

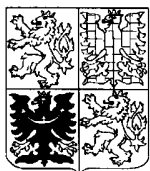
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4855

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.06.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.06.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/090205**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.12.2001**
(Věstník č. 12/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US99/12812**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/67029**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 23 F 11/173

(71) Přihlašovatel:

HENKEL CORPORATION, Gulph Mills, PA, US;

(72) Původce:

Mccormick David R., Clawson, MI, US;

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

Úprava povrchů pevných látek, zvláště hliníku

(57) Anotace:

Je popsán způsob úpravy povrchů pevných látek, zvláště hliníku nebo jeho slitin, kterým se dosahuje zlepšení hydrofilnosti, odolnosti proti korozi a adheze následně nanášených povlaků nátěrových hmot u těchto povrchů. Tato úprava povrchů se provádí po sobě následujícím působením dvou kapalných prostředků. Prvým z nich je kapalný prostředek pro počáteční úpravu, tvořený vodným roztokem nebo disperzí polymeru jehož molekuly obsahují významný podíl strukturálních jednotek, kterými jsou benzenová jádra substituovaná jednak skupinami obsahujícími kyslík, a jednak substituovanými aminomethylenovými skupinami. Druhým kapalným prostředkem je kapalný prostředek pro následnou úpravu, kterým je vodný roztok obsahující vanadičnanové aniony.

CZ 2000 - 4855 A3

Úprava povrchů pevných látek, zvláště hliníku

Předmět techniky

Předmětem tohoto vynálezu je způsob úpravy povrchů pevných látek pomocí po sobě následujícího působení dvou kapalin, jehož účelem je zlepšení hydrofility příslušného povrchu, jeho odolnosti proti korozi a adheze následně nanesené barvy k takto upravovanému povrchu. Upravovaným povrchem pevné látky je s výhodou povrch kovu a zvláště povrch hliníku nebo některé jeho slitiny, obsahující alespoň 50 molárních procent hliníku, přičemž všechny tyto materiály jsou v následujícím textu označovány názvem "hliník" včetně různých gramatických tvarů tohoto slova. Přípravky podle tohoto vynálezu, používané pro úpravu povrchů, nevyžadují přítomnost sloučenin chromu s oxidačním stavem +6, a jejich pomocí je možno dosáhnout stejně dobré kvality upravovaného povrchu jako při použití dosavadních přípravků obsahujících chrom s oxidačním stavem +6, které jsou vzrůstající měrou nežádoucí z důvodu jejich nepříznivého vlivu na životní prostředí. Tento vynález lze zvláště dobře použít při výrobě hliníkových odpařovačů, výměníků tepla a kondenzátorů s hydrofilními povlaky, které mají dobrou odolnost proti korozi a které nemají žádný nebo mají nízký sklon ke tvorbě nežádoucích zápachů během jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Pro výrobu výměníků tepla mohou být použity jakékoliv běžné konstrukční kovy, hliník a jeho slitiny jsou však používány nejčastěji z důvodu jejich vysoké tepelné vodivosti. Povrchy kovových součástí výměníků tepla nejsou obvykle opatřovány tlustšími ochrannými povlaky jako jsou povlaky tvořené barvami nebo laky, které jsou běžně používány u jiných typů zařízení vyrobených z kovů a vystavených korozivnímu prostředí, aby se zlepšila jejich odolnost proti korozi. Tyto relativně tlusté ochranné povlaky nemohou být u výměníků tepla použity, protože takové povlaky by zároveň snižovaly účinnost výměny tepla.

Při ochlazování horkého vzduchu, které je běžným použitím těchto výměníků tepla, kondenzuje vlhkost obsažená v horkém vzduchu ve formě páry, a vytváří kapičky vody nebo souvislejší vodou pokryté oblasti na žebrech výměníku tepla. Není-li povrch těchto žeber výměníku tepla dostatečně hydrofilní, tloušťka vrstvy vody u těchto vodou pokrytých oblastí vzrůstá a voda má tendenci přemostit oblasti mezi jednotlivými žebry a tím ztěžovat proudění vzduchu mezi žebry a snižovat tak účinnost přestupu tepla. Takto zkondenzovaná voda má rovněž tendenci absorbovat prach a plyny vyskytující se jako nečistoty ve vzduchu, jako je oxid uhličitý, oxidy dusíku a oxidy síry, které mohou podporovat korozi hliníku, a protože kapilární síly jsou dostatečně velké, že mohou držet tyto kapičky vody až vyrostou do té velikosti, že přemostí prostory mezi sousedními žebry, podstatně se sníží odvod vody z žeber, který by jinak zároveň zaručoval i odvod těchto absorbovaných nečistot. Z tohoto důvodu snižuje tvorba vodou pokrytých oblastí na žebrech hliníkových výměníků tepla nejen účinnost přestupu tepla, ale rovněž může fyzicky poškodit výměník.

Za účelem dosažení žádoucí kombinace hydrofility a odolnosti proti korozi povrchů kovu, zvláště hliník, byly zkoušeny různé

povlaky a úpravy, ale dosud nebyly dosaženy plně uspokojivé výsledky. Povlak získaný chromátováním nemá bez následné úpravy většinou dostatečnou odolnost proti korozi, často na něm vzniká nepříjemný zápach a má nízkou hydrofilitu. Často se používá silikátový povlak na povrchu upraveném chromátováním, toto provedení však neuspokojuje všechny uživatele. Nedávno byl použit biocidem chráněný hydrofilní povlak organického polymeru jako dodatečná úprava chromátovaných povrchů. Tato úprava je účinná, je však drahá a její výroba je technologicky náročná.

Podstata vynálezu

Hlavními cíli tohoto vynálezu bylo dosáhnout u přípravků používaných pro úpravu povrchů (i) kombinace srovnatelné hydrofility a odolnosti proti korozi vzhledem k dosavadnímu stavu techniky za současné minimalizace použití látek znečišťujících životní prostředí, zvláště chrómu, a vysoce těkavých látek, zvláště organických rozpouštědel, které mohou být toxické nebo které obtěžují nepříjemným zápachem při výrobě, (ii) trvalé hydrofility při dlouhodobém působení vyšších teplot a/nebo při praktickém použití, (iii) zabránění vývoje nepříjemných zápa- chů při praktickém použití hydrofilizovaných povrchů, (iv) zlepšení odolnosti upravovaných povrchů proti korozi, a to případně i u povrchů, které nejsou hydrofilní, (v) dosažení zlepšené adheze barev k upravovaným povrchům. Jiné aspekty to- hoto vynálezu jsou zřejmé z dále uvedeného popisu.

Preferovaným způsobem kvantifikace používaným v popisu toho- to vynálezu je uvádění rozmezí příslušných veličin. Pokud není výslovně uvedeno jinak, jsou hodnoty uváděné v procentech nebo jako poměry dílů hmotnostní procenta hmotnostní díly. Termínem

"polymer" se zároveň rozumí "oligomer", "kopolymer", "terpolymer" a podobně. Prvá uvedená definice nebo popis významu slova, slovního spojení, akronymu, zkratky a podobně se týká i všech následujících použití téhož slova, slovního spojení, akronymu, zkratky a podobně, zároveň s jejich běžnými gramatickými variacemi. Označení skupiny nebo typu materiálů jako vhodných nebo preferovaných pro daný účel při postupech podle tohoto vynálezu prostředek znamená, že směsi jakýchkoliv dvou nebo více členů příslušné skupiny nebo typu jsou stejně vhodné nebo preferované. Chemické popisy neutrálních materiálů se týkají těchto materiálů v okamžiku jejich přidání k jakékoliv kombinaci uvedené v popisu a/nebo vzniku takové kombinace chemickou reakcí uvedenou v popisu a nepředpokládají nezbytně chemické změny těchto materiálů jako výsledek nějaké reakce v kombinaci těchto látek. Uvádění látek v iontové formě znamená, že tyto látky jsou dodávány v takové formě, že se jedná o jednu nebo více rozpustných látek, obsahujících uvedené ionty, a zároveň že v součásti takových látek jsou protiionty zajišťující elektrickou neutralitu směsi jako celku. Jakékoliv takto implicitně uvedené protiionty jsou tedy pokud možno s výhodou zvoleny jako součásti jiných složek, které jsou explicitně uvedeny v iontové formě, jinak jsou tyto protiionty voleny pouze s tím omezením, že jimi nemohou být takové protiionty, které mají nepříznivý vliv na předmět tohoto vynálezu. Označení kapalných materiálů jako "roztoky" nebo použití termínu "homogenní" nebo jakýchkoliv gramatických obměn těchto termínů se neomezuje pouze na pravé roztoky, ve stavu pravé termodynamické rovnováhy, nebo systémy vyznačující se dokonalou homogenitou, ale rovněž na disperze, které jsou do té míry stabilní, že po skladování v klidu při 25 °C po dobu alespoň 100, s výhodou alespoň 1000 hodin, nedochází k jejich separaci na dvě nebo více diskrétních fází, které jsou snadno rozeznatelné běžným okem. Termín "barva" a jeho gramatické obměny znamená rovněž jakékoliv podobné materiály známé pod více specializo-

vanými názvy jako je smalt, lak, šelak, radiačně vytvrditelný povlak, fotochemicky vytvrditelný povlak, základní barva, email, galvanicky nanášené povlaky, povlaky nanášené máčením a podobně.

Stručný popis vynálezu

Bylo zjištěno, že podle jednoho hlavního způsobu provedení tohoto vynálezu může být dosaženo účinné úpravy pevného povrchu stykem s kapalným prostředkem pro počáteční úpravu obsahujícím vodu a rozpuštěné nebo dispergované, nebo zároveň rozpuštěné i dispergované polymery, obsahující v molekule značný podíl benzenových jader substituovaných alespoň jedním kyslíkovým atomem a alespoň jednou aminomethylenovou skupinou na každém jádru, po kterém následuje styk s kapalným prostředkem pro následnou úpravu, obsahujícím vodu a vanadičnanové anionty. Předmětem jiného provedení tohoto vynálezu jsou výrobek, jehož povrch byl upraven uvedeným způsobem podle tohoto vynálezu a rozšířený způsob, který je kombinací jednoduchého způsobu podle tohoto vynálezu s jinou operací, která sama o sobě může být běžnou operací, známou z dosavadního stavu techniky.

Podrobný popis vynálezu

Způsob podle tohoto vynálezu pro úpravu povrchů pevných látek, kterým se zlepšují vlastnosti povrchu pevné látky, s výhodou spočívá v podstatě v alespoň ve dvou po sobě následujících operacích z těchto operací:

- (I) získání povrchu podrobeného počáteční úpravě ze zmíněného povrchu pevné látky stykem zmíněného povrchu pevné látky po dobu počáteční úpravy a při teplotě počáteční úpravy s kapalným prostředkem pro počáteční úpravu, ob-

sahujícím vodu a rozpuštěným nebo dispergovaný, nebo zároveň rozpuštěným i dispergovaným polymerem, jehož molekuly obsahují benzenová jádra, z nichž každé je substituováno (i) alespoň jedním atom kyslíku a (ii) alespoň jednou substituovanou methylenovou skupinou, která vedle přímé vazby na benzenové jádro je rovněž vázána na N-substituovanou aminoskupinu;

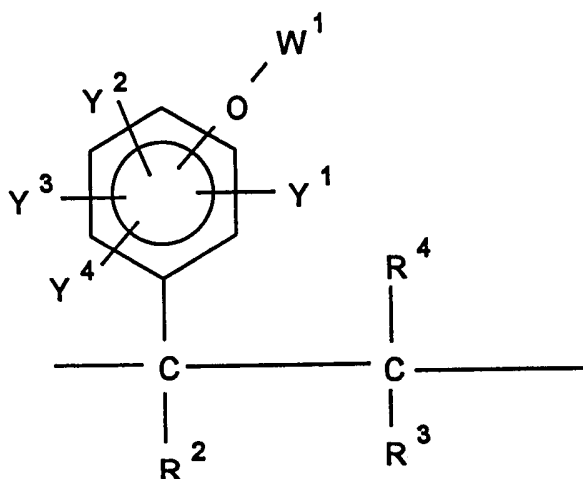
- (II) přerušení styku kapalného prostředku pro počáteční úpravu s povrchem podrobeným počáteční úpravě po uplynutí zmíněné doby počáteční úpravy, s výjimkou těch částí tohoto povrchu, na kterých tento prostředek adhe-ruje na tento povrch podrobený počáteční úpravě i po jeho separaci působením síly, kterou je kapalný pro- středek pro počáteční úpravu separován z tohoto povrchu podrobeného počáteční úpravě alespoň tak účinně, jako působením přirozená gravitace, a případné omytí povrchu podrobeného počáteční úpravě vodou;
- (III) získání upraveného povrchu stykem povrchu podrobeného počáteční úpravě shora uvedenou operací (II) s kapalným prostředkem pro následnou úpravu obsahujícím vodu a vanadičnanové anionty po dobu následné úpravy a při teplotě následné úpravy; a
- (IV) přerušení styku kapalného prostředku pro následnou úpravu s povrchem podrobeným následné úpravě po uplynutí zmíněné doby následné úpravy, s výjimkou těch částí tohoto povrchu, na kterých tento prostředek adhe-ruje na tento upravený povrch i po separaci působením síly, kterou je kapalný prostředek pro následnou úpravu sepa-rován z tohoto upraveného povrchu alespoň tak účinně, jako působením přirozené gravitace. a případně
- (V) omytí upraveného povrchu získaného shora uvedenou ope- rací (IV) .

S výhodou se před shora uvedenou operací (I) z povrchu pevné látky, která má být modifikována, vyčištěním odstraní všechny

cizí látky. Toto čištění se běžně provádí prostředky známými z dosavadního stavu techniky, které jsou vhodné pro příslušný materiál(y), které(ý) tvoří povrch pevné látky. Pro hliník se s výhodou používají běžné průmyslově vyráběné čisticí prostředky a antioxidanty.

Polymery obsažené v kapalném prostředí pro počáteční úpravu použitým při postupech podle tohoto vynálezu jsou s výhodou zvoleny ze skupiny sestávající z látek (α) a (β) uvedených dále, kde:

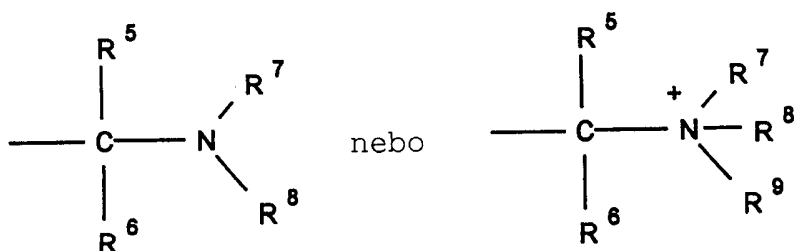
(α) jsou polymery, jejichž molekuly obsahují alespoň jednu strukturní jednotku tohoto obecného vzorce (I):



kde:

- skupiny R^2 až R^4 jsou nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednu takovou jednotku v jedné polymerní molekule, zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, alkyly s 1 až 5 atomy uhlíku a arylu s 6 až 18 atomy uhlíku;
- skupiny Y^1 až Y^4 jsou nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednu takovou jednotku v jedné

polymerní molekule, s výjimkou případu uvedeného dále, zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, skupiny $-\text{CH}_2\text{Cl}$, alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku, arylu s 6 až 18 atomy uhlíku a ze skupiny obecného vzorce $-\text{CR}^{12}\text{R}^{13}\text{OR}^{14}$, kde skupiny R^{12} až R^{14} jsou zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, alkylu, arylu, hydroxyalkylu, aminoalkylu, a merkaptóalkylu, a fosfoalkylu a ze skupiny Z, která má jeden ze dvou bezprostředně následujících obecných vzorců:

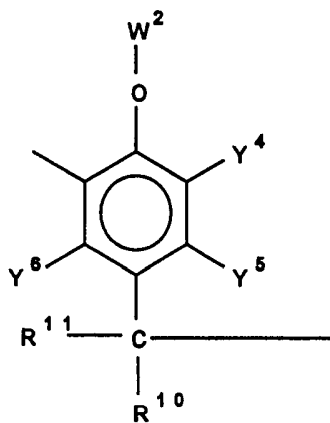


kde skupiny R^5 až R^6 jsou zvoleny, nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a obsahujícího více než jednu takovou jednotku v jedné polymerní molekule, ze skupiny sestávající z vodíku, alkylu arylu, hydroxyalkylu, aminoalkylu, merkaptóalkylu a fosfoalkylu a R^9 je zvolen ze skupiny sestávající z vodíku, alkylu, arylu, hydroxyalkylu nebo polyhydroxyalkylu, aminoalkylu nebo polyaminoalkylu, merkaptóalkylu nebo polymermerkaptóalkylu, fosfoalkylu nebo polyfosfoalkylu, skupiny $-\text{O}^-$, skupiny $-\text{OH}$, alespoň jedna ze skupin Y^1 až Y^4 v alespoň jedné jednotce v každé zvolené molekule polymeru je shora uvedená skupina Z;

- skupina W^1 je zvolena, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednu takovou jednotku v jedné polymerní mo-

lekule, ze skupiny sestávající z vodíku, acylu, acetylu, benzoylu, 3-allyloxy-2-hydroxypropylu, 3-benzyloxy-2-hydroxypropylu, 3-butoxy-2-hydroxypropylu, 3-alkyloxy-2-hydroxypropylu, 2-hydroxyoktylu, 2-hydroxyalkylu, 2-hydroxy-2-fenylethylu, 2-hydroxy-2-alkylfenylethylu, benzylu, metylu, ethylu, propylu, nesubstituovaného alkylu, nesubstituovaného allylu, nesubstituovaného alkylbenzylu, haloalkylu nebo polyhaloalkylu, haloalkenylu nebo polyhaloalkenylu, skupin obecného vzorce $-(C_xH_{2x}O)_yH$, kde y je přirozené číslo a x je nezávisle pro každou $C_xH_{2x}O$ jednotku je 2 nebo 3 a ze sodného, draselného, lithného amonného nebo substituovaného amonného nebo fosfoniového nebo substituovaného fosfoniového kationtu; a

(β) jsou polymery jejichž molekuly neobsahují strukturní jednotky shora uvedeného obecného vzorec (I), ale obsahují alespoň jednu jednotku bezprostředně následujícího obecného vzorce (II):



kde:

- skupiny R^{10} a R^{11} jsou nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednu takovou jednotku v jedné polymerní molekule zvoleny ze skupiny sestávající z

- vodíku alkyly s z 1 až 5 atomy uhlíku a arylu s 6 až 18 atomy uhlíku;
- skupiny Y^4 až Y^5 jsou nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednou takovou jednotkou v jedné polymerní molekule zvoleny, s výjimkou případu uvedeného dále, ze skupiny sestávající z vodíku, skupiny $-\text{CH}_2\text{Cl}$, alkyly s 1 až 18 atomy uhlíku; arylu s 6 až 18 atomy uhlíku, skupiny obecného vzorce $-\text{CR}^{12}\text{R}^{13}\text{OR}^{14}$, kde skupiny R^{12} až R^{14} jsou zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, alkyly, arylu, hydroxyalkyly, aminoalkyly, merkaptoalkyly a fosfoalkyly a skupina Z je stejná, jak bylo uvedeno shora pro látku (α), přičemž alespoň jedna ze skupin Y^4 až Y^6 v alespoň jedné strukturní jednotce každé zvolené polymerní molekuly je shora uvedená skupina Z, a
 - skupina W^2 je nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednou takovou jednotkou v jedné polymerní molekule zvolena ze skupiny sestávající z vodíku, acylu, acetylu, benzoylu, 3-allyloxy-2-hydroxypropylu, 3-benzyloxy-2-hydroxypropylu, 3-butoxy-2-hydroxypropylu, 3-alkyloxy-2-hydroxypropylu, 2-hydroxyoktylu, 2-hydroxyalkyly 2-hydroxy-2-fenylethylu, 2-hydroxy-2-alkylfenylethylu, benzylu, metylu, ethylu, propylu, nesubstituovaného alkyly, nesubstituovaného allylu, nesubstituovaného alkylbenzylu, halogenalkyly, polyhalogenalkyly, halogenalkenylu, polyhalogenalkenylu, ze skupiny obecného vzorce $-(\text{C}_x\text{H}_{2x})_y\text{H}$ kde y je přirozené číslo a x je nezávisle pro každou z jednotek $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}$ přítomných v uvedené skupině, rovno 2 nebo 3, a dále sodný, draselný, lithný amonný nebo substituovaný amonný nebo fosfoniový nebo substituovaný fosfoniový kation;

přičemž slovní spojení "polymerní molekula" ve shora uvedených definicích látek (α) a (β) je jakákoliv elektricky neutrální molekula s molekulovou hmotností alespoň 300 dalton.

Z ekonomických důvodů je zpravidla preferováno použití takových látek (α) a/nebo (β), jejichž molekuly sestávají s výjimkou relativně krátkých koncových skupin ze shora uvedených skupin obecného vzorce (I) nebo (II). Rovněž hlavně z ekonomických důvodů se takové látky připravují z homopolymerů p-vinylfenolu, čímž se získá látka (α), nebo kondenzačních produktů fenolaldehydů, čímž se získá látka (β), a postupuje se tak, že reakcí uvedených látek s formaldehydem a sekundárním amin se skupiny Z naroubují na některá aktivovaná benzenová jádra výchozích látek.

V některých případech však může být vhodnější použití chemicky složitějších typů látek (α) a/nebo (β), kterými jsou například molekuly tvořené reakcí kondenzovatelných forem molekul látek shora uvedených typů (α) nebo (β), s tím, že molekula vstupující do reakce nemusí z počátku splňovat požadavek platný pro látky (α) nebo (β), že každá molekula má obsahovat alespoň jednu skupinu Z, a může být použit alespoň jeden jiný typ látek, zvolených ze skupiny sestávající z fenolů, tanninů, novolaků, látek získaných z ligninu, aldehydů, ketonů a směsí těchto látek, ze které se kondenzací připraví meziprodukt, který potom je podle potřeby dále podroben reakci s (1) aldehydem nebo ketonem a (2) sekundárním aminem, kterou se zavede alespoň jedna shora uvedená skupina Z do každé molekuly, takže vzniklá látka splňuje požadavky definice látek (α) nebo (β).

Jiným příkladem složitějších materiálů, které mohou být použity jako látka (α) je materiál, jehož polymerní řetězce jsou alespoň převážně kopolymery nesubstituovaných nebo substituovaných 4-vinylfenolů s jiným vinylickým monomerem jako je akrylonitril, methakrylonitril, methylakrylát, methylmethakrylát, vinylacetát, methylvinylketon, methylisopropenylketon, kyselina akrylová, kyselina methakrylová, akrylamid, methakry-

lamid, n-amylmethakrylát, styren, m-bromstyren, p-bromstyren, pyridin, diallyldimethylamoniové soli, 1,3-butadien, n-butylakrylát, t-butylaminoethylmethakrylát, n-butylmethakrylát, t-butylmethakrylát, n-butylvinylether, t-butylvinylether, m-chlorstyren, p-chlorstyren, o-chlorstyren, n-decylmethakrylát, N,N-diallylmelamin, N,N-di-n-butylakrylamid, di-n-butylitakonát, di-n-butylmaleát, diethylaminoethylmethakrylát, diethylenglykolmonovinylether, diethylfumarát, diethylitakonát, diethylvinylfosfát, kyselina vinylfosfonová, diisobutylmaleát, diisopropylitakonát, diisopropylmaleát, dimethylfumarát, dimethylitakonát, dimethylmaleát, di-n-nonylfumarát, di-n-nonylmaleát, dioktylfumarát, di-n-oktylitakonát, di-n-propylitakonát, N-dodecylvinylether, monoethylfumarát, monoethylmaleát, ethylakrylát, ethylcinamát, N-ethylmethakrylamid, ethylmethakrylát, ethylvinylether, 5-ethyl-2-vinylpyridin, 5-ethyl-2-vinylpyridin-1-oxid, glycidylakrylát, glycidylmethakrylát, n-hexylmethakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát, 2-hydroxypropylmethakrylát, isobutylmethakrylát, isobutylvinylether, isopren, isopropylmethakrylát, isopropylvinylether, kyselina itakonová, laurylmethakrylát, methakrylamid, kyselina methakrylová, methakrylonitril, N-methylol-akrylamid, N-methylol-methakrylamid, N-isobutoxymethylakrylamid, N-isobutoxymethylmethakrylamid, N-alkyloxymethylakrylamid, N-alkyloxymethylmethakrylamid, N-vinylkaprolaktam, methylakrylát, N-methylmethakrylamid, α -methylstyren, m-methylstyren, o-methylstyren, p-methylstyren, 2-methyl-5-vinylpyridin, n-propylmethakrylát, p-styrensulfonyl sodný, stearylmethakrylát, styren, p-styrensulfonyl kyselina, p-styrensulfonylamid, vinylbromid, 9-vinylkarbazol, vinylchlorid, vinylidenchlorid, 1-vinylnaftalen, 2-vinylnaftalen, 2-vinylpyridin, 4-vinylpyridin, 2-vinylpyridin-N-oxid, 4-vinylpyrimidin a N-vinylpyrrolidon.

Pro látky (α) a (β) platí nezávisle na sobě a převážně z ekonomických důvodů, z důvodů zlepšené odolnosti proti korozi a/nebo zvýšené rozpustnosti ve vodě následující preference:

- skupiny R^2 až R^6 , R^{10} , R^{11} , W^1 a W^2 jsou nezávisle na sobě, nezávisle na strukturních jednotkách, ve kterých se nacházejí, a bez ohledu na to zda se jedná o strukturní jednotky v jedné nebo v různých molekulách, s výhodou vodíky;
- skupiny Y^1 až Y^6 , jsou nezávisle na sobě, nezávisle na strukturních jednotkách, ve kterých se nacházejí, a bez ohledu na to, zda se jedná o strukturní jednotky v jedné nebo v různých molekulách s výhodou vodík nebo skupina Z;
- počet strukturních jednotek odpovídajících jednomu z obecných shora uvedených vzorců (I) a (II) v každé polymerní molekula je alespoň, se zvyšující se preferencí v uvedeném pořadí, 2, 3, 4, 5, 6, 7, nebo 8, a nezávisle s výhodou ne více než 100, 75, 50, 40, 30 nebo 20;
- ve všech látkách (α) a (β) použitých v postupu (II) podle tohoto vynálezu, je poměr počtu skupin Z k počtu aromatických jader se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň 0,01:1,0, 0,03:1,0, 0,05:1,0, 0,10:1,0, 0,20:1,0, 0,40:1,0, 0,50:1,0, 0,60:1,0, 0,70:1,0, 0,80:1,0, 0,90:1,0, nebo 0,95:1,0 a nezávisle se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí není s výhodou více než 2,0:1,0, 1,6:1,0, 1,50:1,0, 1,40:1,0, 1,30:1, 1,20:1, 1,10:1,0, nebo 1,00:1,0;
a
- ve všech látkách (α) a (β) použitých v postupu (II) podle tohoto vynálezu, je poměr počtu "polyhydroxyskupin Z", k celkovému počtu skupin Z se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň 0,10:1,0, 0,20:1, 0,30:1,0, 40:1, 0,50:1,0, 0,60:1,0, 0,70:1,0, 0,80:1,0, 0,90:1,0, nebo 0,98:1,0, přičemž pro tento účel jsou za "polyhydroxyskupiny Z" považovány skupiny Z, ve kterých alespoň jedna skupina R^5 až R^8 ve shora uvedeném obecném vzorci pro skupiny Z je tvořena (i) 3 až 8, nebo s výhodou 4 až 6 atomy uhlíku a (ii) a má tolik hydroxylových skupin, z nichž každá je vázána na

jeden atom uhlíku, jako je počet atomů uhlíku ve skupinách R^5 až R^8 minus 1.

Poly-(5-vinyl-2-hydroxy-N-benzyl)-N-methylglukamin je polymer nejvíce preferovaného typu, jenž se v kyselém prostředí, které - jak je uvedeno dále - je preferováno, vyskytuje alespoň částečně ve formě amoniové soli.

Nezávisle na jiných preferencích platných pro rozpuštěné, dispergované, nebo rozpuštěné a zároveň dispergované polymery, obsahující podstatnou část benzenových jader, která jsou substituována alespoň jedním atomem kyslíku a alespoň jednou substituovanou aminomethylenovou skupinou na každém z těchto jader, které jsou obsaženy v kapalných prostředcích pro počáteční úpravu použitých při postupech podle tohoto vynálezu, je poměr hmotnosti všech strukturních jednotek v těchto polymezech, jejichž struktura odpovídá jednomu se shora popsáných obecných vzorců (I) a (II), k celkové hmotnosti polymerů se vzrůstající preferencí v dále uvedeném pořadí alespoň 0,05:1,0, 0,10:1,0, 0,15:1,0, 0,20:1,0, 0,25:1,0, 0,30:1,0, 0,35:1,0, 0,40:1,0, 0,45:1,0, nebo 0,50:1,0.

Vodné roztoky, disperze, nebo zároveň roztoky i disperze polymerů, které jsou základní složkou kapalných prostředků pro počáteční úpravu, vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, konkrétně při shora uvedené operaci (I), mohou být připraveny způsobem známým z dosavadního stavu techniky a popsáným v jednom nebo více následujících patentů USA, které jsou s výjimkou jejich částí, které by byla v rozporu s výslovnými údaji tohoto dokumentu, zde uvedeny jako odkazy: 5 039 770, 13. srpna 1991; 5 116 912, 26. května 1992; 5 266 410, 30. listopadu 1993; 5 298 289, 29. března 1994; 4 963 596, 16. října 1990; 5 068 299, 26. listopadu 1991; 4 970 264, 13. listopadu 1990; 5 063 089, 5. listopadu 1991; 4 517 028, 14. listopadu 1985; a 4 433 015, 21. února 1984, jejichž autory jsou ve všech případech Lindert a kolektiv. V postupech podle všech těchto patentů je při přípravě přísluš-

ných polymerů použito rozpouštědlo. Před nedávnem bylo zjištěno, že velmi podobné polymery mohou být připraveny bez použití významných množství rozpouštědel a že polymery tohoto typu jsou vhodné pro použití jako kapalný prostředek pro počáteční úpravu povrchů postupy podle tohoto vynálezu. Způsoby přípravy tohoto typu polymerů jsou podrobně popsány v patentu USA č. 5 891 952, vydaném 6. dubna 1999, který je s výjimkou jeho částí, které by byly v rozporu s výslovnými údaji tohoto dokumentu, zde uveden jako odkaz. Některé z údajů obsažených v tomto citovaném dokumentu, které se vztahují k tomuto vynálezu, jsou uvedeny dále.

Vodné roztoky zmíněných polymerů jsou produkty reakce mezi:

- (A) prekurzorem polymeru, kterými jsou látky obsahující v molekule alespoň dvě benzenová jádra, z nichž každé nese alespoň jeden substituent, jehož součástí je hydroxylová skupina vázaná přímo na atom uhlíku benzenového jádro;
- (B) alespoň jednou látkou zvolenou ze skupiny sestávající z aldehydů a ketonů; a
- (C) alespoň jedním primárním nebo sekundárním aminem.

Způsob přípravy takových látek zahrnuje následující operace:

- (I') reakci fenolického polymeru nebo kopolymeru, který je složkou (A), s organickou nebo anorganickou zásadou látkou ve vodě, kterou vzniká odpovídající fenoxidová sůl;
- (II') reakci vodného roztoku získaného postupem popsaným v bodě (I') s aminem, který je složkou (C) a aldehydem, ketonem, nebo jejich směsí, které jsou složkami (B), při teplotách v rozmezí 20 až 100 °C, s výhodou 50 až 80 °C;
- (III') neutralizací zásady přidáním kyseliny, která zároveň reaguje s aminoskupinou a solubilizuje reakční produkt; a
- (IV') vedení vodného roztoku získaného operací (III') iontoměničovou kolonou s katexem, ve které probíhá výměna kationů jako jsou sodné ionty obsažené v organických nebo anorganických zásaditých látkách. Pokud je třeba, je mož-

no rovněž odstranit nezreagovaný sekundární amin, což je možno povést pomocí iontoměničové kolony se silně kyselou náplní. Je-li dostačující odstranit pouze kationy zásaditých látek, použije se s výhodou iontoměničová kolona se slabě kyselou náplní.

Předpokládá se, že hlavní reakcí probíhající v operaci (II') je roubování, ke kterému dochází na alespoň některých benzenových jádrech složky (A), kterým vznikají skupiny se strukturou odpovídající shora uvedené struktuře skupiny Z. Skupiny R^7 a R^8 přitom pocházejí z použitých aminů. Skupiny Z, jejichž struktura odpovídá druhému shora uvedenému vzorci pro tyto skupiny, mohou být získány oxidací skupin Z prvního typu, například reakcí s peroxidem vodíku, kterou se zavede skupina $-O^-$ jako R^9 . V každém případě jsou skupiny R^5 a R^6 vázány na karbonylový uhlík použitého aldehydu a/nebo ketonu, nebo použitých aldehydů a/nebo ketonů.

Množství složek (A), (B) a (C), které jsou použity pro přípravu substituovaného polyfenolového polymerního produktu ve vodném roztoku, se obecně pohybují v rozmezí 0,25 až 2,0 molárních ekvivalentů složky (B) a 0,25 až 2,0 molárních ekvivalentů složky (C), vztaženo k 1,0 molárnímu ekvivalentu benzenových jader složky (A). Absolutní množství těchto složek jsou zvolena tak, aby sušina vodného roztoku získaného operací (IV') byla 5 až 50, s výhodou 15 až 35 hmotn.%. Horní mez těchto koncentrací může být v některých případech určena viskozitou systému.

Organickou nebo anorganickou zásadou použitou v operaci (I') je s výhodou hydroxid alkalického kovu, například hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, mohou však být použity rovněž tetraalkylamoniové hydroxidy, například tetrabutylamoniumhydroxid, nebo tetraarylamoniové hydroxidy. Tato zásada se použije ve množství odpovídajícím alespoň 10 molárním procent, s výhodou alespoň 25 molárním procent, vztaženo k fenolickému polymeru nebo kopolymeru.

Operace (I') je s výhodou prováděna při teplotě v rozmezí 20 až 50 °C, výhodněji 20 až 25 °C.

Kyselinou použitou v operaci (III') pro neutralizaci zásady může být organická kyselina nebo anorganická kyselina. Kyselinami vhodnými pro tento účel jsou mimo jiné kyselina uhličitá, kyselina octová, kyselina citronová, kyselina šťavelová, kyselina askorbová, kyselina fenylfosfonová, kyselina chlormethylfosfonová, kyselina mono-, di- a trichloroctová, kyselina trifluoroctová, kyselina dusičná, kyselina fosforečná, kyselina fluorovodíková, kyselina sířová, kyselina boritá, kyselina chlorovodíková, fluorokyseliny a další kyseliny. Nejvíce preferovány jsou fluorokyseliny, konkrétně kyselina fluorokřemičitá, fluorotitaničitá a fluorozirkoničitá.

Pro operaci (IV') jsou preferovány silně kyselé katexové kolony, jako jsou tyto kolony s katexy na bázi sulfonových nebo fosfonových kyselin. Preferovanými slabě kyselými katexovými kolonami jsou tyto kolony na bázi karboxylových kyselin.

Prekurzor fenolických nebo substituovaných fenolických polymerů nebo kopolymerů, který je používán jako složka (A), je s výhodou zvolen tak, aby umožnil vznik preferovaného typu polymeru vhodného pro shora popsany kapalný prostředek pro počáteční úpravu povrchů.

Molekulová hmotnost složky A může být v rozmezí 360 až 30 000 nebo vyšší. Preferovanou složkou (A) je poly(4-viylfenol) o molekulové hmotnosti v rozmezí 2500 až 10 000, výhodněji 4500 až 6000.

Složkou (B) je s výhodou aldehyd a nejvýhodněji formaldehyd, zvláště ve formě paraformaldehydu. Formaldehyd je obecně průmyslově vyráběn ve formě, která obsahuje významná množství methanolu, například 15 % methanolu.

Protože způsob podle tohoto vynálezu je prováděn v nepřítomnosti organických rozpouštědel, je třeba použít formaldehyd prostý methanolu, kterým je například neinhibovaný vodný form-

aldehyd. Vhodnou formou formaldehydu je rovněž paraformaldehyd, který neobsahuje žádný alkohol.

Složkou (C) je amin, s výhodou sekundární amin, například methylethylamin, dimethylamin, diethylamin, diethanolamin, di-propylamin, di-n-butylamin, diisoamylamin, dibenzylamin, methyldiethylethylendiamin, methylanilin, piperidin, 1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, 6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, morfolin, piperazin, α -methylaminopropiofenon, α -acetylethylbenzylamin, benzyl-(2-cyklohexanonylmethyl)amin, 3,4-methylenedioxybenzyl-(2-cyklohexanonylmethyl)amin, N-methylglukamin, glukosamin a t-butylamin; nebo směsi těchto látek. Mohou být použity rovněž primární aminy jako aminy C_1 - C_{12} , alkylaminy a podobně.

Případně může být provedena další operace (V'), což je obecně preferováno. Tato operace se provádí přidáním fluorokyseliny k reakční směsi získané operací (IV') a touto fluorokyselinou mohou být kyselina fluorotitaničitá (H_2TiF_6), kyselina fluorokřemičitá (H_2SiF_6), kyselina fluorozirkoničitá (H_2ZrF_6) a podobně, obecně v koncentracích 0,01 až 5,0 hmotn.%, vztaženo ke hmotnosti konečného vodného prostředku. Roztok může být potom znovu veden přes kyselou katexovou kolonu.

V kapalném prostředku pro počáteční úpravu pevných povrchů, použitým při postupech podle tohoto vynálezu, odpovídá celková hmotnost rozpuštěného, dispergovaného, nebo zároveň rozpuštěného a dispergovaného polymeru, obsahujícího v molekule podstatný podíl benzenových jader, která jsou substituována alespoň jedním atomem kyslíku a alespoň jednou substituovanou aminomethylenovou skupinou na každém benzenovém jádře, s výhodou se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,09, 0,11, 0,13, 0,15, 0,17, nebo 0,19 hmotn.% a nezávisle s výhodou, v první řadě z ekonomických důvodů, není se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí vyšší než, 10, 8, 6, 4, 2, 1,0, 0,80, 0,70, 0,60, 0,50, 0,45, 0,40, 0,35, 0,30, 0,28, 0,26, 0,24, nebo 0,22 hmotn.%, přičemž tyto

koncentrace jsou vztaženy k celkové hmotnosti kapalného prostředku pro počáteční úpravu pevných povrchů.

Hodnota pH kapalného prostředku pro počáteční úpravu podle tohoto vynálezu je s výhodou se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň, 1,0, 1,5, 2,0, 2,3, 2,6, 2,9, 3,1, 3,3, nebo 3,5 a nezávisle se vzrůstající preferencí v vedeném pořadí není s výhodou vyšší než 6,0, 5,7, 5,4, 5,0, 4,8, 4,6, 4,4, 4,2, nebo 4,0. Kapalný prostředek pro počáteční úpravu podle tohoto vynálezu obsahuje s výhodou rozpuštěné látky zvolené ze skupiny sestávající z fluorotitaničitánových anionů (tj. TiF_6^{-2}), fluorokřemičitých anionů (tj. SiF_6^{-2}) a fluorozirkoničitých anionů (tj., ZrF_6^{-2}). (Pro účely tohoto popisu se předpokládá, že tyto ionty jsou přítomny v kapalném prostředku pro počáteční úpravu pevných povrchů ve formě jakýchkoliv látek obsahujících tyto ionty, včetně jejich odpovídajících kyselin a jsou rozpuštěny v tomto prostředku, bez ohledu na jejich skutečný stupeň ionizace, tvorbu komplexů a podobně, ke kterým může docházet v tomto prostředku.) Mezi těmito materiály jsou fluorokřemičitany preferovány méně, nejvíce jsou preferovány fluorozirkoničité ionty. Koncentrace těchto složitých anionů fluorokyselin v kapalném prostředku pro počáteční úpravu povrchů podle tohoto vynálezu je s výhodou se vzrůstající preferencí v dále uvedeném pořadí alespoň 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, nebo 2,2 milimolu příslušného anionu na kilogram kapalného prostředku pro počáteční úpravu pevných povrchů. Pro tuto jednotku koncentrace je v následujícím textu používána zkratka "mmol/kg", kterou je možno nezávisle použít vedle těchto anionů i pro jiné látky. Koncentrace těchto anionů s výhodou není se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí vyšší než 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 5,0, 4,5, 4,0, nebo 3,5 mmol/kg.

Bylo zjištěno, že jak preferovaná hodnota pH, tak preferované hodnoty koncentrace fluorokyselin, uvedené v bezprostředně předcházejícím odstavci mohou být někdy dosaženy použitím flu-

orokyseliny, pomocí které se nastaví neutrální pH prekurzoru obsahujícího polymer v takové koncentraci, která je potřebná pro kapalný prostředek pro počáteční úpravu pevných povrchů podle tohoto vynálezu. Toto je způsob, který je preferován jak vzhledem ke snadnosti jeho provedení, tak z ekonomických důvodů. Je-li však třeba, mohou být použity soli obsahující aniony zároveň s jinou kyselinou, která slouží k nastavení požadované hodnoty pH. Rovněž je možno v případě, že pH nemá požadovanou hodnotu, a množství fluorokyseliny, která je přítomna je dostačující pro dosažení žádoucí koncentrace anionů fluorokyselin v prostředku, použít i jiné látky pro nastavení pH, které jsou známé a pro tento účel běžně používané. Obecně jsou preferovány látky, které mají pufrční účinky, jako je hydrogenuhličitán amonný.

Teplota kapalného prostředku pro počáteční úpravu povrchu pevných látek se s výhodou udržuje po dobu provádění počáteční úpravy na hodnotě, která je se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, nebo 39 °C, a nezávisle se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí není vyšší než 90, 80, 70, 65, 60, 57, 55, 53, 51 nebo 49 °C. Doba provádění počáteční úpravy je s výhodou se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň 5, 10, 20, 40, 45, 50, 55, 60 nebo 65 sekund, a nezávisle se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí ne více než 300, 200, 180, 160, 140, 120 nebo 110 sekund.

Po skončení počáteční úpravy se povrch podrobený počáteční úpravě s výhodou omyje vodou, čímž se odstraní v podstatě všechny zbývající kapalně prostředky použité pro počáteční úpravu povrchu před tím, než je uveden do styku s kapalným prostředkem pro následnou úpravu. Povrch se však s výhodou před tím, než je uveden do styku s kapalným prostředkem pro následnou úpravu nenechá vysušit, a to bez ohledu na to, zda byl omyt či nikoli.

Preferované kapalně prostředky pro následnou úpravu, které jsou vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, obsahují v podstatě pouze vodu, vanadičnanové aniony a protiionty těchto vanadičnanových anionů. S výhodou, jsou těmito protiionty ionty alkalických kovů a/nebo amoniové ionty, protože většina ostatních vanadičnanů je nedostatečně rozpustná ve vodě. Mohou být použity vanadičnany s jakýmkoliv stupněm agregace, nejvíce preferovány však jsou dekavanadičnany a v současné době je mimořádně preferovaným vanadičnanem dekavanadičnan sodno-amonný chemického vzorce $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, protože je nejlevnějším průmyslově vyráběným zdrojem dekavanadičnanových aniontů.

Koncentrace vanadu ve formě vanadičnanových anionů v kapalném prostředí pro následnou úpravu podle tohoto vynálezu je s výhodou se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1,1, 1,3, 1,5, 1,7, 1,9, 2,1, 2,5, 3,0, 4,0, 7, 12, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 57, nebo 59 mmol/kg a nezávisle se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí je - v první řadě z ekonomických důvodů - nejvýše 1000, 500, 300, 200, 150, 120, 100, 90, 80, 75, 70, nebo 65 mmol/kg.

Teplota kapalného prostředí pro následnou úpravu povrchu pevných látek se s výhodou udržuje po dobu provádění následné úpravy na hodnotě, která je se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň, 30, 35, 39, 43, 47, 50, 53, 55, 57, nebo 59 °C, a nezávisle se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí není vyšší než 90, 80, 75, 70, 65, 63, nebo 61 °C. Doba provádění následné úpravy je s výhodou se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí alespoň 5, 10, 20, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 105, 110, 115, nebo 119 sekund, a nezávisle se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí ne více než 300, 200, 180, 160, 140, 130, 125, nebo 121 sekunda.

Po ukončení shora popsané následné úpravy se upravený povrch s výhodou omyje vodou, výhodněji deionizovanou nebo podobně čištěnou vodou a tím se odstraní v podstatě všechny zbytky ka-

palného prostředku pro následnou úpravu na upraveném povrchu před jeho sušením, nebo před jeho uvedením do kontaktu s jakýmkoliv kapalným prostředkem, používaným pro další úpravu tohoto povrchu. Kvalita úpravy povrchu nezávisí významně na teplotě při které se provádí sušení, alespoň v těch případech, kdy tato teplota je v rozmezí 20 až 100 °C. Za účelem dosažení dostatečné rychlosti sušení, která je vhodná pro běžnou průmyslovou výrobu, je pro obvyklé použití způsobu modifikace povrchu podle tohoto vynálezu, jako je například jeho použití při výrobě výměníku tepla pro topení automobilu, na jehož členitém povrchu jsou vzdálenosti mezi žebry jeden milimetr nebo méně, obvykle preferováno z ekonomických důvodů použití sušení za zvýšené teploty, a vlhký upravený povrch po ukončení shora popsaných operací (IV) nebo (V) způsobu podle tohoto vynálezu je sušen při zahřívání na teplotu, která je se vzrůstající preferencí v dále uvedeném pořadí alespoň 60, 70, 75, 80, 85, 90, nebo 92 °C a nezávisle, se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí není vyšší než 130, 120, 110, 105, 100, nebo 95 °C, přičemž toto zahřívání s výhodou trvá po dobu se vzrůstající preferencí v dále uvedeném pořadí alespoň 1, 3, 5, 7, 10, 13, 16, nebo 19 minut a nezávisle, se vzrůstající preferencí v uvedeném pořadí netrvá déle než 60, 50, 45, 40, 35, 30, 25, nebo 21 minut. Má-li být upravený povrch s hydrofilními vlastnostmi používán bez aplikace jakéhokoliv dalšího ochranného povlaku, následuje toto zahřívání s výhodou jako další operace po následné úpravě povrchu a jeho omytí. Je-li upravený povrch opatřován dalším povlakem, může být po poslední operaci sušen a/nebo zahříván, nebo, má-li být potažen ochranným povlakem na bázi vodou ředitelného přípravku, může být přiveden přímo do styku s kapalným přípravkem, ze kterého se vytváří tento další ochranný povlak, aniž by mezi tím byl sušen nebo zahříván.

Separaci kapalného prostředku pro počáteční nebo následnou úpravu, nebo s výhodou obou těchto prostředků, je při postupech podle tohoto vynálezu obvykle s výhodou napomáháno půso-

bením sil, které jsou podstatně vyšší, než přirozená gravitace. Používá se odstředění, vyfoukání stlačeným vzduchem, a podobně, aby se snížilo množství prostředku pro počáteční a/nebo následnou úpravu, který zůstává neodstraněn na povrchu po jeho počáteční nebo úplné úpravě.

Tento vynález je dále ilustrován následujícími příklady, které však nikterak neomezují jeho předmět.

Příklady provedení vynálezu

Příprava koncentrátů pro kapalný prostředek pro počáteční úpravu povrchu pevných látek

Do půllitrové trojhrdlé varné baňky opatřené míchadlem, zpětným chladičem, přívodem dusíku, vyhřívacím pláštěm a termočlánkem bylo přidáno 197 g deionizované vody, 3,0 g hydroxiidu sodného a 59 g N-methyl-glukaminu a směs byla míchána pokud se shora uvedené látky nerozpustily. Potom bylo za míchání přidáno 36 g poly(4-hydroxystyrenu). Vzniklá směs byla potom zahřívána za míchání na 65 °C. Po 1,5 h míchání při 65 °C se polymer úplně rozpustil. Roztok byl potom ponechán zchladnout na 30 °C a za stálého míchání bylo přidáno 9,7 g 92 % paraformaldehydu. Roztok byl dále míchán po dobu 30 minut, po jejímž uplynutí byl paraformaldehyd zcela rozpuštěn. Roztok byl potom zahříván za míchání na 75 °C, při této teplotě udržován po dobu 10 h, a potom byl ponechán chladnout. Když teplota roztoku klesla na 30 °C, byl převeden do 1,5-litrové kádinky opatřené míchadlem a zředěn 587 g deionizované vody. Za míchání bylo do tohoto roztoku přidáno 108 g 20 % roztoku fluorozirkoničité kyseliny ve vodě. Roztok byl potom veden přes iontoměničovou kolonu obsahující alespoň 150 mililitrů katexu Ro-

hm & Haas IR-120+. Konečná hodnota pH byla 3,5. Koncentrace sodíku byla nižší než 1 ppm a koncentrace zbytkového formaldehydu byla 300 ppm. Tento koncentrát byl označen "PE 1"

Způsobem popsaným v příkladu 14 patentu USA č. 5 298 289 byly připraveny dva další koncentráty kapalného prostředku pro počáteční úpravu, byla však použita různá množství jednotlivých složek. Tyto koncentráty byla označeny "PE 2" a "PE 3" a množství jednotlivých složek s výjimkou vody, které byly použity pro jejich přípravu jsou uvedeny v Tabulce 1. Bylo použito takové množství vody, aby po zreagování bylo celkové množství směsi 1000 g (ve skutečnosti bylo toto množství poněkud nižší, protože kyslík obsažený v formaldehydu unikl během reakce).

Tabulka 1

složka	obsah složek v jednotlivých koncentrátech (g)	
	koncentrát PE2	koncentrát PE3
rozpouštědlo PROPASOL™P	241	288
pryskyřice M	108	162
N-methyl-D-glukamin	179	160
37% roztok formaldehydu ve vodě	74	65

Modifikace povrchů

Byly upravovány povrchy plochých vzorků (panelů) jednoho z typů hliníkových slitin označovaných čísly 3003, 5052, nebo 6061, plátované ploché vzorky, opatřené otvory pro průchod plynů a kapalin a pevné konstrukční materiály, používané ve velkém množství pro výrobu výměníků tepla pro klimatizační zařízení automobilů. Součástí postupu při provádění úprav jsou následující operace postupně prováděné v dále uvedeném pořadí:

1. Čištění upravovaného povrchu ponořením povrchu příslušného substrátu po dobu 2 minut (v následujícím textu obvykle uváděno ve formě zkratky "min.") do 5,0 % roztoku koncentrátu čisticího prostředku PARCO® 305, průmyslově vyráběného firmou Henkel, Surface Technologies Div. of Henkel Corp., Madison Heights, Michigan, jejíž název je v následujícím textu obvykle uváděn formou zkratky "HST", teplota tohoto roztoku byla během čištění udržována na 60 °C;
2. Omytí dvojnásobným ponořením do pitné vody při teplotě 20±7 °C po dobu 20 sekund (v následujícím textu obvykle zkracováno jako "sec").

3. Deoxidace ponořením po dobu 2,5 min. do vodného roztoku obsahujícího 120 ml technické 70 % kyseliny dusičné na liter roztok deoxidačního činidla.
4. Omytí dvojnásobným ponořením do pitné vody při 20 ± 7 °C, vždy po dobu 20 sec.
5. Ponoření do kapalného prostředku pro počáteční úpravu nebo do srovnávacího roztoku - viz dále uvedené podrobnosti pro každý určitý případ. Teplota při těchto operacích byla vždy 49 °C a po určité době styku se před zahájením omývání byl kapalný prostředek prudkým pohybem setřepán z povrchu vzorku.
6. Omytí dvojnásobným ponořením do pitné vody při 20 ± 7 °C, vždy po dobu 20 sec.
7. Ponoření do kapalného prostředku pro následnou úpravu při teplotě 60 °C, po dobu 2,0 min, potom následuje setřepání kapalného prostředku z povrchu vzorku prudkým pohybem.
8. Omytí dvojnásobným ponořením do pitné vody při 20 ± 7 °C, vždy po dobu 20 sec.
9. Zahřívání v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu při 93 °C po dobu 20 min.

Po ukončení této řady operací se byly substráty s upravenými povrchy podrobeny různým standardním zkouškám a vyhodnocení.

Další podrobnosti postupu jsou uvedeny v následující Tabulce 2. V této tabulce znamená zkratka "g/l [látky X]" prostředku "počet gramů [látky X] na jeden liter kapalného prostředku". Koncentrát označený v Tabulce 2 jako "490" byl připraven postupem podle patentu USA č. 5,356,490 sloupec 10, řádky 16 až 33, za použití těchto složek: 692 dílů deionizované vody; 83,7 dílů 60 % H_2TiF_6 ; 5,3 dílů amorfního pyrogenního oxidu křemičitého; 14,7 dílů zásaditého uhličitanu zirkoničitého a 204 dílů shora uvedeného koncentrátu PE 2.

Povrchy, které byly upraveny shora popsáním postupem, byly podrobeny zkoušce v mlze neutrální soli (American Society for Testing and Materials, zkouška 8117, v dalším textu obvykle

uváděno zkratkou "ASTM"), po dobu 1008 hodin zkoušce v mlze soli kyseliny octové (ASTM, zkouška G85-85), a po dobu 504 hodin zkoušce působení vzduchu se 100 % relativní vlhkostí při 38 °C po dobu 3024 hodin (ASTM, zkouška D2247). U některých vzorků byl rovněž měřen kontaktní úhel na styku povrchu s deionizovanou vodou po nepřerušovaném působení tekoucí pitné vody po dobu 250 a 500 hodin, přičemž byla tato zkouška prováděna tak, že voda proudila rychlostí 3 litry za minutu na dno zásobníku o objemu 36 litrů, ve kterém byly ponořeny zkoušené vzorky a potom odtékaly přes horní hranu této nádoby. Výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách 3 až 5 pro materiály 3003, 5052 a 6061.

Výsledky uvedené v tabulkách 3 až 5 ukazují, že počáteční úprava směsí kyseliny fluorozirkoničité a pryskyřice s molárním poměrem aminomethylenových substituentů k benzenovým jádrům 0,6:1 až 1:1 (byly použity koncentráty PE 1 a PE 3) poskytuje nejlepší výsledky. Pryskyřice připravovaná bez rozpouštědla (koncentrát PE 1) je v některých případech poněkud lepší, toto se však netýká všech případů. Směsi, které neobsahují fluorozirkoničitou kyselinu (koncentráty PE 2 a "490"), poskytují méně uspokojivé výsledky a to i s přísadkou zirkoničitých kationtů a oxidu křemičitho (koncentrát "490") nebo v přítomnosti jiných zdrojů fluoridů (koncentráty PE 2 a "490"). Při použití nižších koncentrací vanadičnanu v kapalných prostředcích pro následnou úpravu bylo dosaženo v několika případech poněkud horších výsledků než byly výsledky získané s vyššími koncentracemi, rozdíl však buď byl nevýrazný, nebo nebyl žádný.

Tabulka 2

úprava č.	počáteční úprava				následná úprava	
	vlastnosti kapalného prostředku			dobu úpravy (min.)	koncentrace dekavana- dičnanu amonného (%)	další složky
	koncen- trát	koncentrace kon- centrátu v pro- středku	pH			
1	PE1	2,0 %, pozn.1	3,6	2,0	0,30	-
2	PE1	2,0 %, pozn.1	3,6	2,0	0,01	-
3	PE1	2,0 %, pozn.1	3,6	2,0	0,01	5 g/l Na ₂ CO ₃
4	PE1	6,7 g/l, pozn.2	3,5	2,0	0,30	-
5	PE1	6,7 g/l, pozn.3	3,6	2,0	0,30	-
6	PE1	6,7 g/l, pozn.3	3,6	1,0	0,30	-
7	PE1	2,0 %, pozn.4	3,1	2,0	0,30	-

Poznámky:

poznámka 1: tento kapalný prostředek pro počáteční úpravu rovněž obsahoval 0,16 g/l hydrogenuhličitanu amonného jako látky upravující pH.

poznámka 2: tento kapalný prostředek pro počáteční úpravu rovněž obsahoval 0,15 g/l HF

poznámka 3: tento kapalný prostředek pro počáteční úpravu rovněž obsahoval 0,76 g/l H₂ZrF₆

poznámka 4: tento kapalný prostředek pro počáteční úpravu rovněž obsahoval 0,37 g/l hydrogenuhličitanu amonného jako látky upravující pH.

Tabulka 3

Výsledky zkoušek s hliníkovou slitinou typ 3003

úprava č.	výsledky zkoušek			kontaktní úhel (stupně)	
	mlha neutrální soli	mlha kyseliny octové	vzdušná vlh- kost	po 250 hodinách	po 500 hodinách
1	10% povrchu od- barveno, malé důlky	důlky střední velikosti na 30% povrchu	bez koroze nebo odbarvení	10	11
2	10% povrchu od- barveno, malé důlky	důlky střední velikosti na 30% povrchu	1% povrchu odbar- veno, zbytek odbarven velmi slabě	-	-
3	10% povrchu od- barveno, malé důlky	důlky střední velikosti na 40% povrchu	10% povrchu od- barveno, 1% povr- chu bílý, zbytek slabě odbarven	-	-
4	bílé zabarvení na 30% povrchu, důl- ky	velké důlky na 70% povrchu	100% povrchu od- barveno	-	-
5	odbarveno, na 30% povrchu malé důl- ky	důlky střední velikosti na 45% povrchu	25% povrchu od- barveno	-	-
6	odbarveno, na 30% povrchu malé důl- ky	důlky střední velikosti na 35% povrchu	15% povrchu od- barveno	-	-
7	10% povrchu od- barveno, na 10% povrchu malé důl- ky	důlky střední velikosti na 40% povrchu	5% povrchu odbar- veno	12	10

Tabulka 4

Výsledky zkoušek s hliníkovou slitinou typ 5052

úprava č.	výsledky zkoušek			kontaktní úhel (stupně)	
	mlha neutrální soli	mlha kyseliny octové	vzdušná vlh- kost	po 250 hodinách	po 500 hodinách
1	20% povrchu od- barveno	malé důlky na 5% povrchu	bez koroze nebo odbarvení	9	11
2	50% povrchu od- barveno, na 1% povrchu malé důlky	malé důlky na 5% povrchu	bez koroze nebo odbarvení	-	-
3	90% povrchu bíle zabarveno	malé důlky na 5% povrchu	bez koroze nebo odbarvení	-	-
4	50% povrchu bíle zabarveno	důlky střední velikosti na 20% povrchu	100% povrchu od- barveno	-	-
5	30% povrchu od- barveno, na 5% povrchu malé důl- ky	důlky střední velikosti na 5% povrchu	30% povrchu od- barveno	-	-
6	20% povrchu odbar- veno, na 5% povr- chu malé důlky	důlky střední velikosti na 5% povrchu	1% povrchu odbar- veno	-	-
7	100% povrchu od- barveno	malé důlky na 10% povrchu	2% povrchu odbar- veno, zbytek vel- mi slabě odbarven	7	9

Tabulka 5

Výsledky zkoušek s hliníkovou slitinou typ 6061

úprava č.	výsledky zkoušek			kontaktní úhel (stupně)	
	mlha neutrální soli	mlha kyseliny octové	vzdušná vlh- kost	po 250 hodinách	po 500 hodinách
1	80% povrchu od- barveno, na 25% povrchu malé důl- ky	důlky střední velikosti na 40% povrchu	5% povrchu odbar- veno	5	11
2	80% povrchu od- barveno, na 25% povrchu malé důlky	důlky střední velikosti na 45% povrchu	1% povrchu tmavý, zbytek velmi sla- bě odbarven	-	-
3	80% povrchu od- barveno, na 25% povrchu malé důlky	důlky střední velikosti na 45% povrchu	4% povrchu odbar- veno, 2% povrchu bílý, zbytek vel- mi slabě odbarven	-	-
4	bílé zabarvení na 90% povrchu	důlky střední velikosti na 80% povrchu	100% povrchu od- barveno	-	-
5	80% povrchu od- barveno, na 50% povrchu malé důl- ky	důlky střední velikosti na 40% povrchu	80% povrchu od- barveno	-	-
6	90% povrchu od- barveno, na 25% povrchu malé důl- ky	důlky střední velikosti na 40% povrchu	30% povrchu od- barveno	-	-
7	10% povrchu od- barveno, na 10% povrchu malé důl- ky	důlky střední velikosti na 50% povrchu	bez koroze nebo odbarvení	10	16

P A T E N T O V É N Á R O K Y

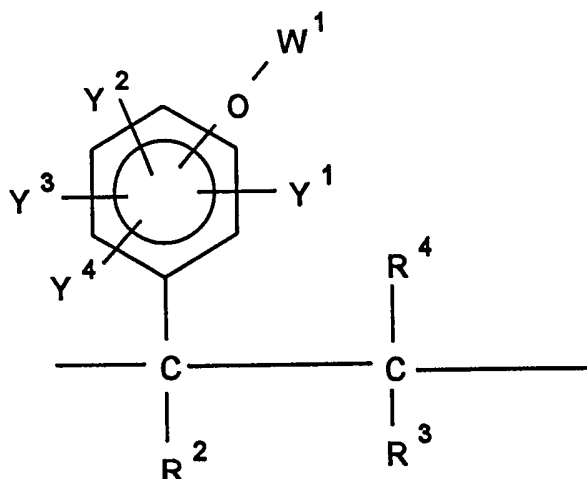
1. Způsob úpravy povrchu pevných látek, pomocí kterého se dosáhne zlepšení vlastností tohoto povrchu, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že součástí tohoto způsobu je:

- (I) získání povrchu podrobeného počáteční úpravě ze zmíněného povrchu pevné látky stykem zmíněného povrchu pevné látky po dobu počáteční úpravy a při teplotě počáteční úpravy s kapalným prostředkem pro počáteční úpravu obsahujícím vodu a rozpuštěný nebo dispergovaný, nebo zároveň rozpuštěný i dispergovaný polymer, jehož molekuly obsahují benzenová jádra, z nichž každé je substituováno (i) alespoň jedním atomem kyslíku a (ii) alespoň jednou substituovanou methylenovou skupinou, která vedle přímé vazby na benzenové jádro je rovněž vázána na N-substituovanou aminoskupinu;
- (II) přerušení styku kapalného prostředku pro počáteční úpravu s povrchem podrobeným počáteční úpravě po uplynutí zmíněné doby počáteční úpravy, s výjimkou těch částí tohoto povrchu, na kterých tento prostředek adhezuje na tento povrch podrobený počáteční úpravě i po jeho separaci působením síly, kterou je kapalný prostředek pro počáteční úpravu separován z tohoto povrchu podrobeného počáteční úpravě alespoň tak účinně, jako působením přirozené gravitace, a případné omytí povrchu podrobeného počáteční úpravě vodou;
- (III) získání upraveného povrchu stykem povrchu podrobeného počáteční úpravě shora uvedenou operací (II) s kapalným prostředkem pro následnou úpravu obsahujícím vodu a vanadičnanové aniony po dobu následné úpravy a při teplotě následné úpravy; a
- (IV) přerušení styku kapalného prostředku pro následnou

úpravu s povrchem podrobeným následné úpravě po uplynutí zmíněné doby následné úpravy, s výjimkou těch částí tohoto povrchu, na kterých tento prostředek adhezuje na tento upravený povrch i po separaci působením síly, kterou je kapalný prostředek pro následnou úpravu separován z tohoto upraveného povrchu alespoň tak účinně, jako působením přirozené gravitace.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný kapalný prostředek pro počáteční úpravu obsahuje alespoň 0,05 hmotn.% polymeru zvoleného ze skupiny sestávající z dále uvedených látek (α) a (β), kde:

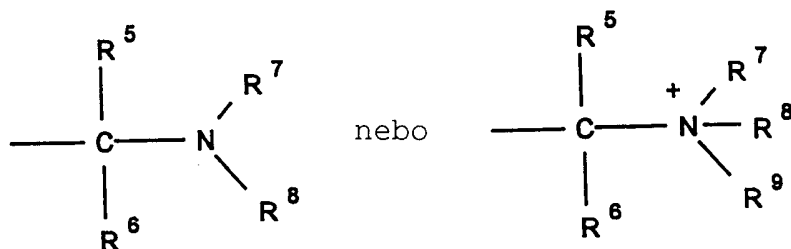
(α) je polymer, jehož každá molekula obsahuje alespoň jednu strukturní jednotku obecného vzorce:



kde:

- skupiny R² až R⁴ jsou nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednou takovou jednotku v jedné polymerní molekule, zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, alkylu s 1 až 5 atomy uhlíku a arylu s 6 až 18 atomy uhlíku,
- skupiny Y¹ až Y⁴ jsou nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých

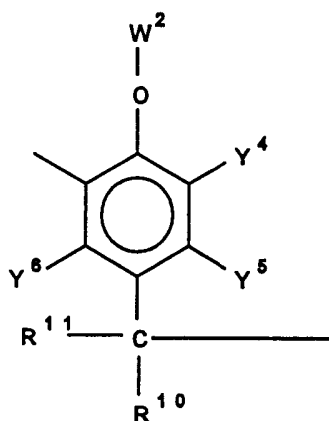
strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednu takovou jednotku v jedné polymerní molekule, s výjimkou případu uvedeného dále, zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, skupiny $-\text{CH}_2\text{Cl}$, alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku, arylu s 6 až 18 atomy uhlíku a ze skupiny obecného vzorce $-\text{CR}^{12}\text{R}^{13}\text{OR}^{14}$, kde skupiny R^{12} až R^{14} jsou zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, alkylu, arylu, hydroxyalkylu, aminoalkylu, a merkaptóalkylu, a fosfoalkylu a ze skupiny Z, která má jeden ze dvou bezprostředně následujících obecných vzorců:



kde skupiny R^5 až R^6 jsou zvoleny, nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a obsahujícího více než jednu takovou jednotku v jedné polymerní molekule, ze skupiny sestávající z vodíku, alkylu arylu, hydroxyalkylu, aminoalkylu, merkaptóalkylu a fosfoalkylu a R^9 je zvolen ze skupiny sestávající z vodíku, alkylu, arylu, hydroxyalkylu nebo polyhydroxyalkylu, aminoalkylu nebo polyaminoalkylu, merkaptóalkylu nebo polymermerkaptóalkylu, fosfoalkylu nebo polyfosfoalkylu, skupiny $-\text{O}^-$, skupiny $-\text{OH}$, alespoň jedna ze skupin Y^1 až Y^4 v alespoň jedné jednotce v každé zvolené molekule polymeru je shora uvedená skupina Z;
a

- skupina W^1 je, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách po-

lymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednu takovou jednotku v jedné polymerní molekule zvolena ze skupiny sestávající z vodíku, acylu, acetylu, benzoylu, 3-allyloxy-2-hydroxypropylu, 3-benzyloxy-2-hydroxypropylu, 3-butoxy-2-hydroxypropylu, 3-alkyloxy-2-hydroxypropylu, 2-hydroxyoktylu, 2-hydroxyalkylu, 2-hydroxy-2-fenylethylu, 2-hydroxy-2-alkylfenylethylu, benzylu, methylu, ethylu, propylu, nesubstituovaného alkylu, nesubstituovaného allylu, nesubstituovaného alkylbenzylu, haloalkylu nebo polyhaloalkylu, haloalkenylu nebo polyhaloalkenylu, skupin obecného vzorce $-(C_xH_{2x}O)_yH$, kde y je přirozené číslo a x je nezávisle pro každou $C_xH_{2x}O$ jednotku je 2 nebo 3, a ze sodného, draselného, lithného, amonného nebo substituovaného amonného nebo fosfoniového nebo substituovaného fosfoniového kationtu; a (β) jsou polymery, jejichž molekuly neobsahují strukturní jednotky shora uvedeného obecného vzorce (I), ale obsahují alespoň jednu jednotku bezprostředně následujícího obecného vzorce (II):



kde:

- skupiny R^{10} a R^{11} jsou nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednu takovou jednotku v jedné poly-

- merní molekule, zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, alkyly s 1 až 5 atomy uhlíku a arylu s 6 až 18 atomy uhlíku;
- skupiny Y^4 až Y^5 jsou nezávisle na sobě, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednou takovou jednotkou v jedné polymerní molekule zvoleny, s výjimkou případu uvedeného dále, ze skupiny sestávající z vodíku, skupiny $-CH_2Cl$, alkyly s 1 až 18 atomy uhlíku, arylu s 6 až 18 atomy uhlíku, skupiny obecného vzorce $-CR^{12}R^{13}OR^{14}$, kde skupiny R^{12} až R^{14} jsou zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku, alkyly, arylu, hydroxyalkyly, aminoalkyly, merkaptóalkyly a fosfoalkyly a skupina Z je stejná, jak bylo uvedeno shora pro látku (α), přičemž alespoň jedna ze skupin Y^4 až Y^6 v alespoň jedné strukturní jednotce každé zvolené polymerní molekuly je shora uvedená skupina Z, a
 - skupina W^2 je, nezávisle na jednotlivých polymerních molekulách a nezávisle na jednotlivých strukturních jednotkách polymeru odpovídajícího tomuto vzorci a tvořeného více než jednou takovou jednotkou v jedné polymerní molekule, zvolena ze skupiny sestávající z vodíku, acylu, acetylu, benzoylu, 3-allyloxy-2-hydroxypropylu, 3-benzyloxy-2-hydroxypropylu, 3-butoxy-2-hydroxypropylu, 3-alkyloxy-2-hydroxypropylu, 2-hydroxyoktylu, 2-hydroxyalkyly, 2-hydroxy-2-fenylethylu, 2-hydroxy-2-alkylfenylethylu, benzylu, metylu, ethylu, propylu, nesubstituovaného alkyly, nesubstituovaného allylu, nesubstituovaného alkylbenzylu, halogenalkyly, polyhalogenalkyly, halogenalkenylu, polyhalogenalkenylu, ze skupiny obecného vzorce $-(C_xH_{2x})_yH$ kde y je přirozené číslo a x je nezávisle pro každou z jednotek $C_xH_{2x}O$ přítomných v uvedené skupině, rovno 2 nebo 3, a ze sodného, draselného, lithného, amonného nebo substituovaného amonného nebo fosfoniového nebo substituovaného fosfoniového kationtu;

přičemž slovní spojení "polymerní molekula" ve shora uvedených definicích látek (α) a (β) znamená jakoukoliv elektricky neutrální molekulu s molekulovou hmotností alespoň 300 dalton.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v molekulách látek (α) a (β)

- jsou skupiny R^2 až R^6 , R^{10} , R^{11} , W^1 a W^2 nezávisle na sobě, nezávisle na strukturních jednotkách, ve kterých se nacházejí, a bez ohledu na to zda se jedná o strukturní jednotky v jedné nebo v různých molekulách, s výhodou vodíky;
- jsou skupiny Y^1 až Y^6 , nezávisle na sobě, nezávisle na strukturních jednotkách, ve kterých se nacházejí, a bez ohledu na to zda se jedná o strukturní jednotky v jedné nebo v různých molekulách s výhodou vodík nebo skupina Z;
- je počet strukturních jednotek odpovídajících jednomu z obecných shora uvedených vzorců (I) a (II) v každé polymerní molekule alespoň 4 a nejvýše 100; a
- je poměr počtu skupin Z k počtu aromatických jader ve všech látkách (α) a (β) alespoň 0,20:1,0, a nejvýše 2,0:1,0
- je poměr počtu "polyhydroxyskupin Z", k celkovému počtu skupin Z všech látek (α) a (β) 0,40:1,0 přičemž "polyhydroxyskupiny Z" jsou skupiny Z, ve kterých alespoň jedna skupina R^5 až R^8 ve shora uvedeném obecném vzorci pro skupiny Z je tvořena
 - 3 až 8, atomy uhlíku a
 - tolika hydroxylovými skupinami, z nichž každá je vázána na jeden atom uhlíku, kolik je počet atomů uhlíku ve skupinách R^5 až R^8 snížený o 1.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m,

- že zmíněný kapalný prostředek pro počáteční úpravu obsahuje alespoň 0,13 hmotn.% polymeru zvoleného ze skupiny tvořené látkami (α) a (β);

- že ve všech látkách (α) a (β):
 - poměr počtu skupin Z k počtu aromatických jader je alespoň 0,50:1,0 a nejvýše 1,20:1,0; a
 - poměr počtu polyhydroxyskupin Z k celkovému počtu skupin Z je alespoň 0,80:1,0;
- zmíněný kapalný prostředek pro počáteční úpravu má hodnotu pH v rozmezí 2,6 až 4,8;
- zmíněný kapalný prostředek pro počáteční úpravu obsahuje z 0,8 až 6 mmol/kg anionů zvolených ze skupiny sestávající z fluorokřemičitanu, fluorotitaničitanu a fluorozirkoničitanu;
- zmíněný kapalný prostředek pro počáteční úpravu je udržován během počáteční úpravy na teplotě v rozmezí 31 až 60 °C; a
- zmíněná doba počáteční úpravy je alespoň 20 sekundy.

5. Způsob podle kteréhokoliv nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný kapalný prostředek pro následnou úpravu sestává v podstatě z vody, z alespoň 12 mmol/kg vanadičnanových anionů a z protiiontů vanadičnanových anionů.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že

- kapalný prostředek pro následnou úpravu obsahuje alespoň 30 mmol/kg dekavanadičnanových anionů;
- kapalný prostředek pro následnou úpravu a upravovaný povrch jsou během následné úpravy udržovány při teplotě v rozmezí 43 až 80 °C; a
- doba následné úpravy je alespoň 60 sekund.

7. Způsob úpravy povrchu pevných látek, pomocí kterého se dosáhne zlepšení vlastností tohoto povrchu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že součástí tohoto způsobu je:

- (I) získání povrchu podrobeného počáteční úpravě ze zmíněného povrchu pevné látky stykem zmíněného povrchu pevné látky

po dobu počáteční úpravy a při teplotě počáteční úpravy s kapalným prostředkem pro počáteční úpravu, který byl připraven způsobem jehož součástí jsou tyto operace:

- (I') reakce prekurzoru polymeru, jehož každá molekula obsahuje alespoň dvě benzenová jádra nesoucí vždy alespoň jednu hydroxylovou skupinu vázanou přímo na jeden z atomů uhlíku tohoto benzenového jádra, ve vodě s organickou nebo anorganickou zásadou za vzniku odpovídající fenoxidové soli;
 - (II') reakce vodného roztoku získaného operací (I') s alespoň jedním primárním nebo sekundárním aminem a s alespoň jednou látkou zvolenou ze skupiny sestávající z aldehydů a z ketonů při teplotě v rozmezí 20 až 100 °C;
 - (III') přidání kyseliny za účelem neutralizace zásady použité v operaci (I') a solubilizace reakčního produktu reakcí této kyseliny s aminoskupinami v něm obsaženými; a
 - (IV') vedení vodného roztoku získaného operací (III') přes kolonu s náplní katexu v kyselé formě, kterým se kationy ze zmíněné zásady vymění za vodíkové kationy;
- (II) přerušení styku kapalného prostředku pro počáteční úpravu s povrchem podrobeným počáteční úpravě po uplynutí zmíněné doby počáteční úpravy, s výjimkou těch částí tohoto povrchu, na kterých tento prostředek adhezuje na tento povrch podrobený počáteční úpravě i po jeho separaci působením síly, kterou je kapalný prostředek pro počáteční úpravu separován z tohoto povrchu podrobeného počáteční úpravě alespoň tak účinně, jako působením přirozené gravitace, a případné omytí povrchu podrobeného počáteční úpravě vodou;
- (III) získání upraveného povrchu stykem povrchu

podrobeného počáteční úpravě shora uvedenou operací (II) s kapalným prostředkem pro následnou úpravu obsahujícím vodu a vanadičnanové aniony po dobu následné úpravy a při teplotě následné úpravy; a

- (IV) přerušení styku kapalného prostředku pro následnou úpravu s povrchem podrobeným následné úpravě po uplynutí zmíněné doby následné úpravy, s výjimkou těch částí tohoto povrchu, na kterých tento prostředek adheruje na tento upravený povrch i po separaci působením síly, kterou je kapalný prostředek pro následnou úpravu separován z tohoto upraveného povrchu alespoň tak účinně, jako působením přirozené gravitace.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že:

v operaci (I'):

- je zmíněnou zásadou hydroxid alkalického kovu, který reaguje ve množství odpovídajícím alespoň 25 molárním procentům, vztaženo k prekurzoru polymeru vstupujícím do této reakce, a
- zmíněným prekurzorem polymeru vstupujícím do reakce jsou polymery 4-vinylfenolu o molekulové hmotnosti 2,500 až 10,000;

v operaci (II'):

- látkou zvolenou ze skupiny sestávající z aldehydů a ketonů je formaldehyd;
- aminy vstupujícími do reakce jsou sekundární aminy z nichž alespoň 40 molárních procent obsahuje skupinu:
 - tvořenou 3 až 8 atomy uhlíku a
 - obsahující hydroxylové skupiny, z nichž každá je vázána na jeden atom uhlíku a jejichž počet je roven počtu atomů uhlíku sníženému o 1,
- teplota během reakce je 50 až 80 °C; a

- množství polymeru, formaldehydu a aminů vstupujících do reakce jsou taková, že poměr počtu molekul aminu k počtu aromatických jader je alespoň 0,20:1,0 a nejvýše 2,0:1,0.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že:

- v operaci (II'):
 - aminy vstupující do reakce jsou sekundární aminy, z nichž alespoň 80 molárních procent obsahuje skupinu:
 - tvořenou 4 až 6 atomy uhlíku a
 - obsahující hydroxylové skupiny, z nichž každá je vázána na jeden atom uhlíku
 - a jejichž počet je roven počtu atomů uhlíku zmenšenému o 1, přičemž tato skupina je vázána atom dusíku v molekule aminu;
- množství polymeru, formaldehydu a aminů vstupujících do reakce jsou taková, že poměr počtu molekul aminu k počtu aromatických jader je alespoň 0,50:1,0;
- v operaci (III') je kyselinou použitou pro neutralizaci kyselina fosforečná;
- součástí přípravy kapalného prostředku pro počáteční úpravu je po operaci (IV') ještě další operace, ve které se k roztoku získanému operací (IV') přidá alespoň jedna kyselina zvolená ze skupiny sestávající z fluorotitaničité kyseliny, fluorokřemičité kyseliny a fluorožirkoničité kyseliny v takovém množství, že získaný kapalný prostředek pro počáteční úpravu má hodnotu pH v rozmezí 2,6 až 4,8 a obsahuje 0,8 až 6 mmol/kg aniontů zvolených ze skupiny sestávající z fluorokřemičitanového anionu, fluorotitaničitanového anionu a fluorožirkoničitanového anionu;
- teplota zmíněného kapalného prostředku pro počáteční úpravu je při provádění zmíněné počáteční úpravy udržována v rozmezí 31 až 60 °C; a
- doba zmíněné počáteční úpravy je alespoň 20 sekund.

10. Způsob podle kteréhokoliv nároku 7 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný kapalný prostředek pro následnou úpravu se připraví rozpuštěním takového množství vanadičnanových anionů ve vodě, aby koncentrace vanadičnanových anionů ve zmíněném kapalném prostředí pro následnou úpravu byla alespoň 12 mmol/kg.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že:

- zmíněný kapalný prostředek pro následnou úpravu se připraví rozpuštěním zdroje vanadičnanových anionů ve vodě ve množství dostatečném k tomu, aby koncentrace vanadičnanových anionů ve zmíněném kapalném prostředí pro následnou úpravu byla alespoň 30 mmol/kg,
- teplota zmíněného kapalného prostředí pro následnou úpravu a teplota povrchu, který je upravován, jsou během provádění následné úpravy v rozmezí 43 až 80 °C, a
- doba následné úpravy je alespoň 60 sekund.

12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, 6 až 9 a 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným upravovaným povrchem je povrch kovu.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný povrch kovu obsahuje alespoň 50 molárních procent hliníku.

14. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným upravovaným povrchem je povrch kovu.

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný povrch kovu obsahuje alespoň 50 molárních procent hliníku.

16. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným upravovaným povrchem je povrch kovu.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e
t í m, že zmíněný povrch kovu obsahuje alespoň 50 molárních
procent hliníku.