



(10) **DE 10 2011 077 510 A1** 2012.12.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 077 510.2**

(22) Anmeldetag: **14.06.2011**

(43) Offenlegungstag: **20.12.2012**

(51) Int Cl.: **C09J 133/08 (2011.01)**

C09J 11/08 (2011.01)

C09J 11/00 (2011.01)

C09J 163/00 (2011.01)

C09J 7/00 (2011.01)

(71) Anmelder:
tesa SE, 20253, Hamburg, DE

(72) Erfinder:
Schümann, Uwe, Dr., 25421, Pinneberg, DE; Weiland, Kirstin, 21035, Hamburg, DE; Ellringmann, Kai, Dr., 22589, Hamburg, DE; Kupsy, Marco, 25451, Quickborn, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Primer zur Verbesserung der Adhäsion von Klebebändern auf schwer verklebbaren Kunststoffen und Metallen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Primer, umfassend eine in einem oder mehreren Lösemitteln gelöste oder dispergierte Mischung aus

I) einem Haftklebstoff, umfassend zumindest eine Basispolymerkomponente erhältlich durch radikalische Copolymerisation folgender Monomere:

a) mindestens einem Acrylsäureester eines linearen, primären Alkohols mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,

b) mindestens einem Acrylsäureester eines verzweigten, nichtzyklischen Alkohols mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,

c) 8 bis 15 Masseprozent Acrylsäure, bezogen auf die Summe der Monomere,

d) optional bis zu 10 Masseprozent weiterer copolymerisierbarer Monomere, bezogen auf die Summe der Monomere, II) mindestens einem thermischen Vernetzer auf Basis eines Metallacetylacetonats, eines Metallalkoxids oder eines Alkoxy-Metallacetylacetonats,

III) mindestens einem chlorierten Polyolefin, dadurch gekennzeichnet, dass

die Konzentration der Summe der thermischen Vernetzer bezogen auf die Summe der Basispolymerkomponenten des Haftklebstoffs im Bereich von 0,05 Masseprozent bis 5,0 Masseprozent beträgt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Primer-Zusammensetzung für die Verbesserung der Adhäsion von Klebebändern auf schwer verklebbaren Substraten, insbesondere auf verzinktem Stahl sowie auf thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, wie zum Beispiel PP/EPDM.

Stand der Technik

[0002] Primer, oft auch Haftvermittler oder Adhesion Promoter genannt, sind vielfach in Form von kommerziellen Produkten oder aus der technischen Literatur bekannt. Eine Übersicht über die in Primer-Formulierungen verwendbaren Stoffe bzw. Stoffklassen findet sich in J.Bielemann, Lackadditive (1998), Kap. 4.3., S.114–129.

[0003] Primerzusammensetzungen werden in einer Vielzahl von Patentschriften offenbart, jedoch werden nur in wenigen Schriften Primer beschrieben, mit denen eine Haftungsverbesserung von Klebebändern erreicht werden soll.

[0004] In der Schrift WO 2008/094721 A1 wird im Zusammenhang mit Klebebandanwendungen eine Primerzusammensetzung auf Basis eines maleinsäureanhydridmodifizierten Polyolefins und eines organischen Diamins vorgeschlagen, mit der eine Haftungsverbesserung auf polyolefinbasierten Materialien erzielt werden soll.

[0005] In der JP 2008-156566 A wird für Klebebandanwendungen eine Primerzusammensetzung auf Basis eines azidischen Acrylat-Polymers und eines fluorhaltigen Copolymers offenbart.

[0006] Zur Verbesserung der Haftung eines Klebebandes auf melaminharzangestrichenen Substraten schlägt die WO 02/100961 A1 eine Primerzusammensetzung vor, die ein gepropftes Copolymer eines Acrylat-Copolymers, gepropft mit einer Aminoalkylgruppe, die endständige primäre Aminogruppen enthält, weiterhin ein Acrylat-Copolymer mit Carboxylgruppen in der molekularen Kette und ein Lösungsmittel enthält.

[0007] Die WO 03/052021 A1 beschreibt eine Primerzusammensetzung, die ein Polydiorganosiloxan-Polyharnstoff mit elektronenreichen Gruppen enthält und die Gestalt eines Primers, eines Klebstoffs, eines Haftklebstoffs oder eines anderen Beschichtungstoffes haben kann. Auch diese Primerzusammensetzung wird in Zusammenhang mit Klebebandanwendungen genannt.

[0008] In den Schriften EP 833 865 B1, EP 833 866 B1, EP 739 383 B1 und US 5,602,202 werden Primerzusammensetzungen auf Basis von

Mischungen aus Styrol- / Dien-Blockcopolymeren oder Styrol- / hydriertem Dien-Blockcopolymeren und ausgewählten Polyacrylaten beschrieben, die die Haftung von beidseitig haftklebrigen geschäumten Klebebändern auf sowohl niederenergetischen als auch höherenergetischen Oberflächen verbessern sollen.

[0009] Für den Gebrauch als Primerschicht innerhalb eines Klebebandes beschreibt die WO 03/035779 A eine Primerzusammensetzung auf Basis eines maleinierten thermoplastischen Elastomers, eines nicht-halogenierten Polyolefins und eines Harzes.

[0010] Mit den beschriebenen Primerzusammensetzungen kann zwar die Haftung von Klebebändern auf bestimmten Substraten verbessert werden, jedoch ist kein Primer bekannt, der einerseits die Haftung von Klebebändern so stark verbessert, dass die Klebebänder nach einer Verklebungszeit von drei oder mehr Tagen nur unter eigener Zerstörung oder Zerstörung des Substrats vom Substrat entfernt werden können und andererseits noch für eine gewisse kurze Zeit nach der Applikation, zum Beispiel für eine Zeit von bis zu drei Minuten, eine adhäsive Ablösung und gegebenenfalls Repositionierung eines Klebebandes ermöglicht, insbesondere eines Klebebandes, das eine geschäumte oder schaumartige Elastomerschicht enthält und für dauerhafte, klebstarke Verbindungen konzipiert ist. Insbesondere ist kein Primer bekannt, mit dem dieser Effekt bei Klebebandapplikationen sowohl einerseits auf verzinktem Stahl als auch andererseits auf thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, wie zum Beispiel PP/EPDM erreicht wird.

[0011] Neben den in Patentschriften beschriebenen Primern gibt es kommerzielle Produkte, wie zum Beispiel die 3M Primer 94[®] oder 4298 UV[®], die die Aufgabe der Verbesserung der Haftung von Klebebändern auf schwer verklebbaren, insbesondere sowohl unpolaren Untergründen wie Kunststoffen auf Basis von Polypropylen/Ethylenpropyldienmonomeren (PP/EPDM) als auch Metallen wie verzinkten Stahl sehr gut erfüllen. Nachteilig ist aber auch hier, dass unmittelbar nach der Applikation eines Klebebandes auf dem mit dem Primer beschichteten Untergrund eine derart starke Haftung aufgebaut wird, dass ein Klebeband, insbesondere ein Klebeband, das eine geschäumte oder schaumartige Elastomerschicht enthält und für dauerhafte, klebstarke Verbindungen konzipiert ist, im Falle einer Fehlverklebung häufig nicht mehr zerstörungsfrei abgelöst und gegebenenfalls repositioniert werden kann.

[0012] Von einem Primer wird zwar in der Regel erwartet, dass er eine so optimale Haftung zwischen dem Untergrund und dem Klebeband vermittelt, dass es beim Versuch, das Klebeband wieder abzulösen, zu einem Spalten innerhalb des Klebebandes, also zu einem Kohäsionsbruch und nicht zu einem ad-

häsiven Versagen zwischen Haftklebstoff und Primer oder zwischen Primer und Untergrund kommt, jedoch soll der Haftungsaufbau nicht in allen Anwendungsfällen unmittelbar nach der Klebebandapplikation so stark sein, dass das Klebeband schon in diesem Augenblick nicht mehr zerstörungsfrei ablösbar ist. Stattdessen wäre es oftmals wünschenswert, wenn der Haftungsaufbau so langsam verläuft, dass noch genügend Zeit bleibt, das Klebeband im Falle einer Fehlverklebung adhäsiv vom Untergrund abzulösen.

[0013] Es gibt kommerzielle Primer, die eine zerstörungsfreie Ablösung des Klebebandes zulassen, jedoch ist dann die Haftung auch längere Zeit nach dem Aufkleben des Klebebandes auf den mit solch einem Primer beschichteten Untergrund so gering, dass das Klebeband auch nach dieser Zeit noch adhäsiv, also zerstörungsfrei wieder abgelöst werden kann, was in vielen, insbesondere industriellen Anwendungsfällen unerwünscht ist.

[0014] Nachteilig an allen bekannten Primern ist weiterhin, dass sie keinen optimalen Schutz vor einer Feuchteunterwanderung sowie Korrosion gewährleisten. Im Falle von längerfristigen Feuchtwärmelagerungen oder Klimawechsellagerungen unter extremen Bedingungen, wie sie häufig in der Auto-, der Elektronik- und der Solarindustrie gefordert werden, zum Beispiel unter Einbeziehung von Temperaturen von 60 °C bis 90 °C bei gleichzeitiger relativer Luftfeuchtigkeit von 80 % bis 90 % kommt es in der Regel zu Feuchteunterwanderungen. Die Feuchte wandert dabei entweder zwischen den Untergrund und den Primer oder zwischen den Primer und den Haftklebstoff des Klebebandes oder zwischen beides. Die Folge ist, dass das Klebeband nicht mehr optimal haftet und sich in unerwünschter Weise adhäsiv ablösen lässt. Weiterhin kann es zu unerwünschter Korrosion kommen, zum Beispiel zu einer Zinkoxidbildung unter der Verklebungsfläche im Falle von verzinktem Stahl als Untergrund.

Aufgabe der Erfindung

[0015] Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Primers zur Verbesserung der Adhäsion von Klebebändern auf insbesondere verzinktem Stahl sowie auf thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis. Vorteilhaft ist insbesondere die Eignung zur Verbesserung der Adhäsion von Klebebändern von geschäumten oder schaumartigen elastomeren Klebebändern, insbesondere solchen mit einem Haftklebstoff auf Basis von thermisch vernetzten Copolymerisaten aus Acrylsäureestern und Acrylsäure, auf insbesondere verzinktem Stahl sowie auf thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, wie zum Beispiel PP/EPDM, aber auch auf anderen Substraten, insbesondere Kunststoffen wie zum Beispiel Polymethylmethacrylat (PMMA), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), Polycarbonat (PC) oder Polypro-

pylen (PP), gewünscht. Das Klebeband sollte bevorzugt während eines Zeitraums von bis zu drei Minuten nach seiner Applikation auf dem mit dem Primer behandelten Substrat adhäsiv wieder ablösbar und gegebenenfalls repositionierbar oder zumindest durch einen neuen Klebebandstreifen ersetzbar sein. Nach einer Zeit von drei oder mehr als drei Tagen nach der Klebebandapplikation auf dem mit dem Primer beschichteten Untergrund sollte das Klebeband überwiegend nur unter Zerstörung, das heißt unter innerer Klebebandspaltung, entweder durch kohäsive Spaltung innerhalb einer Schicht des Klebebandes, durch adhäsive Ablösung einer Schicht des Klebebandes von einer anderen oder durch Haftklebstoffspaltung ablösbar sein. Nach mehrwöchigen Feuchtwärmelagerungen oder Klimawechsellagerungen unter Einbeziehung von Temperaturen von 60 °C bis 90 °C bei gleichzeitiger relativer Luftfeuchtigkeit von größer oder gleich 80 % des auf den mit dem Primer beschichteten Untergrund aufgeklebten Klebebandes sollte sich das Klebeband überwiegend nur unter eigener Zerstörung ablösen lassen, und es sollte zu keinen oder zumindest geringeren Feuchteunterwanderungen kommen, als es mit den heute bekannten Primern der Fall ist.

Lösung der Aufgabe

[0016] Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Primer, wie er im Hauptanspruch niedergelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind dabei vorteilhafte Weiterbildungen des Primers, eine Verwendungsmöglichkeit sowie ein Verfahren zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht aus dem Primer. Demgemäß betrifft die Erfindung einen Primer, umfassend eine in einem oder mehreren Lösemitteln gelöste oder dispergierte Mischung aus

I) einem Haftklebstoff, umfassend zumindest eine Basispolymerkomponente, erhältlich durch radikalische Copolymerisation folgender Monomere:

a) mindestens einem Acrylsäureester eines linearen, primären Alkohols mit einschließlich 2 bis einschließlich 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,

b) mindestens einem Acrylsäureester eines verzweigten, nichtzyklischen Alkohols mit einschließlich 4 bis einschließlich 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,

c) einschließlich 8 bis einschließlich 15 Masseprozent Acrylsäure, bezogen auf die Summe der Monomere,

d) optional bis zu einschließlich 10 Masseprozent weiterer copolymerisierbarer Monomere, bezogen auf die Summe der Monomere,

II) mindestens einem thermischen Vernetzer auf Basis eines Metallacetylacetonats, eines Metallalkoxids oder eines Alkoxy-Metallacetylacetonats und

III) mindestens einem chlorierten Polyolefin, das optional mit einer α , β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Anhydrid, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid und / oder mit einem Acrylat modifiziert sein kann,

wobei die Konzentration der Summe der thermischen Vernetzer bezogen auf die Summe der Basispolymerkomponenten des Haftklebstoffs zwischen einschließlich 0,05 Masseprozent und einschließlich 5,0 Masseprozent beträgt.

Nähere Beschreibung der Erfindung:

[0017] Unter einem Primer wird in dieser Schrift im Einklang mit DIN EN ISO 4618 ein Beschichtungsmittel zum Herstellen einer Grundbeschichtung verstanden. Allgemein wird ein Primer oder Beschichtungsmittel auf die Oberfläche eines Substrates aufgetragen, danach kommt es zur Filmbildung durch Verdunsten des Lösemittels und / oder durch einen anderen chemischen oder physikalischen Härtungs- oder Filmbildungsprozess, und anschließend kann auf die so hergestellte Schicht ein weiterer, anderer Stoff, zum Beispiel ein Lack, eine Farbe, ein Klebstoff oder ein Klebeband aufgebracht werden. Voraussetzung für eine haftvermittelnde Wirkung eines Primers ist, dass einerseits eine sehr gute Haftung der Primerschicht zum Substrat, dessen Oberfläche in dieser Schrift auch als Untergrund bezeichnet wird, erzielt wird, und andererseits auf der hergestellten Primerschicht der darauf aufzubringende weitere, andere Stoff ebenfalls sehr gut haftet.

[0018] Ein Lösemittel im Sinne dieser Schrift ist jede bekannte Flüssigkeit, die geeignet ist, die Mischung aus I), II) und III) zu lösen oder zumindest fein zu verteilen. Bevorzugte erfindungsgemäße Lösemittel sind organische Lösemittel, wie zum Beispiel Alkohole, Ester, Ketone, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, um nur einige Beispiele zu nennen. Wasser oder andere anorganische Lösemittel sind ebenfalls vom Erfindungsgedanken eingeschlossen.

[0019] Unter einer dispergierten Mischung wird in dieser Schrift eine feinverteilte, homogene Mischung verstanden. Der Grad der Feinverteilung und Homogenität wird nicht streng definiert, er muss aber ausreichend sein, dass es nach dem Beschichten zur Ausbildung einer geschlossenen Schicht kommt und die Größe der nicht auf molekularer Ebene gelösten Agglomerate oder Aggregate genügend gering ist, dass die Funktion der Primerschicht als haftvermittelnde Schicht gewährleistet ist.

[0020] Unter einem Haftklebstoff wird in dieser Schrift wie im allgemeinen Sprachgebrauch üblich ein Stoff verstanden, der – insbesondere bei Raumtemperatur – dauerhaft klebrig sowie klebfähig ist.

Charakteristisch für einen Haftklebstoff ist, dass er durch Druck auf ein Substrat aufgebracht werden kann und dort haften bleibt, wobei der aufzuwendende Druck und die Einwirkdauer dieses Drucks nicht näher definiert werden. In manchen Fällen, abhängig von der genauen Art des Haftklebstoffs, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit sowie des Substrats reicht die Einwirkung eines kurzfristigen, minimalen Drucks, der über eine leichte Berührung für einen kurzen Moment nicht hinausgeht, um den Haftungseffekt zu erzielen, in anderen Fällen kann auch eine längerfristige Einwirkdauer eines hohen Drucks notwendig sein.

[0021] Haftklebstoffe haben besondere, charakteristische viskoelastische Eigenschaften, die zu der dauerhaften Klebrigkeit und Klebfähigkeit führen.

[0022] Kennzeichnend für sie ist, dass, wenn sie mechanisch deformiert werden, es sowohl zu viskosen Fließprozessen als auch zum Aufbau elastischer Rückstellkräfte kommt. Beide Prozesse stehen hinsichtlich ihres jeweiligen Anteils in einem bestimmten Verhältnis zueinander, abhängig sowohl von der genauen Zusammensetzung, der Struktur und dem Vernetzungsgrad des zu betrachtenden Haftklebstoffs als auch von der Geschwindigkeit und Dauer der Deformation sowie von der Temperatur.

[0023] Der anteilige viskose Fluss ist zur Erzielung von Adhäsion notwendig. Nur die viskosen Anteile, hervorgerufen durch Makromoleküle mit relativ großer Beweglichkeit, ermöglichen eine gute Benetzung und ein gutes Anfließen auf das zu verklebende Substrat. Ein hoher Anteil an viskosem Fluss führt zu einer hohen Haftklebrigkeit (auch als Tack oder Oberflächenklebrigkeit bezeichnet) und damit oft auch zu einer hohen Klebkraft. Stark vernetzte Systeme, kristalline oder glasartig erstarrte Polymere sind mangels fließfähiger Anteile in der Regel nicht oder zumindest nur wenig haftklebrig.

[0024] Die anteiligen elastischen Rückstellkräfte sind zur Erzielung von Kohäsion notwendig. Sie werden zum Beispiel durch sehr langkettige und stark verknäuelte sowie durch physikalisch oder chemisch vernetzte Makromoleküle hervorgerufen und ermöglichen die Übertragung der auf eine Klebverbindung angreifenden Kräfte. Sie führen dazu, dass eine Klebverbindung einer auf sie einwirkenden Dauerbelastung, zum Beispiel in Form einer dauerhaften Scherbelastung, in ausreichendem Maße über einen längeren Zeitraum standhalten kann.

[0025] Zur genaueren Beschreibung und Quantifizierung des Maßes an elastischem und viskosem Anteil sowie des Verhältnisses der Anteile zueinander können die mittels Dynamischer Mechanischer Analyse (DMA) ermittelbaren Größen Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') herangezogen werden. G' ist ein

Maß für den elastischen Anteil, G'' ein Maß für den viskosen Anteil eines Stoffes. Beide Größen sind abhängig von der Deformationsfrequenz und der Temperatur.

[0026] Die Größen können mit Hilfe eines Rheometers ermittelt werden. Das zu untersuchende Material wird dabei zum Beispiel in einer Platte-Platte-Anordnung einer sinusförmig oszillierenden Scherbeanspruchung ausgesetzt. Bei schubspannungsgesteuerten Geräten werden die Deformation als Funktion der Zeit und der zeitliche Versatz dieser Deformation gegenüber dem Einbringen der Schubspannung gemessen. Dieser zeitliche Versatz wird als Phasenwinkel δ bezeichnet. Der Speichermodul G' ist wie folgt definiert: $G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor). Die Definition des Verlustmoduls G'' lautet: $G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$ (τ = Schubspannung, γ = Deformation, δ = Phasenwinkel = Phasenverschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationsvektor).

[0027] Ein Stoff gilt im Allgemeinen als haftklebrig und wird im Sinne dieser Schrift als haftklebrig definiert, wenn bei Raumtemperatur, hier definitionsgemäß bei 23 °C, im Deformationsfrequenzbereich von 10^0 bis 10^1 rad/sec, G' zumindest zum Teil im Bereich von 10^3 bis 10^7 Pa liegt und wenn G'' ebenfalls zumindest zum Teil in diesem Bereich liegt.

[0028] Das wesentliche Merkmal des im erfindungsgemäßen Primer enthaltenen Haftklebstoffs ist, dass dieser Haftklebstoff zumindest eine Basispolymerkomponente, erhältlich durch radikalische Copolymerisation folgender Monomere umfasst:

- I)a) mindestens einem Acrylsäureester eines linearen, primären Alkohols mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,
- i)b) mindestens einem Acrylsäureester eines verzweigten, nichtzyklischen Alkohols mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,
- I)c) 8 bis 15 Masseprozent Acrylsäure, bezogen auf die Summe der Monomere,
- I)d) optional bis zu 10 Masseprozent weiterer copolymerisierbarer Monomere, bezogen auf die Summe der Monomere,

wobei die Summe der Komponenten I)a) bis I)d) vorteilhaft – bei mehreren Basispolymerkomponenten jeweils – 100 Masseprozent der Basispolymerkomponente ausmachen.

[0029] Die zumindest eine Basispolymerkomponente – bzw. sofern mehrere Basispolymerkomponenten auf Basis der (Monomer-)Komponenten I)a) bis I)d) vorhanden sind, die Summe der Basispolymerkomponenten – sollte mindestens 90 Masseprozent, bevorzugt mindestens 95 Masseprozent, besonders bevorzugt mindestens 98 Masseprozent des Haft-

klebstoffs [Komponente I] ausmachen und kann bis zu 100 Masseprozent des Haftklebstoffs ausmachen; das heißt, vorteilhaft sind nicht mehr als 10 Masseprozent, bevorzugt nicht mehr als 5 Masseprozent, besonders bevorzugt nicht mehr als 2 Masseprozent weitere Haftklebstoffbestandteile als die Basispolymerkomponenten vorhanden.

[0030] Weitere Haftklebstoffbestandteile können beispielsweise Harze, Weichmacher, Stabilisatoren, rheologische Additive, Füllstoffe, Initiatoren, Katalysatoren, Beschleuniger und dergleichen sein, wie sie dem Fachmann für Haftklebstoffe als Additive bekannt sind.

[0031] Ganz besondere Bedeutung kommt dabei dem mit 8 bis 15 Masseprozent hohen Anteil an Acrylsäure zu. Acrylsäure ist ein „hartes“ Comonomer. Je höher der Anteil an Acrylsäure ist, desto höher wird die erwartete Glasübergangstemperatur des Copolymeren sein.

[0032] Dies hat einen starken Einfluss auf die Eignung des Copolymeren als Basispolymer für den im Primer enthaltenen Haftklebstoff. Durch die Copolymerisation sehr hoher Mengen an Acrylsäure kommt man leicht in den Bereich einer so hohen Glasübergangstemperatur des Copolymeren, dass diese nahe an die Anwendungstemperatur (insbesondere also Raumtemperatur) herankommt oder diese sogar überschreitet, so dass der Einsatz als Basispolymer für die Haftklebstoff-Komponente des Primers eventuell nicht mehr möglich ist. Man versucht diesen Effekt zu kompensieren, indem als weitere Comonomere weiche Monomere eingesetzt werden, also solche Monomere, deren Glasübergangstemperaturen niedrig liegen, um die Glasübergangstemperatur des Copolymeren wieder nach unten zu drücken. Für die Berechnung der Glasübergangstemperaturen von Comonomeren wird im Stand der Technik die Fox – Gleichung ($G1$) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) als anwendbar beschrieben: In der Gleichung ($G1$) repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, W_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Masseprozent) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K. Diese besagt, dass die Glasübergangstemperatur sich direkt mit dem Massenanteil der jeweils eingesetzten Comonomere verändert.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{W_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

[0033] Der Fachmann würde hiernach also erwarten, dass man die Glasübergangstemperatur dadurch am weitesten senken kann, dass man zu der Acrylsäure lediglich diejenige Monomersorte copolymerisiert, deren entsprechendes Homopolymere die

niedrigsten Glasübergangstemperatur aufweist, und damit das Copolymer mit der besten Eignung als Basispolymerkomponente eines Haftklebstoffs erhält, der als Bestandteil eines Primers dienen soll.

[0034] Überraschenderweise wurde gefunden, dass der vorhergesagte Effekt die Realität nicht zufrieden stellend beschreibt. Es konnte festgestellt werden, dass ein Copolymer mit einer hohen Menge an Acrylsäure die beste Eignung als Basispolymerkomponente eines Haftklebstoffs, der als Bestandteil eines die gestellte Aufgabe lösenden Primers dient, erhält, wenn als weitere Comonomere mindestens ein linearer "weicher" Acrylester und mindestens ein verzweigter "weicher" Acrylester zu nicht unwesentlichen Masseanteilen vorhanden sind. Das wesentliche Merkmal des im erfindungsgemäßen Primer enthaltenen Haftklebstoffs ist daher, dass dieser Haftklebstoff zumindest eine Basispolymerkomponente, erhältlich durch radikalische Copolymerisation folgender Monomere umfasst:

- a) mindestens einem Acrylsäureester eines linearen, primären Alkohols mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,
- b) mindestens einem Acrylsäureester eines verzweigten, nichtzyklischen Alkohols mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,
- c) 8 bis 15 Masseprozent Acrylsäure, bezogen auf die Summe der Monomere,
- d) optional bis zu 10 Masseprozent weiterer copolymerisierbarer Monomere, bezogen auf die Summe der Monomere.

[0035] In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung umfasst der Haftklebstoff nur eine Basispolymerkomponente, insbesondere vorteilhaft beschränkt sich die Basispolymerkomponente auf die Komponenten a) bis c), so dass der Basispolymerkomponente keine weiteren copolymerisierbaren Monomere außer linearen Acrylsäureestern mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest des Alkohols, verzweigten nichtzyklischen Acrylsäureestern mit 4 bis einschließlich 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols und 8 bis einschließlich 15 Masseprozent Acrylsäure, bezogen auf die Summe der Monomere, zugrunde liegen. Der Haftklebstoff als Bestandteil des erfindungsgemäßen Primers zeichnet sich dadurch aus, dass auf die Anwesenheit anderer – insbesondere weich machender – Comonomere und Komponenten als den genannten verzichtet werden kann. So kann beispielsweise vollständig auf Comonomere mit zyklischen Kohlenwasserstoffbausteinen verzichtet werden. Lineare Alkylsäureester mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest sind Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, n-Decylacrylat. Verzweigte nichtzyklische Acrylsäureester mit 4 bis einschließlich 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Ethylhexylacrylat

(EHA), 2-Propylheptylacrylat, Isooctylacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Amylacrylat und/oder iso-Decylacrylat. Besonders vorteilhaft hat sich gezeigt, wenn als verzweigte nichtzyklische Acrylsäureester 2-Ethylhexylacrylat (EHA), 2-Propylheptylacrylat und/oder Isooctylacrylat (genauer: die Acrylsäureester, bei denen die Alkoholkomponente auf ein Gemisch primärer Isooctanole zurückzuführen ist, also auf solche Alkohole, die aus einem Isohepten-Gemisch durch Hydroformylierung u. anschließende Hydrierung gewonnen werden können) eingesetzt werden. Sehr bevorzugt ist ein Haftklebstoff, dessen Basispolymer auf genau einem Monomer der Sorte a), einem Monomer der Sorte b) und Acrylsäure beruht, wobei besonders bevorzugt als Monomer der Sorte a) n-Butylacrylat und als Monomer der Sorte b) 2-Ethylhexylacrylat gewählt wird. Mit dem Anteil an Acrylsäure in der Basispolymerkomponente lässt sich die Eignung im gewünschten Anwendungsbereich hervorragend einstellen. Mit zunehmendem Acrylsäureanteil nimmt die Leichtigkeit der sofortigen Wiederablösbarkeit zu, jedoch die Stärke des dauerhaften Haftungsaufbaus etwas ab. Als optional bis zu 10 Masseprozent eingesetzte weitere copolymerisierbare Monomere können ohne besondere Einschränkung alle dem Fachmann bekannten radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungs-haltigen Monomere oder Monomergemische verwendet werden. Beispielhaft genannte Monomere hierfür sind: Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, sec.-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Laurylacrylat, n-Undecylacrylat, Stearylacrylat, Tridecylacrylat, Behenylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacrylat, 3,5-Dimethyladamantylacrylat, 4-Cumyl-phenylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat, 4-Biphenylmethacrylat, 2-Naphthylacrylat, 2-Naphthylmethacrylat, Tetrahydrofurfuryl-acrylat, Maleinsäureanhydrid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Allylalkohol, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 3-Methoxyacrylsäuremethylester, 3-Methoxybutylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Butyldiglykolmethacrylat, Ethylenglycolacrylat, Ethylenglykolmonomethylacrylat, Methoxy Polyethylenglykolmethacrylat 350, Methoxy Polyethylenglykolmethacrylat 500, Propylenglykolmonomethacrylat, Butoxydiethylenglykolmethacrylat, Ethoxytriethylenglykolmethacrylat, Octafluoropentylacrylat, Octafluoropentylmethacrylat, 2,2,2-Trifluoroethylmethacrylat, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropylacrylat, 1,1,1,3,3,3-He-

xafluoroisopropylmethacrylat, 2,2,3,3,3-Pentafluoropropylmethacrylat, 2,2,3,4,4,4-Hexafluorobutylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutylacrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, N-(1-Methyl-undecyl)acrylamid, N-(n-Butoxymethyl)acrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-(n-Octadecyl)acrylamid, weiterhin N,N-Dialkyl-substituierte Amide, wie beispielsweise N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-tert-Octylacrylamid, N-Methylolacrylamid, NMethylolmethacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Ethylvinylether, Vinylisobutylether, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylhalogenide, Vinylidenchlorid, Vinylidenhalogenide, Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, N-Vinylactam, N-Vinylpyrrolidon, Styrol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol. Makromonomere wie 2-Polystyrolethylmethacrylat (Molekulargewicht MW von 4000 bis 13000 g/mol), Poly(Methylmethacrylat)ethylmethacrylat (MW von 2000 bis 8000 g/mol).

[0036] Bei der Variation des Verhältnisses von linearem Acrylsäureester zu verzweigtem, nichtzyklischen Acrylsäureester hat sich gezeigt, dass der gewünschte Effekt der adhäsiven Wiederablösbarkeit des Klebbandes während eines Zeitraums von bis zu drei Minuten nach der Applikation auf dem mit dem Primer behandelten Substrat und der aufgabengemäßen Haftvermittlung nach einer Zeit von drei oder mehr als drei Tagen nach der Klebebandapplikation auf dem mit dem Primer beschichteten Untergrund dann optimal gegeben ist, wenn das Verhältnis der Summe der Acrylsäureester eines linearen, primären Alkohols zu der Summe der Acrylsäureester eines verzweigten, nichtzyklischen Alkohols im Bereich von einschließlich 10:90 bis einschließlich 90:10 Masseanteilen, bevorzugt von einschließlich 20:80 bis einschließlich 80:20 liegt. Minderanteile sowohl an linearer Acrylsäureesterkomponente als auch an verzweigter Acrylsäureesterkomponente führen in Einzelfällen, abhängig vom jeweils verwendeten Klebeband, zu einer reduzierten haftvermittelnden Wirkung des Primers.

[0037] Die vorstehenden Ausführungen (Acrylsäureanteil, Verhältnis der Komponenten zueinander) gelten grundsätzlich für alle angegebenen linearen Acrylsäureester und verzweigten nichtzyklischen Acrylsäureester.

[0038] In einer vorteilhaften Ausführungsform des Haftklebstoffs als Bestandteil des erfindungsgemäßen Primers macht die Basispolymerkomponente mindestens 90 Masseprozent, bevorzugt mindestens 95 Masseprozent, besonders bevorzugt mindes-

tens 98 Masseprozent des Haftklebstoffs aus, beziehungsweise machen die Basispolymerkomponenten in Summe mindestens 90 Masseprozent, bevorzugt mindestens 95 Masseprozent, besonders bevorzugt mindestens 98 Masseprozent des Haftklebstoffs aus, sofern mehr als ein Basispolymer vorhanden ist. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform besteht der Haftklebstoff ausschließlich aus der vernetzten Basispolymerkomponente bzw. aus den vernetzten Basispolymerkomponenten.

[0039] Weiterhin hat sich gezeigt, dass die aufgabengemäße Haftvermittlung nach einer Zeit von drei oder mehr als drei Tagen nach der Klebebandapplikation auf dem mit dem Primer beschichteten Untergrund dann optimal gegeben ist, wenn der Primer frei von Blockcopolymeren des Typs Polystyrol/Polydien oder Polystyrol/hydriertes Polydien ist. Unter Blockcopolymeren des Typs Polystyrol/Polydien oder Polystyrol/hydriertes Polydien sind im Sinne dieser Schrift alle Polymere zu verstehen, deren Moleküle aus verknüpften Blöcken aus Polystyrol- und Polydien-Einheiten oder hydrierten oder teilhydrierten Polydien-Einheiten bestehen. Typische Beispiele für Polydien- sowie hydrierte oder teilhydrierte Polydien-Einheiten sind Polybutadien-, Polyisopren-, Ethylen-/Butylen- oder Ethylen-/Propylen-Blöcke.

[0040] Erfindungsgemäß enthält der Primer mindestens einen thermischen Vernetzer auf Basis eines Metallacetylacetonats, eines Metallalkoxids oder eines Alkoxy-Metallacetylacetonats, wobei die Konzentration der Summe der thermischen Vernetzer bezogen auf die Summe der Basispolymerkomponenten des Haftklebstoffs zwischen 0,05 Masseprozent und einschließlich 5,0 Masseprozent beträgt. Geringere Konzentrationen führen zu einer zu geringen Vernetzung des Haftklebstoffs, die sich in einer adhäsiven Wiederablösbarkeit des Klebbandes nach längerer Verklebungszeit äußert. Höhere Konzentrationen führen zu einer zu starken Vernetzung des Haftklebstoffs, die sich ebenfalls in einer adhäsiven Wiederablösbarkeit des Klebbandes nach längerer Verklebungszeit äußert. Der Begriff „thermische Vernetzer“ bezieht sich darauf, dass der Vernetzer durch Temperatureinwirkung die chemische Vernetzungsreaktion oder gegebenenfalls die Vernetzungsreaktionen eingeleitet oder initiiert und nicht durch Strahlungseinwirkung. Die Vernetzungsreaktionen in dieser Erfindung werden also weder durch aktinische noch durch ionisierende Strahlung wie etwa UV-, Röntgen- oder Elektronenstrahlen initiiert. Die Temperatur, bei der die chemischen Vernetzungsreaktionen einsetzen oder initiiert werden, kann bei Raumtemperatur oder sogar darunter liegen. Die Vernetzungsreaktion startet nach dem Verdunsten des Lösemittels. Um zu verhindern, dass die Mischung, insbesondere der Polyacrylat-Haftklebstoff bereits in der Lösung vernetzt, wird der Lösung vorteilhaft ein Alkohol, insbesondere Isopropanol zugesetzt. Alternativ können auch gerin-

ge Mengen Acetylaceton oder andere leicht abspaltbare Komplexbildner zugegeben werden, oder die Lösung kann sehr stark verdünnt werden. Bevorzugte Konzentrationen der Mischung in dem einen oder den mehreren Lösemitteln liegen zwischen 0,1 und maximal 30 Masseprozent, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 20 Masseprozent, ganz besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 10 Masseprozent.

[0041] Ein Metallacetylacetonat im Sinne dieser Erfindung ist ein Metall-Chelat mit dem Enolat-Anion von Acetylaceton als Ligand. Der IUPAC-Name für Acetylaceton ist Pentan-2,4-dion. Ein Metallalkoxid im Sinne dieser Erfindung ist ein Metallalkoholat, also eine Verbindung aus einem Metallkation und einem Alkoholatanion. Beispiele für industriell häufig verwendete Alkoholate sind Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, tert.-Butanolat. Unter einem Alkoxy-Metallacetylacetonat wird eine Komplexverbindung verstanden aus einem Metallkation und mindestens zwei unterschiedlichen Liganden, wobei einer der Liganden ein Alkoholatanion ist und ein anderer Ligand das Enolat-Anion von Acetylaceton. Synonyme für ein Alkoxy-Metallacetylacetonat sind Metallalkoxidacetylacetonat oder Metallacetylacetonatalkoxid. Alle genannten Metallverbindungen dürfen noch zusätzliche weitere Liganden tragen, ohne den Erfindungsgedanken zu verlassen. Bevorzugte Metalle sind Titan, Aluminium, Zirkonium, Zink sowie Eisen. Eine besonders bevorzugte Verbindung ist Titandiisopropoxidbis(acetylacetonat).

[0042] Unter einem chlorierten Polyolefin wird in dieser Erfindung ein Polyolefin verstanden, das chloriert wurde. Das Polyolefin kann beispielsweise Polypropylen oder Polyethylen oder ein Copolymerisat oder ein Blend aus Polypropylen und Polyethylen sein. Das Chlorieren kann in Lösemitteln, Dispersionen oder durch direktes Einwirken von gasförmigen Chlor erfolgt sein. Das chlorierte Polyolefin kann in der Weise modifiziert sein, dass es optional mit einer α , β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Anhydrid, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid, und / oder mit Acrylat-Monomeren in einer Pflöpfungsreaktion funktionalisiert wurde, wobei die Pflöpfungsreaktion vor oder nach der Chlorierung erfolgt sein kann. Chlorierte Polyolefine sind sowohl in ihren unmodifizierten als auch in den beschriebenen modifizierten Formen Stand der Technik und in allen genannten Formen als Haftvermittler bekannt.

[0043] In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Primers enthält der Primer zusätzlich ein oder mehrere bekannte Epoxidharze. Mit Epoxidharzen sind hier alle unvernetzten, bei Raumtemperatur festen oder flüssigen, in geeigneten Lösungsmitteln löslichen, zwei oder mehr Epoxidgruppen tragenden Oligomere gemeint. In Frage kommen zum Beispiel alle bekannten Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A und/oder Bisphenol F, Epoxy-Phe-

nolnovolake, Epoxy-Cresolnovolake, Dicyclopentadien-Phenolnovolake, cycloaliphatische Epoxidharze, sowie Ester- oder Aminogruppen enthaltenden Epoxidharze. Die Konzentration der Summe der Epoxidharze in der Mischung beträgt maximal 12 Masseprozent, bevorzugt maximal 6 Masseprozent, besonders bevorzugt maximal 3 Masseprozent.

[0044] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Primers enthält der Primer zusätzlich ein oder mehrere bekannte Styrolacrylatharze. Unter Styrolacrylatharzen sind alle unvernetzten, bei Raumtemperatur festen oder flüssigen, in geeigneten Lösungsmitteln löslichen Harze zu verstehen, die zumindest aus Styrol- und Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Acrylsäureestern und / oder Methacrylsäureestern aufgebaut sind. Bevorzugte Styrolacrylatharze sind hydroxylgruppenhaltig.

[0045] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Primers enthält der Primer zusätzlich ein oder mehrere bekannte organofunktionelle Silane. Unter einem organofunktionellem Silan werden in dieser Schrift Verbindungen der allgemeinen Formel $(R^1O)_3Si-R^2X$ oder $(R^1O)_2(R^3)Si-R^2X$ verstanden. Typische Beispiele für den Substituenten (R^1O) sind Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- oder Acetoxy-Gruppen. Der Substituent R^3 ist typischerweise eine Methylgruppe. Typische in Frage kommende Substituenten R^2X sind die Gruppen 3-Glycidoxypropyl-, vinyl-, methacryloxymethyl-, 3-methacryloxypentyl-, methyl, isooctyl, hexadecyl-, cyclohexyl- oder phenyl-, um nur einige Beispiele zu nennen.

[0046] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Primers enthält der Primer zusätzlich ein oder mehrere bekannte fluoreszierende optische Aufheller. Die Funktion des fluoreszierenden optischen Aufhellers ist die Kenntlichmachung eines geprimerten Untergrundes. Ohne optische Kenntlichmachung ist es häufig schwer, einen geprimerten Untergrund von einem nicht geprimerten Untergrund zu unterscheiden, da die Auftragsstärke eines Primers in der Regel sehr dünn und somit optisch kaum sichtbar ist. Ein bekannter fluoreszierender optischer Aufheller ist 2,5-Thiophendiylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazol), CAS-Nr. 7128-64-5, kommerziell erhältlich unter dem Handelsnamen Tinopal OB®.

Produkteigenschaften

[0047] Primer gemäß obiger Zusammensetzung haben eine exzellente Haftung auf insbesondere PP/EPDM, aber auch vielen anderen Kunststoffen wie zum Beispiel PMMA, ABS, PC oder PP sowie gleichermaßen auch auf verzinktem Stahl. Klebebänder mit polaren Haftklebstoffen, insbesondere Haftklebstoffen auf Basis von thermisch vernetzten Copoly-

merisaten aus Acrylsäureestern und Acrylsäure haften ausgezeichnet auf dem Primer. Die Adhäsionskraft der Klebebänder zu dem Primer baut sich dabei überraschenderweise nur relativ langsam auf, so dass die Klebebänder noch bis zu einem Zeitraum von ungefähr drei Minuten nach ihrer Applikation adhäsiv abgelöst werden können. Die adhäsive Ablösbarkeit während dieses Zeitraums bei gleichzeitiger exzellenter Haftung nach einer Verklebungszeit von mehr als drei Tagen ist gegenüber dem Stand der Technik neu. Die exzellente Haftung nach einer Verklebungszeit von mehr als drei Tagen zeigt sich darin, dass das Klebeband dann überwiegend nur noch unter Zerstörung, das heißt unter innerer Klebebandspaltung ablösbar ist. Nach mehrwöchigen Feuchtwärmelagerungen oder Klimawechsellagerungen unter Einbeziehung von Temperaturen von 60 ° bis 90 °C bei gleichzeitiger relativer Luftfeuchtigkeit von größer oder gleich 80 % des auf den mit dem Primer beschichteten Untergrund aufgeklebten Klebebandes lässt sich das Klebeband überwiegend nur unter eigener Zerstörung ablösen. Es kommt zu keiner oder zumindest geringerer Feuchteunterwanderung als es mit den heute bekannten Primern ohne Primer der Fall ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2008/094721 A1 [0004]
- JP 2008-156566 A [0005]
- WO 02/100961 A1 [0006]
- WO 03/052021 A1 [0007]
- EP 833865 B1 [0008]
- EP 833866 B1 [0008]
- EP 739383 B1 [0008]
- US 5602202 [0008]
- WO 03/035779 A [0009]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- J.Bielemann, Lackadditive (1998), Kap. 4.3., S.114–129 [0002]
- DIN EN ISO 4618 [0017]
- T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123 [0032]

Patentansprüche

1. Primer, umfassend eine in einem oder mehreren Lösemitteln gelöste oder dispergierte Mischung aus I) einem Haftklebstoff, umfassend zumindest eine Basispolymerkomponente erhältlich durch radikalische Copolymerisation folgender Monomere:

a) mindestens einem Acrylsäureester eines linearen, primären Alkohols mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,

b) mindestens einem Acrylsäureester eines verzweigten, nichtzyklischen Alkohols mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest des Alkohols,

c) 8 bis 15 Masseprozent Acrylsäure, bezogen auf die Summe der Monomere,

d) optional bis zu 10 Masseprozent weiterer copolymerisierbarer Monomere, bezogen auf die Summe der Monomere,

II) mindestens einem thermischen Vernetzer auf Basis eines Metallacetylacetonats, eines Metallalkoxids oder eines Alkoxy-Metallacetylacetonats,

III) mindestens einem chlorierten Polyolefin,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Konzentration der Summe der thermischen Vernetzer bezogen auf die Summe der Basispolymerkomponenten des Haftklebstoffs im Bereich von 0,05 Masseprozent bis 5,0 Masseprozent beträgt.

2. Primer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das chlorierte Polyolefin [Komponente III] mit einer α , β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Anhydrid, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid und / oder mit einem Acrylat modifiziert ist.

3. Primer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Acrylsäureester eines linearen, primären Alkohols [Komponente I)a)] zu der Summe der Acrylsäureester eines verzweigten, nichtzyklischen Alkohols [Komponente I)b)] im Bereich von 10:90 bis 90:10 Masseanteilen, bevorzugt von 20:80 bis 80:20 liegt.

4. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Basispolymerkomponente mindestens 90 Masseprozent, bevorzugt mindestens 95 Masseprozent, besonders bevorzugt mindestens 98 Masseprozent des Haftklebstoffs [Komponente I] ausmachen, oder, sofern mehrere Basispolymerkomponenten auf Basis der Komponenten I)a) bis I)d) vorhanden sind, die Summe der Basispolymerkomponenten mindestens 90 Masseprozent, bevorzugt mindestens 95 Masseprozent, besonders bevorzugt mindestens 98 Masseprozent des Haftklebstoffs [Komponente I] ausmachen.

5. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Basispolymerkomponente [Kom-

ponente I] des Haftklebstoffs zu der Summe der chlorierten Polyolefine [Komponente III] in der Mischung im Bereich von 30:70 bis 95:5 Masseanteilen, bevorzugt im Bereich von 40:60 bis 90:10 Masseanteilen, besonders bevorzugt im Bereich von 50:50 bis 80:20 Masseanteilen liegt.

6. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung frei von Blockcopolymeren des Typs Polystyrol/Polydien oder Polystyrol/hydriertes Polydien ist.

7. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall des thermischen Vernetzers Titan, Aluminium, Zirkonium, Zink oder Eisen ist.

8. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung zusätzlich ein oder mehrere Epoxidharze enthält.

9. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung zusätzlich ein oder mehrere Styrolacrylatharze enthält.

10. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung zusätzlich ein oder mehrere organofunktionelle Silane enthält.

11. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung zusätzlich einen oder mehrere fluoreszierende optischen Aufheller enthält.

12. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Mischung in dem einen oder den mehreren Lösemitteln im Bereich von 0,1 bis maximal 30 Masseprozent, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 Masseprozent, besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 10 Masseprozent beträgt.

13. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eine bzw. die mehreren Lösemittel organische Lösemittel sind.

14. Primer gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eines der Lösemittel Isopropanol oder ein anderer Alkohol ist.

15. Verwendung eines Primers gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht.

16. Verfahren zum Herstellen einer haftvermittelnden Schicht auf einem Substrat, umfassend

das Aufbringen eines Primers gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche auf ein Substrat, und das Verdunsten lassen des einen oder der mehreren Lösemittel.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen