для количественного определения ненасыщенности и стабильности винилиденовых групп (He, Y., Qiu, X., and Zhou, Z., Mag. Res. Chem. 2010, 48, 537-542, Busico, V. et. al. Macromolecules, 2005, 38 (16), 6988-6996). Все химические сдвиги косвенно соотносили с триметилсиланом (ТМС) при 0,00 млн⁻¹, используя сигнал, полученный в результате остаточного протонированного растворителя при 5,95 млн⁻¹.

Наблюдают характеристические сигналы, соответствующие присутствию концевых алифатических винильных групп ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$), и их количество определяют, используя интеграл двух спаренных неэквивалентных протонов концевых групп CH_2 (Va и Vb) при 4,95, 4,98 и 5,00 и 5,05 млн⁻¹, определяющих количество регистрируемых центров на функциональную группу, по формуле

$$N_{\text{винил}} = IVab/2$$

Наблюдают характеристические сигналы, соответствующие присутствию внутренних винилидено-

вых групп ($RR'C=CH_2$), и их количество определяют, используя интеграл двух протонов групп CH_2 (D) при $4,74 \text{ млн}^{-1}$, определяющих количество регистрируемых центров на функциональную группу, по формуле

$$N_{\text{винилиден}} = ID/2$$

При наблюдении характеристических сигналов, соответствующих присутствию внутренних цис-винилиденовых групп ($E-RCH=CHR'$) или родственной структуры, их количество определяют, используя интеграл двух протонов групп CH (C) при $5,39 \text{ млн}^{-1}$, определяющих количество регистрируемых центров на функциональную группу, по формуле

$$N_{\text{цис}} = IC/2$$

Если характеристические сигналы, соответствующие присутствию цис-винилиденовых групп ($E-RCH=CHR'$) или родственной структуры, визуально не наблюдались, эти группы не подсчитываются, и показатель $N_{\text{цис}}$ не используют.

Наблюдают характеристические сигналы, соответствующие присутствию внутренних транс-винилиденовых групп ($Z-RCH=CHR'$), их количество определяют, используя интеграл двух протонов групп CH (T) при $5,45 \text{ млн}^{-1}$, определяющих количество регистрируемых центров на функциональную группу, по формуле

$$N_{\text{транс}} = IT/2$$

Наблюдают характеристические сигналы, соответствующие присутствию внутренних транс-замещенных винилиденовых групп ($RCH=CR'R''$) или родственной структуры и определяют их количество, используя интеграл протона группы CH ($T_{\text{рис}}$) при $5,14 \text{ млн}^{-1}$, определяющей количество регистрируемых центров на функциональную группу, по формуле

$$N_{\text{трис}} = IT_{\text{рис}}$$

Стабилизатор Hostanox 03 определяют количественно, используя интеграл мультиплета от ароматических протонов (A) при $6,92$, $6,91$, $6,69$ и при $6,89 \text{ млн}^{-1}$, определяющих количество регистрируемых центров на молекулу, по формуле

$$H = IA/4$$

Как характерно для количественного определения ненасыщенности в полиолефинах, ненасыщенность определяли количественно относительно общего количества атомов углерода даже несмотря на количественное определение с помощью 1H ЯМР спектроскопии. Это позволяет провести прямое сравнение с количествами других микроструктур, выведенными непосредственно из ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Общее количество атомов углерода рассчитывают на основании интеграла всего сигнала алифатических групп между $2,85$ и $-1,00 \text{ млн}^{-1}$ с поправкой на сигналы от метильной группы стабилизатора и атомов углерода, относящихся к ненасыщенной функциональной группе, не включенной в эту область, по формуле

$$NC_{\text{суммарное}} = (I_{\text{общее}} - 42 \times H) / 2 + 2 \times N_{\text{винил}} + 2 \times N_{\text{винилиден}} + 2 \times N_{\text{цис}} + 2 \times N_{\text{транс}} + 2N_{\text{трис}}$$

Содержание ненасыщенных групп (U_x) рассчитывают на основании количества ненасыщенных групп в полимере на тысячу атомов углерода ($kCHn$) по формуле

$$U_x = 1000 \times N_x / NC_{\text{суммарное}}$$

Содержание винильных групп ($U_{\text{винил}}$) рассчитывают на основании количества винильных групп в полимере на тысячу атомов углерода ($kCHn$) по формуле

$$U_{\text{винил}} = 1000 \times N_{\text{винил}} / NC_{\text{суммарно}}$$

Примеры

Полиэтилен А (обладающий признаками изобретения).

Полиэтилен средней плотности получают с использованием катализатора с единым центром полимеризации. В качестве катализатора используют содержащий алюмоксан катализатор, нанесенный на подложку, содержащую металлоцен-бис(1-метил-3-н-бутилциклопентадиенил)циркония (IV) хлорид, и технологию с усиленным активатором ActivCat® производства компании Albemarle Corporation.

Предварительную полимеризацию проводят в первом петлевом реакторе для суспензионной полимеризации, а последующую полимеризацию проводят во втором петлевом реакторе для суспензионной полимеризации. Условия полимеризации можно найти в табл. 1.

Таблица 1

Реактор для предварительной полимеризации	
Температура (°C)	50,0
Давление (бар)	57,1
Подача этилена (кг/ч)	2,0
Подача 1-бутена (г/ч)	201,0
Петлевой реактор	
Температура (°C)	85,0
Давление (бар)	55,0
Концентрация этилена (мол.%)	4,7
Отношение 1-бутен/этилен (моль/кмоль)	98,0
Подача пропана (кг/ч)	92,3
Плотность по гидростатическим весам, пластина (г/см ³)	0,938
MFR2 (г/10 мин)	5,3
Пеллета	
MFR2 (г/10 мин)	5,4
Плотность (г/см ³)	0,939

Полиэтилен В (сравнительный).

Полиэтилен средней плотности получают с использованием катализатора с единым центром полимеризации в соответствии с примером 1 WO 95/12622 A1. Полимеризацию проводят в соответствии с примером 1 EP 1316598 B1.

Полиэтилен С (сравнительный).

Полиэтилен средней плотности получают с использованием смешанного железного катализатора и катализатора с единым центром полимеризации. Готовят катализаторы и проводят полимеризацию в соответствии с примером 4 WO 2009/103516 A2.

Сводные данные о свойствах обладающего признаками изобретения и сравнительного полиэтиленов приведены в табл. 2.

Таблица 2

	Полиэтилен А (обладающий признаками изобретения)	Полиэтилен В (сравнительный)	Полиэтилен С (сравнительный)
Плотность (г/см ³)	0,939	0,934	0,936
MFR2 (г/10 мин)	5,4	6,0	2,5
M _n (г/моль)	14 750		
M _w (г/моль)	67 550		95 693
M _z (г/моль)	134 000		280 975
M _w /M _n	2,8		8,9
Сомономер (мас.%)	C ₄ 1,5		C ₆ 5,6
Винил/кСНп	0,04		1,08

Композиции 1 и 2 (обладающие признаками изобретения).

Композиции клеевой смеси прививают в экструдере Werner & Pfleiderer ZSK 30 мм с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении. Для композиций 1 и 2 использовали полиэтилен А. Композиции клеевой смеси показаны в табл. 3.

Для улучшения гибкости добавляли эластомер этилена и бутилакрилата, имеющий плотность 0,926 г/см³, MFR2 4,5 г/10 мин и содержание бутилакрилата 27 мас.%. Прививание было достигнуто за счет добавления различных количеств малеинового ангидрида. Инициатор полимеризации пероксид (Perkadox 14S-fl, Akzo Nobel) подают в виде 10%-ного раствора в изододекане. Температура экструдера изменялась с 170 до 210°C, а скорость вращения экструдера устанавливают на 200 об/мин.

Композиция 3 (сравнительная).

Композицию 3 готовят в соответствии с примером 2 (композиция 2) документа EP 1316598 B1.

Композиция 4 (сравнительная).

Для композиции 4 используют полиэтилен С. Композицию 4 готовят в соответствии с примером 6 документа WO 2009/103516 A2.

Таблица 3

	Композиция 1 (обладающая признаками изобретения)	Композиция 2 (обладающая признаками изобретения)	Композиция 3 (сравнительная)	Композиция 4 (сравнительная)
Полиэтилен (мас.%)	77,1	73,1	69,2	55,0 + 14,9 (привитый)
Эластомер этилена и бутилакрилата (мас.%)	22,0	26,0	29,7	30,0
Малеиновый ангидрид (мас.%)	0,40	0,40	0,50	0,08
Раствор пероксида (мас.%)	0,5	0,5	0,5	
Антиоксидант (мас.%)	нет	нет	0,1	

Обработка композиций 1 и 2.

В табл. 4 показаны свойства привитых композиций клеевых смесей и адгезионные свойства совместно экструдированных клеев, наносимых в виде покрытия на стальные трубы.

На них распыляют эпоксидный порошок в качестве антикоррозионного покрытия, при этом температура вращающегося стального трубопровода (8 м/мин) составляла 200-220°C. На эпоксидный слой совместно экструдировали композицию клеевой смеси и внешний слой обычного полиэтилена высокой плотности. Совместную экструзию выполняют с помощью одношнековых экструдеров KrausMaffei 45 мм и Barmag 45 мм. Температура композиции клеевой смеси и полиэтилена высокой плотности в головках соответствующих экструдеров составляла приблизительно 220°C. И композицию клеевой смеси, и слой полиэтилена высокой плотности плотно прикатывают к покрываемой поверхности силиконовым нажимным роликом. Величина толщины эпоксидного слоя составляет 145 мкм, композиции клеевой смеси - 430 мкм, а полиэтиленового внешнего слоя - 4,0 мм. Оценку охлажденной трехслойной композиции проводят путем измерения прочности при отслаивании с помощью машины для испытаний на растяжение Zwick Roell.

Обработка композиции 3.

Обработку композиции 3 выполняют в соответствии с примером 3 документа EP 1316598 B1.

Обработка композиции 4.

Покрытие стальной пластины и измерение прочности при отслаивании выполняют в соответствии с примерами документа WO 2009/103516 A2.

Таблица 4

	Композиция 1 (обладающая признаками изобретения)	Композиция 2 (обладающая признаками изобретения)	Композиция 3 (сравнительная)	Композиция 4 (сравнительная)
MFR2 (г/10 мин)	1,2	1,1	1,2	1,9
Плотность (г/см ³)	(Не измерено)	0,935	0,934	0,931
Прочность при отслаивании при 23 °С (Н/см)	568	580	468	540

Прочность при отслаивании при 23°C смеси привитых композиций 1 и 2 лучше по сравнению с композициями сравнительных примеров.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Клеевая полимерная композиция, содержащая

а) неэластомерный сополимер этилена и одного или более α -ненасыщенных олефиновых сомономеров, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, который присутствует в количестве от 60 до 95 мас.% от массы клеевой полимерной композиции, имеет средневесовую молекулярную массу M_w от 50000 до 80000 г/моль, молекулярно-массовое распределение M_w/M_n от 2,0 до 5,5, плотность от 0,925 до 0,945 г/см³ и не более 0,1 винильной группы на 1000 атомов углерода, и

б) эластомерный сополимер этилена, где неэластомерный сополимер или неэластомерный сополимер и эластомерный сополимер этилена привиты кислотным прививающим агентом.

2. Клеевая полимерная композиция по п.1, где неэластомерный сополимер присутствует в количестве от 70 до 90 мас.% от массы клеевой полимерной композиции.

3. Клеевая полимерная композиция по п.1 или 2, где неэластомерный сополимер имеет MFR₂ от 1 до 20 г/10 мин, более предпочтительно от 1 до 10 г/10 мин.

4. Клеевая полимерная композиция по любому из пп.1-3, где указанный компонент а) имеет плотность от 0,930 до 0,942 г/см³.

5. Клеевая полимерная композиция по любому из пп.1-4, где неэластомерный сополимер обладает одномодальным молекулярно-массовым распределением.

6. Клеевая полимерная композиция по любому из пп.1-5, где неэластомерный сополимер получен способом с использованием катализатора с единым центром полимеризации.

7. Клеевая полимерная композиция по п.6, где катализатор с единым центром полимеризации содержит металлоценовый компонент на подложке и алюмоксановый компонент.

8. Клеевая полимерная композиция по любому из пп.1-7, имеющая значение MFR₂ от 0,1 до 10 г/10 мин, предпочтительно от 1,0 до 6,0 г/10 мин.

9. Клеевая полимерная композиция по любому из пп.1-8, имеющая плотность от 0,925 до 0,945 г/см³, более предпочтительно от 0,930 до 0,940 г/см³.

10. Клеевая полимерная композиция по любому из пп.1-9, где кислотный прививающий агент представляет собой ненасыщенную карбоновую кислоту или ее производное, более предпочтительно малеиновую кислоту или ее производное, в частности малеиновый ангидрид.

11. Клеевая полимерная композиция по любому из пп.1-10, где кислотный прививающий агент присутствует в количестве от 0,01 до 3,0 мас.ч., более предпочтительно от 0,03 до 1,5 мас.ч. от массы клеевой полимерной композиции.

12. Клеевая полимерная композиция по любому из пп.1-11, где эластомерный сополимер этилена имеет полярные сомономерные группы.

13. Изделие, содержащее клеевой слой, содержащий клеевую полимерную композицию по любому из пп.1-12.

14. Применение клеевой полимерной композиции по любому из пп.1-12 для получения клеевого слоя.

