

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2001 -2318

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.12.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.12.1998 24.12.1998**
24.12.1998

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19860136 1998/19860134**
1998/19860141

(33) Země priority: **DE DE DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.02.2002**
(Věstník č. 2/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/10322**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/39240**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 09 K 3/18

C 09 K 3/00

(71) Přihlašovatel:

SUNYX SURFACE NANOTECHNOLOGIES GMBH,
Köln, DE;

(72) Původce:

Reihs Karsten, Köln, DE;
Duff Daniel-Gordon, Leverkusen, DE;
Wiessmeier Georg, Köln, DE;
Voetz Matthias, Köln, DE;
Kijlstra Johan, Leverkusen, DE;
Rühle Dieter, Odenthal, DE;
Köhler Burkhard, Leverkusen, DE;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Ultrafobní povrch, způsob jeho přípravy a
použití

(57) Anotace:

Strukturovaný povrch mající ultrafobní vlastnosti s povrchovou topografií, ve které hodnota integrálu funkce $S \log f = a(f) \cdot f$ udává vztah mezi prostorovými frekvencemi f jednotlivých Fourierových složek a jejich amplitudami $a(f)$ a je alespoň 0,5 v integračních mezích $\log(f_1/\mu m^{-1}) = -3$ a $\log(f_2/\mu m^{-1}) = 3$. Povrch sestává z hydrofobního nebo z oleofobního materiálu nebo je jím povlečen. Při způsobu přípravy hydrofobního povrchu ze slitiny AlMg₃ se povrch čistí, leptá, anodicky oxiduje, pasivuje ve vroucí vodě, případně povléká antiadhezivní vrstvou vzácného kovu. Hydrofobní případně oleofobní činidlo ve směsi s plastem se může též odlévat do negativní formy. Uvedené povrchy jsou vhodné jako obklady snižující tření u vozidel, trupů letadel a lodí, nebo jako povlaky pro konstrukční materiály se antikorozivním případně samočisticím účinkem.

Ultrafobní povrch, způsob jeho přípravy a použití

Oblast techniky

Vynález se týká ultrafobního povrchu, způsobu jeho přípravy a jeho použití. Povrch má povrchovou topografii, ve které jsou prostorové frekvence f jednotlivých Fourierových složek a jejich amplitudy $a(f)$ vyjádřeny integrálem funkce S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

vypočteným v mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ a $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ nejméně 0,5, přičemž povrch sestává z hydrofobního nebo zvláště oleofobního materiálu nebo je povlečen hydrofobním nebo zvláště oleofobním materiálem.

Dosavadní stav techniky

Ultrafobní povrchy se vyznačují skutečností, že kontaktní úhel kapky kapaliny, obvykle vody, je na povrchu podstatně větší než 90° a úhel odvalení nepřesahuje 10° . Ultrafobní povrchy s kontaktním úhlem $>150^\circ$ a se zmíněným úhlem odvalení mají velké použití v technice, jelikož například nejsou smáčivé olejem nebo vodou, částice špíny k nim přiléhají jen velmi slabě a povrchy jsou samočisticí. Pojem samočisticí zde znamená schopnost povrchu pohotově odvádět částice špíny nebo prachu, ulpělé na povrchu, do kapalin, které přes tento povrch tečou.

Nechybělo proto úsilí vyvinout takové ultrafobní povrchy. Například v patentovém spise číslo EP 476510 A1 se popisuje způsob přípravy ultrafobního povrchu, při kterém se na skleněný povrch nanáší film oxidu kovů a povrch se leptá pomocí Ar plasmy. Povrchy připravené tímto způsobem mají však nevýhodu, že kontaktní úhel kapky na povrchu je menší než 150° .

Americký patentový spis číslo US 5 693 236 také uvádí řadu způsobů přípravy ultrafobních povrchů, při kterém se nanáší mikroskopické jehličky oxidu zinečnatého na povrch pomocí pojiva a odkrývají se různými způsoby (například plasmou). Povrch, strukturovaný tímto způsobem, se povlékne vodoodpudivou kompozicí. Takto strukturovaný povrch má pravděpodobně kontaktní úhly do 150° .

Světový patentový spis číslo W0 96/04123 podobně popisuje způsoby přípravy ultrafobních povrchů. Kromě jiného se popisují žádoucí povrchové struktury vytvářené již během přípravy lisování hydrofobních polymerů, při kterém se výlisky připravují od počátku ve formách, jejichž povrch je negativem struktury požadovaného povrchu. Jako nedostatek tohoto způsobu je však nutno uvést, že negativ struktury požadovaného povrchu se musí napřed připravit, než může být předmět s požadovanou strukturou povrchu vylisován. Během přípravy negativu formy, jak shora popsáno, se však mohou na povrchu vyskytnout vady, které poškodí povrchové vlastnosti pozitivního výlisku hydrofobního polymeru.

Úkolem vynálezu tedy je vyvinout ultrafobní povrchy a způsob jejich přípravy, aby byl kontaktní úhel $\geq 150^\circ$ a odvalovací úhel s výhodou $\leq 10^\circ$.

Odvalovacím úhlem se zde míní úhel sklonu v podstatě rovného, ale strukturovaného povrchu vůči vodorovné poloze, na kterém se začne pohybovat stacionární kapka vody o objemu 10 μl v důsledku působení gravitační síly při naklonění povrchu.

Konkretním problémem je, že ultrafobní vlastnost se zjišťuje na površích různých materiálů majících úplně jiné povrchové struktury, jak vyplývá z uvedených příkladů. Až dosud neexistoval způsob, který by byl schopen stanovit ultrafobní vlastnost povrchu nezávisle na materiálu. Dalším úkolem vyná-

lezu tedy je nalézt způsob, při kterém mohou být povrchy zkoušeny na ultrafobní vlastnost nezávisle na materiálu.

Podstata vynálezu

Strukturovaný povrch mající ultrafobní vlastnosti, spočívá podle vynálezu v tom, že povrchová topografie, ve které hodnota integrálu funkce S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

který udává vztah mezi prostorovými frekvencemi f jednotlivých Fourierových složek a jejich amplitudami $a(f)$ je alespoň 0,5 v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ a $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ a povrch sestává z hydrofobního nebo zvláště oleofobního materiálu nebo je povlečen hydrofobním nebo zvláště oleofobním materiálem.

Hydrofobním materiálem se zde vždy míní materiál, který má na úrovni nestrukturovaného povrchu kontaktní úhel pro vodu větší než 90° .

Oleofobním materiálem se zde vždy míní materiál, který má na úrovni nestrukturovaného povrchu kontaktní úhel pro n-alkany s dlouhým řetězcem, jako je n-dekan, větší než 90° .

Integrál funkce (1) má s výhodou hodnotu $>0,6$.

Přednost se dává ultrafobnímu povrchu, který má kontaktní úhel pro vodu nejméně 150° , zvláště nejméně 155° .

Ultrafobní povrchem nebo jeho substrátem je s výhodou kov, plast, sklo nebo keramický materiál.

Kov je volen s výhodou ze souboru zahrnujícího berylium, hořčík, skandium, titan, vanad, chrom, mangan, železo, kobalt,

nikl, měď, zinek, galium, yttrium, zirkon, niob, molybden, technecium, ruthenium, rhenium, palladium, stříbro, kadmium, indium, cín, lanthan, céř, praseodym, neodým, samarium, europium, gadolinium, terbiuř, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, hafnium, tantal, wolfram, rhenium, osmium, iridizř, platina, zlato, thalium, olovo, vizmut, zejména titan, hliník, hořčík a nikl nebo slitiny těchto kovů.

Kovem ultrafobního povrchu je velmi výhodně slitina hliníku a hořčíku, obzvláště výhodně slitina AlMg₃.

Vhodným polymerem pro ultrafobní povrch nebo jeho substrátem je termoset nebo termoplast.

Termosetový polymer je volen zejména ze souboru zahrnujícího pryskyřici diallylftalátovou, epoxidovou, močovinoformaldehydovou, melaminformaldehydovou, melaminfenolformaldehydovou nebo fenolformaldehydovou pryskyřici, polyimid, silikonový kaučuk a nenasycenou polyesterovou pryskyřici.

Termoplastový polymer je volen zejména ze souboru zahrnujícího termoplastický polyolefin, například polypropylen nebo polyethylen, polykarbonát, polyesterkarbonát, polyester (například PBT nebo PET), polystyren, styrenový kopolymer, SAN pryskyřici, kaučuk obsahující styrenový roubovaný kopolymer, například ABS polymer, polyamid, polyuretan, polyfenylensulfid, polyvinylchlorid nebo jakékoli možné směsi uvedených polymerů.

Jako substráty pro povrchy podle vynálezu se obzvláště dobře hodí tyto termoplastové polymery:

polyolefiny, jako polyethylen s nízkou a vysokou hustotou, například 0,91 g/cm³ až 0,97 g/cm³, které se mohou připravovat známými způsoby (například Ullmann (4.) 19, od str. 167; Winnacker-Küchler (4.) 6, str. 353 až 367; Elias & Vohwinkel,

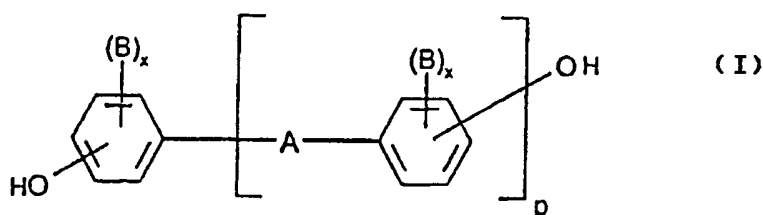
Neuere Polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung, München, Hanser 1983.

Vhodnými jsou také polypropyleny s molekulovou hmotností 10000 g/mol až 1 000000 g/mol, které se mohou připravovat známými způsoby (Ullmann (5.) A10, od str. 615; Houben-Weyl E20/2 od str. 722; Ullmann (4.) 19, od str. 195; Kirk-Othmer (3.) 16, od str. 357.

Jsou však také možné kopolymery uvedených olefinů nebo s dalšími α -olefiny, jako jsou například polymery ethylenu s butenem, s hexenem a/nebo s oktenem, EVA (ethylen-vinylacetátové kopolymery), EBA (ethylen-ethylakrylátové kopolymery), EEA (ethylen-butyakrylátové kopolymery), EAS (kopolymery kyseliny akrylové a ethylenu), EVK (ethylenvinylkarbazolové kopolymery), EPB (ethylenpropylenové blokové kopolymery), EPDM (ethylenpropylendienové kopolymery), PB (polybuteny), PMP (polymethylpenteny), PIB (polyisobutyleny), NBR (akrylonitrilbutadiénové kopolymery), polyisopreny, methylbutylenové kopolymery, isoprenisobutylenové kopolymery.

Způsoby přípravy takových polymerů jsou popsány v literatuře (například Kunststoff-Handbuch [Polymer Handbook], sv. IV, München, Hanser Verlag; Ullman (4. vydání) 19, od str. 167; Winnacker-Küchler (4. vydání) 6, str. 353 až 367; Elias & Vohwinkel Neue Polymere Werkstoffe [Novel Polymeric Materials], München, Hanser 1983; Franck & Biederbick, Kunststoff Kompendium [Polymer Compendium] Würzburg, Vogel 1984).

Termoplastické polymery vhodné podle vynálezu jsou také termoplastické aromatické polykarbonáty, zvláště na bázi difenolů obecného vzorce I



kde znamená

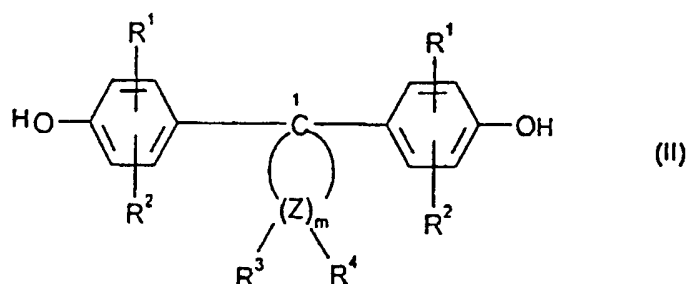
A jednoduchou vazbu, skupinu alkylenovou s 1 až 5 atomy uhlíku, alkylidenovou se 2 až 5 atomy uhlíku, cykloalkylidenovou s 5 až 6 atomy uhlíku, atom síry, skupinu $-SO_2-$, atom kyslíku, oxid uhelnatý, nebo skupinu arylenovou se 6 až 12 atomy uhlíku, která je popřípadě kondenzována s dalšími aromatickými kruhy obsahujícími heteroatomy,

B na sobě nezávisle skupinu alkylovou s 1 až 8 atomy uhlíku, arylovou, se 6 až 10 atomy uhlíku, s výhodou fenylovou, aralkylovou se 7 až 12 atomy uhlíku, s výhodou benzylovou, atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu,

x na sobě nezávisle číslo 0, 1 nebo 2 a

p číslo 1 nebo 0;

nebo alkylovou skupinou substituované dihydroxyfenylcykloalkany obecného vzorce II



kde znamená

R^1 a R^2 na sobě nezávisle atom vodíku, atom halogenu, s výhodou chloru nebo bromu, skupinu alkylovou s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou s 5 až 6 atomy uhlíku, arylovou se 6 až 10 atomy uhlíku, s výhodou fenylovou a aralkylovou se 7 až 12 atomy uhlíku, s výhodou fenylalkylovou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu, zvláště benzylovou skupinu,

m číslo 4 až 7, s výhodou 4 nebo 5,

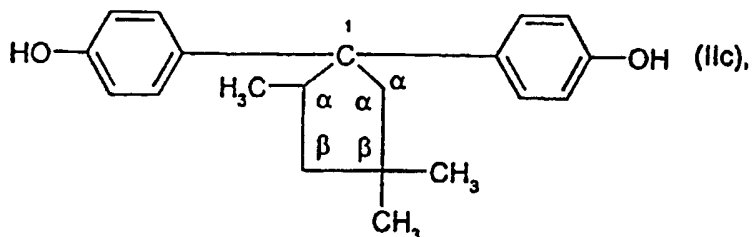
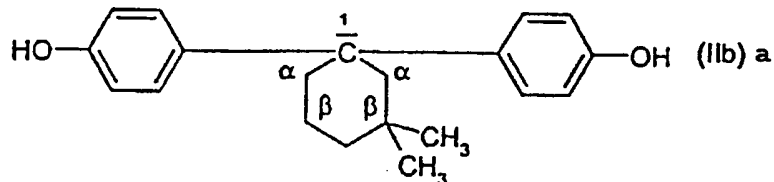
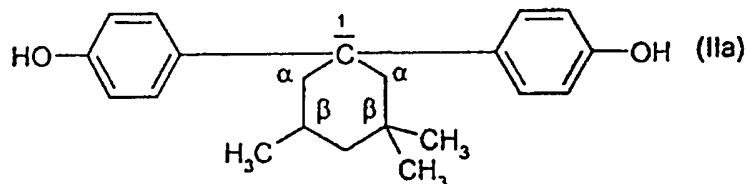
R^3 a R^4 pro každé Z na sobě nezávisle atom vodíku nebo skupi-

nu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou atom vodíku, skupinu methylovou nebo ethylovou a
Z atom uhlíku, s podmínkou, že alespoň jeden atom Z, R³ a R⁴ znamenají současně skupinu alkylovou.

Vhodnými difenoly obecného vzorce I jsou například hydrochinon, resorcinol, 4,4'-dihydroxydifenyl, 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propan, 2,4-bis-(4-hydroxyfenyl)-2-methylbutan, 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)cyklohexan, 2,2-bis-(3-chlor-4-hydroxyfenyl)propan nebo 2,2-bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)propan.

Výhodnými difenoly obecného vzorce I jsou 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propan, 2,2-bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyfenyl)propan a 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)cyklohexan.

Výhodnými difenoly obecného vzorce II jsou dihydroxydifenylcykloalkany s 5 až 6 atomy uhlíku v kruhu v cykloalifatické skupině (m = 4 nebo 5 v obecném vzorci II), jako jsou například difenoly obecného vzorce



příčemž obzvláště vhodný je 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyklohexin vzorece IIc.

Vhodné polykarbonáty podle vynálezu mohou být známým způsobem rozvětvené a s výhodou začleněním 0,05 až 2,0 mol %, vztaženo k sumě použitých difenolů, trifunkčních a více než trifunkčních sloučenin, například sloučenin se třemi nebo více než třemi fenolovými skupinami například

florglucinol,
4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyfenyl)-hept-2-on,
4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyfenyl)heptan,
1,3,5-tri-(4-hydroxyfenyl)benzen,
1,1,1-tri-(4-hydroxyfenyl)ethan,
tri-(4-hydroxyfenyl)fenylmethan,
2,2-bis-(4,4-bis-(4-hydroxyfenyl)cyklohexyl)propan,
2,4-bis-(4-hydroxyfenyl)isopropyl)fenol,
2,6-bis-(2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylfenol,
2-(4-hydroxyfenyl)-2-(2,4-dihydroxyfenyl)propan,
hexa-(4-(4-hydroxyfenylisopropyl)fenyl)ortotereftalát
tetra-(4-hydroxyfenyl)methan
tetra-(4-(4-hydroxyfenylisopropyl)fenoxy)methan a
1,4-bis-((4',4''-dihydroxytrifenyl)methyl)benzen.

Některými jinými trifunkčními sloučeninami jsou kyselina 2,4-dihydroxybenzoová, trimesiková nebo trimellitová kyselina, chlorid kyanurové kyseliny a 3,3-bis-(3-methyl-4-hydroxyfenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Výhodnými polykarbonáty jsou, vedle bisfenol A homopolykarbonátu, kopolykarbonáty bisfenolu A obsahující až 15 mol%, vztaženo na mol všech difenolů, 2,2-bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)propanu.

Použité aromatické polykarbonáty mohou být částečně nahrazeny aromatickými polyesterkarbonáty.

14.08.01

Aromatické polykarbonáty a/nebo aromatické polyesterkarbonáty jsou z literatury známy a mohou se připravovat způsoby popsanými v literatuře (například příprava aromatických polykarbonátů je popsána v knize Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates" Interscience Publishers 1964, v německé vyložené přihlášce vynálezu DE-AS číslo 1 495626, v německé zveřejněné přihlášce vynálezu číslo DE-OS 2 232877, DE-OS 2 703376, DE-OS 2 714544, DE-OS 3 000610, DE-OS 3 832396; příprava aromatických polyesterkarbonátů je popsána například v německé zveřejněné přihlášce vynálezu číslo DE-OS 3 077934).

Aromatické polykarbonáty a/nebo aromatické polyesterkarbonáty se mohou připravovat například reakcí difenolů s halogenidy kyseliny uhličitě, s výhodou s fosgenem a/nebo s dihalogenidy aromatické dikarboxylové kyseliny, s výhodou s dihalogenidy benzendikarboxylové kyseliny, s výhodou s dihalogenidy benzendikarboxylové kyseliny, mezifázovým způsobem, popřípadě za použití terminátorů řetězců a optimálně za použití trifunkčních nebo více než trifunkčních rozvětčovacích činidel.

Kromě styrenových kopolymerů jednoho nebo alespoň dvou ethylenicky nenasycených monomerů (vinylmonomerů) jsou vhodné jako termoplastové polymery, jako například polymery styrenu, α -methylstyrenu, v kruhu substituovaných styrenů, akrylonitrilu, methakrylonitrilu, methylmethakrylátu, maleinanhydridu, N-substituovaných maleimidů a (meth)akrylátů majících v alkoholovém podíle 1 až 18 atomů uhlíku.

Kopolymery jsou pryskyřičné, termoplastové a prosté kaučuku.

Výhodnými jsou kopolymery styrenu mající nejméně jeden monomer ze souboru zahrnujícího styren, α -methylstyren a/nebo v kruhu substituovaný styren s alespoň jedním monomerem ze souboru zahrnujícího akrylonitril, methakrylonitril, methyl-

methakrylát, maleinanhydrid a/nebo N-substituovaný maleimid.

Obzvláště s výhodou obsahuje termoplastový kopolymer hmotnostně 60 až 95 % monomerů styrenu a 40 až 5 % dalších vinylových monomerů.

Obzvláště výhodnými jsou kopolymery styrenu s akrylonitrilem a popřípadě s methylnmethakrylátem, α -methylstyrenu s akrylonitrilem a popřípadě s methylnmethakrylátem, nebo styrenu a α -methylstyrenu s akrylonitrilem a popřípadě s methylnmethakrylátem.

Styrenakrylonitrilové kopolymery jsou známe a mohou se připravovat polymerací s volnými radikály, zvláště emulzní, suspenzní, roztokovou nebo blokovou polymerací. Kopolymery mají s výhodou molekulovou hmotnost M_w (hmotnostní střední, stanovenou rozptylem světla nebo sedimentací) 15 000 až 200 000 g/mol.

Obzvláště výhodnými kopolymery jsou také statistické kopolymery styrenu a maleinanhydridu, které se mohou připravovat z odpovídajících monomerů kontinuální blokovou nebo roztokovou polymerací s neúplnou konversí.

Podíly obou složek statistických styrenmaleinanhydridových kopolymerů, vhodných pro účely vynálezu, mohou kolísat v širokých mezích. Výhodný hmotnostní podíl maleinanhydridu je 5 až 25 %.

Místo styrenu mohou polymery obsahovat také v kruhu substituované styreny, jako je p-methylstyren, 2,4-dimethylstyren a jiné substituované styreny, jako je α -methylstyren.

Molekulové hmotnosti (střední číselné M_n) styrenmaleinanhydridových kopolymerů může kolísat v širokých mezích. Před-

nost se dává 60 000 až 200 000 g/mol. U těchto produktů je výhodná mezní viskozita 0,3 až 0,9 (měřeno v dimethylformamidu při teplotě 25 °C; Hoffmann, Kröner, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart, od str. 316, 1977).

Vhodnými termoplastovými polymery jsou roubované kopolymery. Zahrnují roubované kopolymery s kaučukovou pružností, které lze získat z alespoň dvou monomerů ze souboru zahrnujícího: choropren, 1,3-butadien, isopren, styren, akrylonitril, ethylen, propylen, vinylacetát a (meth)akryláty s 1 až 18 atomy uhlíku v alkoholovém podílu: například jak jsou popsány v knize "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), sv. 14/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, str. 393 až 406 1961; a v knize C.B.Bucknall, "Toughened plastics" Appl. Science Publishers, London 1977. Výhodné roubované polymery jsou částečně zesíťené a mají hmotnostní obsah gelu větší než 20 %, zvláště větší než 40 % a především větší než 60 %.

Výhodnými roubovanými kopolymery jsou například kopolymery styrenu a/nebo akrylonitrilu a/nebo alkyl(meth)akrylátů roubované na polybutadieny, butadien/styrenové kopolymery a akrylátové kaučuky; například kopolymery typu popsaného v německé zveřejněné přihlášce vynálezu číslo DE-OS 1 694173 (odpovídá americkému patentovému spis číslu 3 564 077); polybutadieny, roubované alkylakryláty nebo methakryláty, vinylacetátem, akrylonitrilem, styrenem a/nebo alkylstyreny, butadienstyrenové nebo butadienakrylonitrilové kopolymery, polyisobuteny nebo polyisopreny, popsané například v německé zveřejněné přihlášce vynálezu číslo DE-OS 2 348377 (odpovídající americkému patentovému spisu číslo 3 919353).

Obzvláště výhodnými polymery jsou například ABS polymery, popsané například v německé zveřejněné přihlášce vynálezu číslo DE-OS 2 035390 (odpovídající americkému patentovému spisu číslo 3 644574) nebo DE-OS 2 248242 (odpovídající britskému

patentovému spisu číslo 1 409275).

Roubované kopolymery se mohou připravovat známými způsoby, jako je bloková, suspenzní, emulzní nebo bloková suspenzní polymerace.

Termoplastovými polymery, kterých lze použít, jsou polyamid 66 (polyhexamethylenadipamid) nebo polyamidy cyklických laktamů se 6 až 12 atomy uhlíku, s výhodou laurolaktamu a obzvlášť výhodně ϵ -kaprolaktamu = polyamid 6 (polykaprolaktam) nebo kopolyamidy s hlavními složkami 6 nebo 66 nebo směsi, jejichž hlavní složkou jsou uvedené polyamidy. Přednost se dává polyamidu 6, připravenému aktivovanou aniontovou polymerací nebo kopolyamid, jehož hlavní složkou je polykaprolaktam a který se připraví aktivovanou aniontovou polymerací.

Výhodnými keramickými materiály jsou oxidy, karbidy nebo nitridy shora uvedených kovů a kompozity na bázi těchto materiálů.

Topografii jakéhokoli povrchu lze v zásadě popsat kombinací Fourierových složek prostorových frekvencí f_x a f_y a amplitud $a(f_x)$ a $a(f_y)$ spojených s frekvencemi. $\lambda_{x} = f_x^{-1}$ a $\lambda_{y} = f_y^{-1}$ jsou strukturní délky souřadnic x a y .

V technologii je zvykem používat tak zvané spektrální hustoty síly $S_z(f_x, f_y)$. Průměrná spektrální hustota síly je úměrná průměru všech kvadratických amplitud při příslušných prostorových frekvencích f_x a f_y . Je-li povrch isotropický, může být topografie povrchu charakterizována spektrální hustotou síly $PSD(f)$ zprůměrovanou v polárním úhlu. Spektrální hustota síly $PSD(f)$ je stále dvourozměrnou funkcí rozměru [délka]⁴, ačkoli oba směry jsou identické a v úvahu se bere pouze jeden. Tento výpočet je popsán například C. Ruppe a A. Duparré (Thin Solid Films 288, str. 9 rovnice (2), 1996).

V závislosti na tom, jakého způsobu měření se použije k určení topografie se získají přímo spektrální hustoty síly, nebo se výsledky převedou na spektrální hustotu síly ($PSD(f)$) pomocí Fourierovy transformace údajů výšky profilu topografie. Tento převod je popsán například C.Ruppe a A.Duparré (Thin Solid Films 288, str. 9 (1996) a zde se na něj odkazuje.

Povrchová topografie ultrafobního povrchu má pod kapkou kapaliny oblasti zvýšené a oblasti snížené, přičemž jejich výška a hloubka kolísá mezi 0,1 nm až 1 mm. Vzhledem k enormnímu rozpětí pásma není běžně dosud možno určit povrchovou topografii pomocí jediného způsobu měření, což znamená, že je třeba kombinovat navzájem tři způsoby měření a vyhodnocování k přesnému určení povrchové topografie. Těmito způsoby měření jsou:

- 1) interferometrie v bílém světle (WLI)
- 2) řádkovací mikroskopie atomické síly (AFM)
- 3) řádkovací tunelová mikroskopie (STM).

Pomocí těchto způsobů měření se $PSD(f)$ stanoví v každém případě po sekcích v poměrně malém překrytí Δf prostorové frekvence. Tato spektrální hustota síly, stanovená po sekcích, se pak kombinuje k získání celkové $PSD(f)$ v rozsahu prostorové frekvence $f=10^{-3} \mu m^{-1}$ až $f = 10^3 \mu m^{-1}$. Technika kombinování křivek PDS, stanovených po úsecích, popsán například C.Ruppe a A.Duparré (Thin Solid Films 288, str. 10, 1996).

K určení spektrální hustoty síly se používá interferometrie bílého světla (WLI) v rozsahu prostorové frekvence od $\Delta f=10^{-3} \mu m^{-1}$ do $1 \mu m^{-1}$, kde v měřeném poli $1120 \mu m \times 1120 \mu m$ se měří rozsah prostorové frekvence:

$\Delta f = 9 \times 10^{-4} \mu m^{-1}$ až $2 \times 10^{-1} \mu m^{-1}$ v měřeném poli $280 \mu m \times 280 \mu m$ se měří rozsah prostorové frekvence $\Delta f = 4 \times 10^{-3} \mu m^{-1}$ až $9 \times 10^{-1} \mu m^{-1}$ v měřeném poli $140 \mu m \times 140 \mu m$ se měří rozsah prostorové frekvence

$\Delta f = 7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ až $2 \times 10^0 \mu\text{m}^{-1}$.

Při tomto způsobu měření se stanoví výše $z(x,y)$ profilu za použití interferometru bílého světla, kde z je výška nad žádoucí referenční výškou z_0 v příslušném místě daném souřadnicemi x nebo y . Přesný experimentální pokus a způsob měření popsali R.J.Recknagel, G. Notni (Optics Commun. 148, str.122 až 128, 1998). Výše $z(x,y)$ profilu se převede obdobně jako v případě snímací mikroskopie atomové síly (scanning atomic force microscopy) nebo snímací tunelovací mikroskopie (scanning tunneling microscopy) dále popsané.

Snímací mikroskopie atomové síly (scanning atomic force microscopy AFM) se používá ke stanovení spektrální hustoty síly v rozsahu prostorové frekvence $\Delta f = 1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ až $1 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$ a je to standardní způsob měření známý pracovníkům v oboru, při kterém se výškový profil $z_{m,n}$ povrchu zaznamenává způsobem kontaktu nebo odpichování pomocí mikroskopu snímání atomové síly. Při tomto způsobu měření se používá různých snímaných oblastí $L \times L$. Tyto snímané oblasti a počet datovaných bodů N se používají k výpočtu minima a maxima prostorové frekvence, která může být zkoumána ve snímané oblasti, kde platí vztah: $f_{\max} = N/2L$ nebo $f_{\min} = 1/L$. S výhodou se ve snímané ploše měří 512 bodů, takže ve snímané ploše $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ se měří rozsah prostorové frekvence:

$\Delta f = 2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ až $5 \mu\text{m}^{-1}$, ve snímané ploše $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ se měří rozsah prostorové frekvence

$\Delta f = 1 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ až $3 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1}$, ve snímané ploše $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ se měří rozsah prostorové frekvence

$\Delta f = 1 \mu\text{m}^{-1}$ až $3 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$.

Výškový profil $z_{m,n}$ závisí na smluvní referenční výšce z_0 ; m,n jsou souřadnice měřených míst směru x nebo y , zaznamenané v ekvidistační vzdálenosti ΔL . Data výškového profilu se převádějí na průměrnou spektrální hustotu síly PSD v souladu

s rovnicemi 1 a 2 , které popsal C. Ruppe a A. Duparré (Thin Solid Films 288, str. 9, 1996).

Snímací tunelové mikroskopie (STM) se používá ke stanovení spektrální hustoty síly v rozsahu prostorové frekvence $\Delta f = 1 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1}$ až $1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$ a je to standardní způsob měření obecně známý pracovníkům v oboru, při kterém se výškový profil $z_{m,n}$ povrchu zaznamenává pomocí snímacího tunelového mikroskopu. Také při tomto způsobu měření se používá různých snímaných oblastí $L \times L$. Tyto snímané oblasti a počet datovaných bodů N se používají k výpočtu minima nebo maxima prostorové frekvence, která může být zkoumána ve snímané oblasti, kde platí vztah:

$f_{\max} = N/2L$ nebo $f_{\min} = 1/L$. S výhodou se ve snímané ploše měří 512 bodů, takže ve

snímané ploše $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$ se měří rozsah prostorové frekvence $\Delta f = 2 \mu\text{m}^{-1}$ až $5 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$, ve snímané ploše $0,2 \mu\text{m} \times 0,2 \mu\text{m}$ se měří rozsah prostorové frekvence

$\Delta f = 5 \mu\text{m}^{-1}$ až $1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$, ve snímané ploše $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ se měří rozsah prostorové frekvence

$\Delta f = 1 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ až $3 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$.

Výškový profil $z_{m,n}$ závisí na smluvní referenční výšce z_0 ; m, n jsou souřadnice měřených míst směru x nebo y , zaznamenané v ekvidistanční vzdálenosti ΔL . Data výškového profilu se převádějí na průměrnou spektrální hustotu síly PSD v souladu s rovnicemi 1 a 2 , které popsal C. Ruppe a A. Duparré (Thin Solid Films 288, str. 9, (1996).

Přesný experientální popis a provádění měření AFM a STM popsali například S.N. Magonov, M.H. Whangbo (Surface Analysis s STM a AFM, VCH, Weinheim 1996, zejména na str. 47 až 62).

Křivky PSD získané různými způsoby měření nebo s různými snímanými oblastmi se kombinují k získání křivky PSD(f)

v rozsahu prostorové frekvence $10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ až $10^3 \mu\text{m}^{-1}$. Křivka $\text{PSD}(f)$ se sestrojí způsobem, který popsali C. Ruppe a A. Duparré (Thin Solid Films 188, str. 10 až 11, 1996). Na obr. 1 až 4 jsou výsledné křivky $\text{PSD}(f)$ v logaritmických souřadnicích $\log(\text{PSD}(f)/\text{nm}^4)$ jako funkce $\log(f/\mu\text{m}^{-1})$.

Spektrální hustoty síly tohoto typu byly také známy určitou dobu pro mnoho jiných povrchů a lze jich použít k velmi rozmanitým účelům, jak popisuje například J.C. Stover (Optical Scattering, 2. vydání, SPIE Press, Bellingham, Washington, Sp. st. a., 1995, kapitola 2, od str. 29 a kapitola 4, od str. 85).

K dosažení lepší ilustrace topografie povrchů pro sledované účely je vypočtena amplituda $a(f)$ závislá na prostorové frekvenci sinusových Fourieriových členů ze spektrálních hustot síly $\text{PSD}(f)$. K tomu je použito vzorců (4.19) na stránce 103 a tabulky 2.1 na stránce 34 a tabulky 2.2 na stránce 37 knihy J.C.Stover, Optical Scattering, 2. vydání, SPIE Press, Bellingham, Washington, Sp. st. a., 1995. Amplitudy $a(f)$ sinusových Fourieriových členů normalizované související strukturální délkou $\lambda = f^{-1}$ jsou vyneseny na obr. 5 až 8 v závislosti na logaritmu prostorové frekvence $\log(f/\mu\text{m}^{-1})$ ve funkci S jako

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

Vynález je založen na překvapujícím poznatku, že povrch, který je opatřen strukturou, pro kterou integrál funkce $S(\log f) = a(f) \cdot f$, vypočtený v mezích $f_1/\mu\text{m}^{-1} = -3$ a $f_2/\mu\text{m}^{-1} = 3$ je větší než 0,5, a který sestává z hydrofobního materiálu nebo je hydrofobním materiálem povlečen, má ultrafobní vlastnosti takové, že kapka vody na tomto povrchu má obecně kontaktní úhel $>150^\circ$.

Úplně nový překvapující poznatek umožňuje předpovídat

mnohé detaily týkající se procesních stupňů při přípravě ultrafobních povrchů. Klíčovým postulátem poznatku je: Obr. 5 až 8 ukazují strukturní amplitudy $a(f) \cdot f$ normalizované vlnovými délkami $\lambda = f^{-1}$ pro různé frekvence f na logaritmické stupnici $\log(f)$. Hodnota $a(f) \cdot f = 0,5$ například znamená, že normovaná amplituda, tedy "drsnost" Fourierové složky je 0,5-násobkem její vlnové délky $\lambda = f^{-1}$. Integrál rovnice (1) tedy udává, že

- průměr všech normovaných amplitud $a(f) \cdot f$ pro jednotlivé rozdílné frekvence musí přesahovat hodnotu 0,5, tedy, že drsnost zprůměrovaná přes všechny frekvence musí být k získání ultrafobního povrchu maximalizovaná,
- do tohoto součtu jsou pojaty různé prostorové frekvence se stejnou váhou (pomocí reprezentace $\log(f)$). Je proto nevýznamné, ve kterém frekvenčním oboru příslušná drsnost leží.

Na základě tohoto poznatku pracovník v oboru ví, že například zdrsnění povrchu kuželovými částicemi stejné velikosti je nevýhodné. Co však je výhodné, je přidavné zdrsnění povrchu částic menšími strukturami, například použitím malých částic, které přilnou na větších částicích nebo na nich ulpí, ale které nejsou přítomny odděleně podél velkých částic.

Kromě toho je zřejmé, že například při zdrsnění povrchu rýhami (například pomocí abrazivních částic) je třeba zajistit, že dna rýh musejí být z jejich hlediska opět co možná drsná v následném rozměrovém řádu velikostí. Není-li tomu tak, je třeba primární deprese jako takové znovu zdrsnit v dalším stupni.

V této souvislosti se připomíná, že nové, zde popisované poznatky nekladou žádná omezení z hlediska tvaru nebo profilu depresí nebo drsných struktur. Pokud jde o příklad drsných částic, které jsou nanесeny na povrch, a které tvoří nutnou strukturu pro ultrafobní povrch, mohou jemné struktury na čás-

14.08.01

ticích samotných mít úplně odlišný tvar (například jiné spektrum prostorové frekvence) od struktury, kterou tvoří na povrchu samotné částice.

Kromě toho stanovení amplitud Fourierových členů závislých na frekvencích s pomocí spektrální hustoty síly ve shora uvedené formě, otevírá netušené možnosti testování různých materiálů s úplně odlišnými strukturami povrchu s ohledem na jejich ultrafobní vlastnost a její posouzení.

Vynález se dále týká způsobu testování povrchů na ultrafobní vlastnosti, spočívajícího v tom, že povrch je povlečen tenkou vrstvou vzácného kovu nebo GaAs jako promotorem adheze, obzvláště zlata obzvláště v tloušťce vrstvy 10 až 100 nm atomizací, povlékne se fobicizační pomocnou látkou, s výhodou dekanthiolem, pak se topografie povrchu analyzuje, zejména s použitím kombinace snímací tunelové mikroskopie, snímací mikroskopie atomové síly a interferometrií v bílém světle a z naměřených dat se prostorové frekvence f jednotlivých Fourierových členů a jejich amplitudy $a(f)$ vyjádří integrálem funkce S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

vypočteným v integračních mezích $\log f_1/\mu\text{m}^{-1} = -3$ a $\log f_2/\mu\text{m}^{-1} = 3$ a popřípadě se změří kontaktní úhel vody na takto zpracovaném povrchu.

Pomocí povlaku promotorem adheze (zpravidla zlatem v tloušťce 10 až 100 nm) a volbou konsistentního fobizačního činidla, je možno zkoumat různé materiály, jejichž povrch je v zásadě vhodný pro vyvinutí ultrafobních povrchových vlastností, nezávisle na materiálu. Tak jsou navzájem porovnatelné různé povrchové struktury.

Přednost se dává ultrafobnímu povrchu, který má povlak

hydrofobní fobicizační látky, kterou je obzvláště anionická, kationická, amfoterní nebo neionická mezifázově aktivní sloučenina.

Mezifázově aktivní sloučeniny jakékoli molekulové hmotnosti se považují za fobicizační pomocné látky. Těmito sloučeninami jsou s výhodou aniontové, kationtové, amfoterní nebo neiontové mezifázově aktivní sloučeniny známé z literatury (například "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995).

Příklady aniontových fobicizačních pomocných látek jsou: alkylsulfáty, ethersulfáty, etherkarboxyláty, fosfátové estery, sulfosukcináty, amidy sulfosukcinátů, parafinsulfonáty, olefinsulfonáty, sarkosináty, isothionáty, tauráty a sloučeniny na bázi ligninů.

Příklady kationtových fobicizačních pomocných látek jsou kvarterní alkylamoniové sloučeniny a imidazoly.

Příklady amfoterních fobicizačních pomocných látek jsou betainy, glycináty, propionáty a imidazoly.

Příklady neiontových fobicizačních pomocných látek jsou alkoxyláty, alkylamidy, estery, aminoxidy, alkylpolyglykosidy, alkylsulfidy a alkyldisulfidy. Vhodné jsou také reakční produkty alkyleneoxidů s alkylovatelnými sloučeninami, jako jsou například mastné alkoholy, mastné aminy, mastné kyseliny, fenoly, alkylfenoly, arylalkylfenoly, jako styrenfenolové kondenzáty, karboxamidy a pryskyřičné kyseliny.

Obzvláště výhodné jsou fobicizační pomocné látky, ve kterých je 1 až 100 %, obzvláště výhodně 60 až 95 % vodíkových atomů substituováno atomy fluoru. Příkladně se uvádějí perfluor-

rované alkylsulfáty, perfluorované alkylsulfonáty, perfluorované alkylsulfidy, perfluorované alkyldisulfidy, perfluorované alkylfosfonáty, perfluorované alkylfosfináty a perfluorované karboxylové kyseliny.

Jako fobicizačních pomocných látek pro hydrofobní povlaky nebo jako polymerního hydrofobního materiálu pro povrch se dává přednost použití sloučenin s molekulární hmotností $M_w > 500$ až 1 000 000, s výhodou 1000 až 500 000 a zejména 1500 až 20 000. Polymerními pomocnými fobicizačními látkami mohou být neiontové, aniontové, kationtové nebo amfoterní sloučeniny. Kromě toho mohou být polymerními pomocnými fobicizačními látkami homopolymery a kopolymery, roubované polymery a roubované kopolymery a statistické blokové polymery.

Obzvláště výhodnými polymerními pomocnými fobicizačními látkami jsou látky typu AB, BAB, a ABC blokových polymerů. V blokových polymerech AB nebo BAB je segment A hydrofilní homopolymer nebo kopolymer a B blok je hydrofobní homopolymer nebo kopolymer nebo jeho sůl.

Zvláštní přednost se dává aniontovým polymerním fobicizačním pomocným látkám, zvláště produktům kondenzace aromatických sulfonových kyselin s formaldehydem a alkyl-naftalensulfonových kyselin nebo formaldehydu, naftalensulfonových kyselin a/nebo benzensulfonových kyselin, kondenzačním produktům popřípadě fenolu substituovanému formaldehydem a bisulfitem sodným.

Výhodnými jsou také kondenzační produkty získatelné reakcí naftolů s alkanoly, přidáním alkýlenoxidu a alespoň částečnou přeměnou koncových hydroxylových skupin na sulfoskupiny nebo na skupiny monoesteru kyseliny maleinové, ftalové nebo jantarové.

V jiném výhodném provedení jsou fobicizační pomocné látky [lacuna] ze skupiny sulfosukcinátů a alkylbenzensulfonátů. Výhodné jsou také sulfátované, alkoxylované mastné kyseliny a jejich soli. Alkoholy alkoxylovaných mastných kyselin se míní obzvláště alkoholy mastných kyselin se 6 až 22 atomy uhlíku, které jsou popřípadě nasycené nebo nenasycené a mají 5 až 120, 6 až 60 a obzvláště výhodně 7 až 30 ethylenoxidových skupin, zvláště stearylalkohol. Sulfátované alkoxylované alkoholy mastných kyselin jsou nejvýhodněji ve formě solí, zejména solí alkalických kovů nebo amoniové soli, s výhodou diethylamoniová sůl.

Vynález se dále týká způsob přípravy ultrafobního povrchu, při kterém forma, která má negativ topografie povrchu vhodného pro ultrafobní povrch, se lisuje se směsí plastu a hydrofobní, nebo obzvláště oleofobní přísady, která se odděluje po vytvrzení jako tenký film mezi povrchem formy a plastovým výliskem.

V jiném výhodném provedení je forma vyplněna polymerem a polymerový výlisek je pak opatřen hydrofobním nebo obzvláště oleofobním povlakem.

Pro účely vynálezu je formou jakákoli požadovaná forma, která může být vyplněna polymery nebo směsí polymerů. Tato forma má povrch, jehož povrchová topografie je negativem jakéhokoli žádaného ultrafobního povrchu.

Topografie povrchu odpovídá však s výhodou ultrafobnímu povrchu leptaného, anodizovaného a utěsněného (například ošetřeného horkou vodou nebo vodní párou) hliníkového povrchu, získatelného způsobem podle německé přihlášky vynálezu číslo 19860138.7, přičemž povrchy nemají hydrofobní povlak. V takovém případě povrch hliníkového nosiče, zpracovaný kyselým elektrochemickým leptáním, anodickou oxidací a oplachem horkou vodou nebo vodní párou při teplotě 50 až 100 °C je popřípadě

povlečen adhezni promotorovou vrstvou.

V závislosti na použitém materiálu může být povrch formován litím nebo vstřikováním ztekuceného nebo rozpuštěného termoplastového polymeru nebo dosud nevytvrzeného polymeru. Příslušné techniky jsou známy a pracovníkům v oboru technologie polymerů jsou běžné.

Vynález se dále týká způsobu přípravy povrchu majícího ultrafobní vlastnosti, který je lisován z pozitivní formy, která má povrchovou strukturu vhodnou pro ultrafobní povrch, se směsí plastu a hydrofobní nebo obzvláště oleofobní přísady, která se oddělí během vytvrzování tenkého filmu mezi povrchem formy a plastovým výliskem.

V jiném výhodném provedení je forma naplněna polymerem a polymerový výlisek je pak opatřen hydrofobním nebo obzvláště oleofobním povlakem.

Podle vynálezu je formou jakákoli požadovaná forma, která může být vyplněna polymery nebo směsí polymerů. Tato forma má povrch, jehož povrchová topografie je negativem jakéhokoli zadaného povrchu, který vytváří [lacuna] strukturní požadavku pro ultrafobní povrch.

Topografie povrchu odpovídá však s výhodou ultrafobnímu povrchu leptaného, anodizovaného a utěsněného (například ošetřeného horkou vodou nebo vodní párou) hliníkového povrchu, získatelného způsobem podle německé přihlášky vynálezu číslo 19860138.7, přičemž povrchy nemají hydrofobní povlak. V takovém případě povrch hliníkového nosiče, zpracovaný kyselým elektrochemickým leptáním, anodickou oxidací a oplachem horkou vodou nebo vodní párou při teplotě 50 až 100 °C je popřípadě povlečen adhezni promotorovou vrstvou.

14.08.01

V závislosti na použitém materiálu může být povrch formován litím nebo vstřikováním ztekuceného nebo rozpuštěného termoplastového polymeru nebo dosud nevytvrzeného polymeru. Příslušné techniky jsou známy a pracovníkům v oboru technologie polymerů jsou běžné.

Vynález je založen na překvapujícím poznatku, že povrch, jehož topografie má předpoklady pro ultrafobní povrch může být formován přímo a z výsledného negativu vychází opět ultrafobní povrch. Tento postup činí přebytným pracné získávání negativu s topografií ultrafobního povrchu, jak tomu bylo v dosavadním stavu techniky.

Způsobem podle vynálezu je možno připravovat ultrafobní povrchy u kterých je kontaktní úhel kapky na povrchu $\geq 155^\circ$. Vynález se tedy týká ultrafobních povrchů získaných způsobem podle vynálezu.

Polymery vhodné pro provádění obou lisovacích procesů jsou termosetové nebo termoplastové polymery.

Termosetový polymer se volí ze souboru zahrnujícího pryskyřici diallylftalátovou, epoxidovou, močovinoformaldehydovou, melaminoformaldehydovou, melaminfenolformaldehydovou a fenolformaldehydovou pryskyřici, polyimid, silikonový kaučuk a nenasyčenou polyesterovou pryskyřici.

Termoplastový polymer se volí ze souboru zahrnujícího termoplastové polyolefiny, například polypropylen nebo polyethylen, polykarbonáty, polyesterkarbonáty, polyester, (například PBT nebo PET), polystyren, styrenový kopolymer, pryskyřici SAN, styrenem roubovaný kopolymer obsahující kaučuk, například polymer ABS, polyamid, polyuretan, polyfenylensulfid, polyvinylchlorid nebo všechny možné směsi uvedených polymerů.

Podle vynálezu je forma plněna směsí, která sestává z polymeru jako PC nebo PMMA a hydrofobní a/nebo oleofobní přísady, která při vytvrzování vytvoří na povrchu tenký film mezi povrchem formy negativu a vytvořeným polymerním výliskem.

Za přísady se považují mezifázově aktivní sloučeniny jakékoli molekulové hmotnosti. Těmito sloučeninami jsou s výhodou aniontové, kationtové, amfoterní nebo neiontové mezifázově aktivní sloučeniny, známé z literatury (například "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Gordon L, Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995).

Příklady aniontových přísad jsou: alkylsulfáty, ethersulfáty, etherkarboxyláty, fosfátové estery, sulfosukcináty, amidy sulfosukcinátů, parafinsulfonáty, olefinsulfonáty, sarkosináty, isothionáty, tauráty a sloučeniny na bázi ligninů.

Příklady kationtových přísad látek jsou kvarterní alkylamoniové sloučeniny a imidazoly.

Příklady amfoterních přísad jsou betainy, glycináty, propionáty a imidazoly.

Příklady neiontových přísad jsou alkoxylationy, alkylamidy, estery, aminoxidy, alkylpolyglykosidy, alkylsulfidy a alkyl-disulfidy. Vhodné jsou také reakční produkty alkylenoxidů s alkylovatelnými sloučeninami, jako jsou například mastné alkoholy, mastné aminy, mastné kyseliny, fenoly, alkylfenoly, arylalkylfenoly, jako styrenfenolové kondenzáty, karboxamidy a pryskyřičné kyseliny.

Obzvláště výhodné jsou přísady, ve kterých je 1 až 100 %, obzvláště výhodně 60 až 95 % vodíkových atomů substituováno atomy fluoru. Příkladně se uvádějí perfluorované alkylsulfáty,

Jako polymerních přísad pro hydrofobní povlak nebo jako polymerního hydrofobního materiálu pro povrch se dává přednost použití sloučenin s molekulární hmotností $M_w > 500$ až 1 000 000, s výhodou 1000 až 500 000 a zejména 1500 až 20 000. Tyto polymerní přísady mohou být neiontové, aniontové, kationtové nebo amfoterní sloučeniny. Kromě toho mohou být těmito polymerními přísadami homopolymery a kopolymery, roubované polymery a roubované kopolymery a statistické blokové polymery.

Obzvláště výhodnými polymerními přísadami jsou látky typu AB, BAB, a ABC blokových polymerů. V blokových polymerech AB nebo BAB je segment A hydrofilní homopolymer nebo kopolymer a B blok je hydrofobní homopolymer nebo kopolymer nebo jeho sůl.

Zvláštní přednost se dává aniontovým polymerním přísadám, zvláště produktům kondenzace aromatických sulfonových kyselin s formaldehydem a alkylnaftalensulfonových kyselin nebo formaldehydu, naftalensulfonových kyselin a/nebo benzensulfonových kyselin, kondenzačním produktům popřípadě fenolu substituovanému formaldehydem a bisulfitem sodným.

Výhodnými jsou také kondenzační produkty získatelné reakcí naftolů s alkanoly, přidáním alkylenoxidu a alespoň částečnou přeměnou koncových hydroxylových skupin na sulfoskupiny nebo na skupiny monoesteru kyseliny maleinové, ftalové nebo jantarové.

V jiném výhodném provedení jsou přísady [lacuna] ze souboru zahrnujícího sulfosukcináty a alkylbenzensulfonáty. Výhodné jsou také sulfátované, alkoxylované mastné kyseliny a jejich soli. Alkoholy alkoxylovaných mastných kyselin se miní

14.08.01

obzvlášť alkoholy mastných kyselin se 6 až 22 atomy uhlíku, které jsou popřípadě nasycené nebo nenasycené a mají 5 až 120, 6 až 60 a obzvlášť výhodně 7 až 30 ethylenoxidových skupin, zvláště stearylalkohol. Sulfátované alkoxylované alkoholy mastných kyselin jsou nejvýhodněji ve formě solí, zejména solí alkalických kovů nebo amoniové soli, s výhodou diethylamoniová sůl.

Tímto způsobem se míní, že výlisek už se nemusí opatřovat hydrofobním nebo oleofobním povlakem, což znamená, že se jeden výrobní stupeň může ušetřit.

Ultrafobní povrchy podle vynálezu mají tu přednost, že jsou kromě jiného samočisticí, což znamená, že samočištění se uplatní, je-li povrch vystaven občas dešti nebo tekoucí vodě. Výsledkem ultrafobní vlastnosti je, že vodní kapky se z povrchu skutálejí a částice špíny, které na povrchu zcela volně ulpěly, se usadí na povrchu vodních kapek, které se odkutálejí a jsou tak z ultrafobního povrchu odstraněny. Toto samočištění funguje nejenom s vodou, ale také s olejem.

Vynález se také týká konstrukčního materiálu, který má ultrafobní vlastnosti podle vynálezu.

Existuje velký počet možností průmyslového využití povrchů podle vynálezu. Vynález proto poskytuje následující použití ultrafobních povrchů podle vynálezu:

Použitím ultrafobního povrchu mohou být trupy lodí povlečené ke snížení jejich odporu třením.

Dalším použitím ultrafobního povrchu je úprava povrchů, na kterých voda nesmí ulpívat, aby tam nezmrzla. Příkladně se uvádějí povrchy výměníků tepla například v lednicích a na povrchu letadel.

Povrchy podle vynálezu jsou také vhodné na domovní fasády, střechy, sochy k zajištění jejich samočištění.

Vynález se také týká použití ultrafobních povrchů pro výstelky snižující tření vozidlových těles, jako jsou trupy letadel a lodí.

Vynález se dále týká použití ultrafobních povrchů jako samočisticího povlaku nebo panelování stavebních konstrukcí, střech, oken, keramických konstrukčních materiálů například sanitárních instalací, údržbových aplikací.

Vynález se dále týká použití ultrafobních povrchů jako protikorozního povrchu kovových předmětů. Ultrafobní povrchy podle vynálezu se mohou používat jako průhledné vrstvy v případě průhledného substrátového materiálu nebo jako vrchní průhledné vrstvy, obzvláště skleněných nebo plastových krytů, obzvláště solárních článků, vozidel a skleníků.

Vynález se dále týká použití ultrafobních povrchů jako povlaků nádob, ve kterých se manipuluje s kapalinami, například k jejich odměřování nebo k jejich vnášení. Těmito nádobami mohou být například kanyly, hadice nebo zásobníky.

Vynález se také týká způsobu přípravy povrchů majících ultrafobní vlastnosti na bázi slitiny AlMg₃, u nichž se povrch čistí, leptá, anodicky oxiduje, pasivuje ve vařicí vodě, případně se povléká vzácným kovem jako podpory adheze, zvláště zlatem s tloušťkou vrstvy 10 až 100 nm, případně povlečením atomizací a povlečením hydrofobním materiálem, obzvláště aniontovou, kationtovou, amfoterní nebo neiontovou mezifázově aktivní sloučeninou jako fobicizační pomocnou látkou.

Místo použití integrálu funkce S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ a $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ s hodnotou větší než 0,5 k popsání ultrafobního povrchu, je možno použít také integrálu funkce F

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f) \cdot f) \quad (2)$$

v intervalu $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$.
V rozmezí kladných hodnot F musí být hodnota tohoto integrálu vyšší než 5 k zajištění povrchu s ultrafobními vlastnostmi. Popis s použitím funkce F byl použit v německé přihlášce vynálezu číslo 19860136.0. Avšak Popis (1) s použitím funkce S má tu přednost, že hodnota integrálu $S(\log f)$ je velmi jasná. Je to proto, že je úměrná normované amplitudě Fourierových členů $\langle a(f) \cdot f \rangle$ způměrovaných na logaritmické stupnici frekvencí v intervalu $-3 \leq \log(f/\mu\text{m}^{-1}) \leq 3$. Nalezená podmínka pro přípravu ultrafobních povrchů je v podstatě: normovaný průměr všech Fourierových amplitud $\langle a(f) \cdot f \rangle$ stanovený na logaritmické stupnici frekvencí musí být větší než $0,5/6 = 0,08$. Pro "průměrnou" by tudíž frekvence Fourierovy amplitudy musela být alespoň přibližně 8 % strukturní délky.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující obr. a příklady praktického provedení přidavně za pomoci funkce F jako v německé přihlášce vynálezu číslo DE 19860136.0.

Přehled obrázků na výkresech

- Obr.1 křivky $PSD(f)$ ultrafobních povrchů podle vynálezu v příkladech 1 až 6.
- Obr. 2 křivky $PSD(f)$ ultrafobních povrchů podle vynálezu v příkladech 7 až 9.
- Obr. 3 křivky $PSD(f)$ ultrafobních povrchů podle vynálezu v příkladech 10 až 11.

- Obr. 4 křivky $PSD(f)$ ultrafobních povrchů podle vynálezu v příkladech 12 až 13.
- Obr. 5 znázornění amplitud $a(f)$ Fourierových členů závislých na frekvenci u povrchu podle vynálezu v příkladech 1 až 6.
- Obr. 6 znázornění amplitud $a(f)$ Fourierových členů závislých na frekvenci u povrchu podle vynálezu v příkladech 7 až 9.
- Obr. 7 znázornění amplitud $a(f)$ Fourierových členů závislých na frekvenci u povrchu podle vynálezu v příkladech 10 až 11.
- Obr. 8 znázornění amplitud $a(f)$ Fourierových členů závislých na frekvenci u povrchu podle vynálezu v příkladech 12 až 13.
- Obr. 9 znázornění kontaktního úhlu vody v závislosti na integrálu funkce $S(\log f) = a(f) \cdot f$ vypočteného v integračních mezích $\log(f_1/\mu m^{-1}) = -3$ a $\log(f_2/\mu m^{-1}) = 3$ pro různé příklady 1 až 13. Na ose y je kontaktní úhel ve stupních.
- Obr. 10 amplitudy $a(f)$ Fourierových členů závislé na frekvenci povrchů podle vynálezu v příkladech 1 až 6 v log-log znázornění funkce $F(\log f)$ (odpovídající znázornění v německé přihlášce vynálezu číslo DE 19860136.0).
- Obr. 11 znázornění kontaktního úhlu vody v závislosti na integrálu funkce $S(\log f) = a(f) \cdot f$ vypočteného v rozsahu kladných hodnot F v intervalu $\log(f_1/\mu m^{-1}) = -3$ a $\log(f_2/\mu m^{-1}) = 3$ pro různé příklady povrchů 1 až 6 (odpovídající znázornění v německé přihlášce vynálezu číslo DE 19860136.0). Na ose y je kontaktní úhel ve stupních.

Příklady provedení vynálezu

Obecné všeobecné poznámky k příkladům

1. Stanovení topografie povrchu

Ke stanovení topografie povrchu se povrch analyzuje pomocí snímacího tunelového mikroskopu, pomocí snímacího mikroskopu atomové síly s použitím interferometrie bílého světla a s použitím úhlového rozkladu rozptylu světla.

Pro snímací tunelovou mikroskopii se použije Nanoscopu III Digital Instruments, Santa Barbara, California, který se provozuje způsobem konstantního toku. Měření se provádí ve vzduchu při teplotě místnosti s použitím mechanicky taženého platino-iridiového hrotu. Snímanými oblastmi L^2 jsou postupně plochy $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $200 \times 200 \text{ nm}^2$ a $50 \times 50 \text{ nm}^2$, kde v každém případě $N^2 = 512 \times 512$ bodů v krocích $\Delta L = N/L$.

Data výškového profilu se převádějí na způměrovanou spektrální hustotu síly PSD v souladu s rovnicemi 1 a 2 (C.Ruppe a A. Duparré, Thin Solid Films 288, str. 9, 1996).

Snímací mikrooskopie atomové síly se provádí pomocí snímacího mikroskopu atomové síly DIMENSION 3000 (Digital Instruments Santa Barbara, California, Sp. st. a.) kontaktním způsobem. Křemíkový hrot má poloměr přibližně 10 nm. Snímanými oblastmi L^2 jsou postupně plochy $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$ a $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$ kde v každém případě $N^2 = 512 \times 512$ bodů v krocích $\Delta L = N/L$.

Pro interferometrii v bílém světle je použito mikroskopu LEICA DMR (spol. Leica, Wetzlar). Měřená pole jsou $140 \times 140 \text{ }\mu\text{m}^2$, $280 \times 280 \text{ }\mu\text{m}^2$, $1120 \times 1120 \text{ }\mu\text{m}^2$, a $2800 \times 2800 \text{ }\mu\text{m}^2$, v každém případě s 512×512 body, napětí 50 V..

14.08.01

Křivky $PSD(\Delta f)$, získané uvedenými způsoby měření se kombinují k získání jediné křivky $PSD(f)$ a vynesou se v souřadnicích log-log podle obr. 1 až 4, přičemž spektrální hustota síly PSD v mm^4 a prostorová frekvence f v μm^{-1} jsou bezrozměrné.

2. Výpočet amplitud $a(f)$ závislých na frekvenci

Amplitudy závislé na frekvenci $a(f)$ jsou stanoveny z křivek $PSD(f)$ podle následujícího vzorce:

$$a(f) = \sqrt{4\pi \int_{f/\sqrt{D}}^{f\sqrt{D}} PSD(f') f' df'} \approx 2f \sqrt{\pi PSD(f) \log D}$$

Ve všech případech je za konstantu D , která určuje šířku integračního intervalu a v níž je funkce $PSD(f)$ považována za konstantní, brána hodnota $D = 1,5$.

Tento vzorec odpovídá v zásadě výpočtu prostorových, na frekvenci závislých amplitud, který je popsán v literatuře (J.C. Stover, Optical Scattering, 2. vydání, SPIE Press Bellingham, Washington, Sp. st.a., 1995. ve vzorci (4,19) na str. 103 a v tabulce 2.1 na str. 34 a v tabulce 2,3 na str. 37).

Příklad 1

Ve válcích leštěný plech ze slitiny AlMg3 o ploše $35 \times 35 mm^2$ a o tloušťce 0,5 mm se odmastí v destilovaném chloroformu, pak 20 sekund ve vodném roztoku hydrogenuhličitanu sodného (5 g/l) při teplotě $50^\circ C$.

Plech se pak přepleťá 20 sekund v kyselině fosforečné (100 g/l). opláchne se 30 sekund destilovanou vodou a elektro-

chemicky se moří 90 sekund ve směsi kyseliny chlorovodíkové a kyseliny borité (v každém případě 4 g/l) při teplotě 35 °C a při proudové hustotě 120 mA/cm² střídavého proudu o napětí 35 V.

Po oplachu plechu destilovanou vodou 30 sekund a alkalickým oplachu vodným roztokem hydroxidu sodného (5 g/l) 30 sekund, se znovu opláchne destilovanou vodou 30 sekund a anodicky se oxiduje 90 sekund kyselinou sírovou (200 g/l) při teplotě 25 °C a při proudové hustotě 30 mA/cm² stejnosměrného proudu o napětí 50 V.

Plech se pak oplachuje 30 sekund v destilované vodě, pak 60 sekund při teplotě 40 °C v roztoku hydrogenuhličitanu sodného (20 g/l), pak znovu 30 sekund v destilované vodě a suší se 1 hodinu při teplotě 80 °C v sušičce.

Takto zpracovaný plech se povlékne přibližně 50 nm tlustou vrstvou zlata atomizací. Vzorek se pak povlékne 24-hodinovým ponořením do roztoku n-dekanthiolu v ethanolu (1 g/l) při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, načež se opláchne ethanolem a vysuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 167°. Kapka vody o objemu 10 µl se skutálí, je-li povrch skloněn <10°.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je ro popsáno v odstaci "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 1 na obr. 1.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,81.

Příklad 2

V tomto příkladu se plech ze slitiny AlMg3 zpracuje a povlékne stejným způsobem jako v příkladu 1, s tím, že přidavně ke zlatému povlaku se plech leptá 20 sekund v 1M hydroxidu sodném, pak se 30 sekund oplachuje destilovanou vodou, pak ethanolem a a suší se 1 hodinu při teplotě 80 °C v sušičce.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 161°. Kapka vody o objemu 10 µl se skutálí, je-li povrch skloněn <10°.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je ro popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 2 na obr. 1.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,58.

Porovnávací příklad 3

V tomto příkladu se plech ze slitiny AlMg3 zpracuje a povlevlékne stejně jako v příkladu 2, s tím, že se leptá 120 sekund v 1M hydroxidu sodném.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 150°. Kapka vody o objemu 10 µl se neskutálí, je-li povrch skloněn <10°.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je ro popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 1 na obr. 3.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud

$S(\log f)$ v integračních mezích

$\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,46.

Porovnávací příklad 4

V tomto příkladu se polykarbonátový substrát o rozměrech $35 \times 35 \text{ mm}^2$ a tloušťce 1 mm povlékne 200 nm tlustou vrstvou hliníku pro atomizaci. Vzorek se pak ponechá 30 minut v destilované vodě při teplotě 100°C , pak se 30 sekund oplachuje destilovanou vodou při teplotě místnosti, načež se suší 1 hodinu při teplotě 80°C v sušičce.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 135° . Kapka vody o objemu 10 μl se neskutálí, je-li povrch skloněn $<10^\circ$.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacunality] jsou vyneseny jako křivka 4 na obr. 1.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích

$\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,28.

Porovnávací příklad 5

V tomto příkladu se ve válcích leštěný plech ze slitiny AlMg3 o ploše $35 \times 35 \text{ mm}^2$ a o tloušťce 0,5 mm odmastí v destilovaném chloroformu. Po oplachu 30 s v destilované vodě se plech anodicky oxiduje 600 sekund v kyselině sírové (200 g/l) při teplotě 20°C při proudové hustotě 10 mA/cm^2 stenosměrného proudu o napětí 35 V.

Takto zpracovaný plech se povlékne přibližně 50 nm tlustou vrstvou zlata atomizací. Vzorek se pak povlékne 24 hodinovým

14.08.01

ponořením do roztoku n-dekanthiolu v ethanolu (1 g/l) při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, načež se opláchne ethanolem a vysuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 122° . Kapka vody o objemu 10 μl se neskutálí, je-li povrch skloněn $<10^\circ$.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 5 na obr. 1.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,14.

Porovnávací příklad 6

Nezpracovaná vyleštěná monokrystalická křemíková destička se povlékne 200 nm zlata napařením a vzorek se povlékne ponořením na 24 hodin do roztoku n-dekanthiolu v ethanolu (1 g/l) při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, opláchne se ethanolem a usuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 115° . Kapka vody o objemu 10 μl se neskutálí, skloní-li se povrch o úhel $<10^\circ$.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 5 na obr. 1.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje jak je popsáno v "1. Determination of the surface topography" a

získané naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny do křivky 6 na obr. 1.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,04.

Porovnávací příklad 7

V tomto příkladu se polykarbonátový substrát $35 \times 35 \text{ mm}^2$ o tloušťce 1 mm povlékne 100 nm vrstvou hliníku pro atomizaci. Vzorek se pak ponechá 3 minuty v destilované vodě při teplotě 100°C , načež se 30 sekund opláchne destilovanou vodou a suší se 1 hodinu při teplotě 80°C v sušicí komoře.

Takto zpracovaný vzorek se polvlékne přibližně 100 nm tlustou vrstvou zlata atomizací. Nakonec se vzorek povlékne ponořením na 24 hodin do roztoku n-dekanthiolu v ethanolu (1 g/l) při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, opláchne se ethanolem a usuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 147° . Kapka vody o objemu 10 μl se neskutálí, skloní-li se povrch o úhel $<10^\circ$.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 1 na obr.2.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,39.

Příklad 8

V tomto příkladu se připraví vzorek přesně podle příkladu 7. Avšak na rozdíl od příkladu 7, má zlatá vrstva tloušťku 50 nm.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 154° . Kapka vody o objemu 10 μl se skutálí, skloní-li se povrch o úhel $<10^\circ$.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 2 na obr.2.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích

$\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,53.

Porovnávací příklad 9

V tomto případě se ve válcích vyleštěný plech z materiálu AlMg3 o rozměrech $35 \times 35 \text{ mm}^2$ a o tloušťce 0,5 mm odmastí destilovaným chloroformem. Vzorek se pak ponechá 20 s v destilované vodě o teplotě 100°C . Vzorek se opláchne ethanolem a suší se 1 hodinu při teplotě 80°C v sušicí komoře.

Takto zpracovaný vzorek se polvlékne přibližně 50 nm tlustou vrstvou zlata atomizací. Nakonec se vzorek povlékne ponořením na 24 hodin do roztoku n-dekantiolu v ethanolu (1 g/l) při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, opláchne se ethanolem a usuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 130° . Kapka vody o objemu 10 μl se neskutálí, skloní-li se povrch o úhel $<10^\circ$.

14.08.01

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 3 na obr.2.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích

$\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,15.

Porovnávací příklad 10

V tomto příkladu se vyleštěná monokrystalická křemíková Si(100) destička povlékne vrstvou sekvenčního substrátu- HLHL (H=LaF₃, L=MgF₂) napařením elektronovým paprskem při teplotě substrátu 520 K. Jednotlivé tloušťky vrstvy jsou pro H = 100 nm a pro L = 116 nm. Přípravu popsal S. Jakobs, A. Duparré a H. Truckenbrodt (Applied Optics 37, str. 1180, 1998).

Takto zpracovaný vzorek se polvlékne přibližně 50 nm tlustou vrstvou zlata atomizací. Nakonec se vzorek povlékne ponořením na 24 hodin do roztoku n-dekanthiolu v ethanolu (1 g/l) při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, opláchne se ethanolem a usuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 120°. Kapka vody o objemu 10 μl se neskutálí, skloní-li se povrch o úhel <10°.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 1 na obr.3.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích

$\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,10.

14.08.01

Porovnávací příklad 11

V tomto příkladu se připraví vzorek přesně podle příkladu 10. Avšak místo substrátu (HL)² je vrstvou sekvencí substrát-(HL)².

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 130°. Kapka vody o objemu 10 µl se neskutálí, skloní-li se povrch o úhel <10°.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 2 na obr.3.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích

$\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,23.

Příklad 12

V tomto příkladu se připraví vzorek přesně podle nezveřejněné německé přihlášky vynálezu číslo 1993526.3. Způsobem popsaným v německém patentovém spise DE 19603241. se připraví Cyklo-(SiO(CH₃)[(CH₂)₂Si(OH)CH₃]₂)₄ (D4-silanol).

Ve 28,5 g 1-methoxy-2-propanolu, 5,0 g D-4-silanolu a 6,5 g tetraethoxysilanu se disperguje 4,1 g AEROSIL^R R812 (Degussa). Přidá se 1,1 g 0,1N p-toluensulfonové kyseliny a směs se míchá 1 hodinu při teplotě místnosti (23 °C). Výsledný povlécací roztok se nanese na sklo pomocí film natahovacího rámečku v tloušťce vlhkého filmu 120 µm. Po odpaření těkavých látek při teplotě místnosti se povlak vytvrdí v konvekční sušicí komoře při teplotě 130 °C 1 hodinu.

Takto zpracovaný vzorek se povlékne přibližně 50 nm tloušťkou vrstvou zlata atomizací. Nakonec se vzorek povlékne ponořením na 24 hodin do roztoku n-dekanthiolu v ethanolu (1 g/l)

při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, opláchne se ethanolem a usuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 165° . Kapka vody o objemu $10 \mu\text{l}$ se skutálí, skloní-li se povrch o úhel $<10^\circ$.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 1 na obr.4.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,71.

Příklad 13

V tomto příkladu se připraví vzorek podle příkladu 12, přičemž místo přísady 1,1 g p-toluensulfonové kyseliny se přidají 2,3 g kyseliny chlorovodíkové.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 157° . Kapka vody o objemu $10 \mu\text{l}$ se skutálí, skloní-li se povrch o úhel $<10^\circ$.

Povrchová topografie tohoto povrchu se analyzuje, jak je popsáno v "1. Stanovení povrchové topografie" (1. Determination of the surface topography) a naměřené hodnoty [lacuna] jsou vyneseny jako křivka 2 na obr.4.

Hodnota integrálu normovaných Fourierových amplitud $S(\log f)$ v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ je 0,60.

Příklad 14

Negativní otisk

V tomto příkladu se připraví negativní otisk ultrafobního

povrchu pomocí polymerního roztoku. Použitou formou je povrch získaný v příkladu 1.

Na tento povrch formy se nalije přibližně 20 μm tlustý film poly(methylmethakrylátkoperfluoroktadecylmethakrylátu) ($-\text{[CH}_2\text{-C(COOCH}_3\text{)CH}_3\text{]}_n\text{-co-[CH}_2\text{-C(COOC}_{18}\text{F}_{37}\text{)CH}_3\text{]}_m$, kde poměr n/m je 10; hmotnostně 50% roztok v butanonu) pomocí film natahovacího rámečku, přičemž 30 % polymeru je rozpuštěno v methylenchloridu. Po vysušení při teplotě místnosti se z filmu skalpelem odřízne proužek široký 10 mm, z vrchní strany, vyzluží se lepicí páskou Sellotape a sejme se z formy.

Spodní strana, která byla ve styku s formou, se povlékne přibližně 50 nm tlustou vrstvou zlata atomizací. Nakonec se vzorek napařuje 24 hodin parami n-dekanthiolu při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, načež se opláchne ethanolem a usuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 165° . Kapka vody o objemu 10 μl se skutálí, skloní-li se povrch o úhel $<10^\circ$.

Příklad 15

Pozitivní otisk

V tomto příkladu se pozitivní otisk ultrafobního povrchu připraví pomocí roztoku polymeru. Použitou formou je povrch získaný v příkladu 1.

Stupeň 1

Příprava negativního otisku ultrafobního povrchu formy

Přibližně 100 μm tlustý film bisfenol A polykarbonátu ($M_n = 10\,000$) se nalije na povrch formy z hmotnostně 50% roztoku v methylenchloridu pomocí rámečku k natažení filmu. Po usušení při teplotě místnosti se skalpelem z filmu odřízne 20 mm

14.08.01

široký pásek, z vrchní strany zesílený lepicí páskou Sellotape a sejme se z formy.

Spodní strana filmu (původně přivrácená k formě) se povlékne přibližně 50 nm tlustou vrstvou zlata atomizací. Zlatá vrstva vzorku se pak povlékne na 24 hodin několika kapkami roztoku n-perfluoroktanthiolu v α, α, α -trifluortoluenu (1 g/l) při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, načež se opláchne α, α, α -trifluortoluenem a usuší se.

Stupeň 2

Formování negativního otisku původního povrchu směsí polymerů obsahující jako aditiv oleofobní polymer

Přibližně 20 μm tlustý film polystyrenu ($M_n = 15\,000$) obsahujícího přibližně hmotnostně 10 % poly(methylmethakrylát-ko-perfluorooktadecylmethakrylátu) ($-\text{[CH}_2\text{-C(COOCH}_3\text{)CH}_3\text{]}_n\text{-co-[CH}_2\text{-C(COOC}_{18}\text{F}_{37}\text{)CH}_3\text{]}_m$, kde poměr n/m je 10) se nalije na tento povrch formy pomocí liciího rámečku, přičemž 30 % polymerní směsi je rozpuštěno v methylenchloridu. Po pomalém sušení při teplotě místnosti (přibližně 10 hodin) se skalpelem odřízne z filmu 10 mm široký pásek, vyztuží se na vrchní straně lepicí páskou Sellotape a z formy se sejme.

Spodní strana, která byla ve styku s formou, se povlékne přibližně 50 nm tlustou vrstvou zlata atomizací. Nakonec se vzorek povlékne na 24 hodin napařením páry n-dekantiolu při teplotě místnosti v uzavřené nádobě, načež se opláchne ethanolem a usuší se.

Povrch má statický kontaktní úhel pro vodu 164° . Kapka vody o objemu 10 μl se skutálí, skloní-li se povrch o úhel $<10^\circ$.

V tabulce I jsou znovu uvedeny přehledně výsledky příkladů podle vynálezu a porovnávacích příkladů.

Je zřejmé, že pouze v případě ultrafobních povrchů, pro které je kontaktní úhel vodní kapky $>150^\circ$, je hodnota integrá-

14.08.01

lu křivky $a(f) \cdot f = S(\log f)$, vypočtená v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ až $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$, větší než 0,5.

Pozitivní nebo negativní otisky takového ultrafobního povrchu vykazují kontaktní úhel $> 150^\circ$.

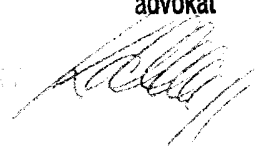
Tabulka I

	Kontaktní úhel	Integrál
příklad 1	167°	0,81
příklad 2	161°	0,58
porovnávací příklad 3	150°	0,46
porovnávací příklad 4	135°	0,28
porovnávací příklad 5	122°	0,14
porovnávací příklad 6	115°	0,04
porovnávací příklad 7	147°	0,39
příklad 8	154°	0,53
porovnávací příklad 9	130°	0,15
porovnávací příklad 10	120°	0,10
porovnávací příklad 11	130°	0,23
příklad 12	165°	0,71
příklad 13	157°	0,60
příklad 14	165°	nestanoveno
příklad 15	164°	nestanoveno

Průmyslová využitelnost

Ultrafobní povrchy s kontaktním úhlem $> 150^\circ$ a s úhlem odkutálení $< 10^\circ$ mají použitelné v technice, jelikož například nejsou smáčlivé olejem nebo vodou, částice špíny k nim přiléhají jen velmi slabě a povrchy jsou samočisticí.

JUDr. Petr Kalenský
advokát



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Strukturovaný povrch mající ultrafobní vlastnosti, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povrchová topografie, ve které hodnota integrálu funkce S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

který udává vztah mezi prostorovými frekvencemi f jednotlivých Fourierových složek a jejich amplitudami $a(f)$ je alespoň 0,5 v integračních mezích $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ a $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ a povrch sestává z hydrofobního nebo zvláště z oleofobního materiálu nebo je povlečen hydrofobním nebo zvláště oleofobním materiálem.

2. Povrch podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že integrál je $> 0,6$.

3. Ultrafobní povrch podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má kontaktní úhel alespoň 150° a úhel odkutálení $< 10^\circ$.

4. Ultrafobní povrch podle nároku 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kontaktní úhel je nejméně 155° .

5. Ultrafobní povrch podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z kovu nebo z plastu.

6. Ultrafobní povrch podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kov je volen ze souboru zahrnujícího berylium, hořčík, skandium, titan, vanad, chrom, mangan, železo, kobalt, nikl, měď, zinek, hliník, galium, yttrium, zirkon, niob, molybden, technecium, ruthenium, rhenium, palladium, stříbro, kadmium, indium, cín, lanthan, cér, praseodyn, neodým, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbi-

14.08.01

um, thulium, ytterbium, lutecium, hafnium, tantal, wolfram, rhenium, osmium, iridium, platina, zlato, thalium, olovo, vizmut, zejména titan, hliník, hořčík a nikl nebo slitiny těchto kovů.

7. Ultrafobní povrch podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kovem je slitina hliníku a hořčíku, obzvláště AlMg3.

8. Ultrafobní povrch podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že plastem je termosetový nebo termoplastový polymer.

9. Ultrafobní povrch podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že termosetový polymer je volen ze souboru zahrnujícího pryskyřici diallylftalátovou, epoxydovou, močovinoformaldehydovou, melaminformaldehydovou, melaminfenolformaldehydovou nebo fenolformaldehydovou pryskyřici, polyimid, silikonový kaučuk a nenasycenou polyesterovou pryskyřici a termoplastový polymer je volen zejména ze souboru zahrnujícího termoplastický polyolefin, například polypropylen nebo polyethylen, polykarbonát, polyesterkarbonát, polyester například PBT nebo PET, polystyren, styrenový kopolymer, SAN pryskyřici, styrenový roubovaný kopolymer obsahující kaučuk, například ABS polymer, polyamid, polyuretan, polyfenylensulfid, polyvinylchlorid nebo jakékoli možné směsi uvedených polymerů.

10. Ultrafobní povrch podle nároku 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povrch má povlak s hydrofobními fobizačními pomocnými látkami, zejména aniontovými, kationtovými, amfoterními nebo neiontovými mezifázově aktivními sloučeninami.

11. Materiál nebo konstrukční materiál mající ultrafobní povrch podle nároku 1 až 10

14.08.01

12. Použití ultrafobního povrchu podle nároku 1 až 10 pro obklady snižující tření u vozidel, letadel a trupů lodí.

13. Použití ultrafobního povrchu podle nároku 1 až 10 pro samočisticí povlaky nebo panely budov, stavebních konstrukcí, střech, oken, keramických konstrukčních materiálů, například pro sanitární instalace a přístroje pro domácnostech.

14. Použití ultrafobního povrchu podle nároku 1 až 10 jako protikoroze povlaku na kovových objektech.

15. Použití ultrafobního povrchu podle nároku 1 až 10 jako průhledného krytu nebo průhledných tabulí, zejména skleněných nebo plastových tabulí, obzvláště u solárních článků, vozidel a skleníků.

16. Způsob přípravy povrchu majícího ultrafobní vlastnosti podle nároku 1 až 10, založeného na slitině AlMg₃, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že povrch se čistí, leptá, ano-
dicky oxiduje, pasivuje ve vroucí vodě, případně povléká vzác-
ným kovem pro podpory adheze, obzvláště zlatem ve vrstvě o
tloušťce 10 až 100 nm, obzvláště atomizací a povléká se hydro-
fobním materiálem, obzvláště aniontovou, kationtovou, amfoter-
ní nebo neiontovou povrchově aktivní sloučeninou jako fobici-
začním pomocným činidlem.

17. Způsob přípravy povrchu majícího ultrafobní vlastnosti
formováním, v y z n a č u j í c í s e t í m, že forma,
která má negativ povrchové topografie vhodný pro ultrafobní
povrch, se opatřuje směsí plastu a hydrofobního nebo obzvláště
oleofobního činidla, které se oddělí při vytvrzení jako tenký
film mezi povrchem formy a plastové směsí.

18. Způsob přípravy povrchu majícího ultrafobní vlastnosti
formováním, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povrch

pozitivní formy, který má strukturu vhodnou pro ultrafobní povrch, se opatří plastem, obzvláště termosetovým nebo termoplastovým polymerem a povrch výsledného obtisku mající negativní obtisk povrchu pozitivní formy se opatří adhezivní podpůrnou vrstvou a pak hydrofobním nebo obzvláště oleofobním povlakem.

19. Způsob podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že použitým polymerem je hydrofobní polymer, s výhodou poly(methylmethakrylát-ko-perfluorooktadecylmethakrylát) a dodatečný povlak hydrofobním nebo oleofobním materiálem se popřípadě vynechá

20. Způsob podle nároku 17 nebo 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že použitá forma je negativem nebo pozitivem struktury leptaného anodizovaného povrchu sestávajícího hlavně z hliníku nebo ze hliníkové slitiny a zpracuje se horkou vodou o teplotě 50 až 100 °C.

21. Způsob podle nároku 17 nebo 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že použitá forma je negativem nebo pozitivem povrchové struktury mikrostrukturovaného, anodizovaného, kalcinovaného povrchu sestávajícího z hliníku nebo hliníkové slitiny.

22. Způsob podle nároku 17 až 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že plastem použitým k formování je termosetový nebo termoplastový polymer.

23. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že termosetový polymer je volen ze souboru zahrnujícího pryskyřici diallylftalátovou, epoxidovou, močovinoformaldehydovou, melaminformaldehydovou, melaminfenolformaldehydovou nebo fenolformaldehydovou pryskyřici, polyimid, silikonový kaučuk a nenasycenou polyesterovou pryskyřici.

24. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že termoplastový polymer je volen ze souboru zahrnujícího termoplastický polyolefin, například polypropylen nebo polyethylen, polykarbonát, polyesterkarbonát, polyester například PBT nebo PET, polystyren, styrenový kopolymer, SAN pryskyřici, kaučuk obsahující styrenový roubovaný kopolymer, například ABS polymer, polyamid, polyuretan, polyfenylensulfid, polyvinylchlorid nebo jakékoli možné směsi uvedených polymerů.

25. Způsob podle nároku 17 až 24, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povrch formy s výliskem má povlak s hydrofobní fobicizační pomocnou látkou, obzvláště aniontovou, kationtovou, amfoterní nebo neiontovou mezifázově aktivní sloučeninou, nebo takovou fobicizační pomocnou látkou, která hydrofobizuje povrch a je použita jako přísada do polymerů s ní kompatibilních.

26. Způsob testování povrchů na ultrafobní vlastnosti, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povrch povlékne tenkou vrstvou vzácného kovu nebo GaAs jako promotorem adheze, obzvláště zlata obzvláště v tloušťce vrstvy 10 až 100 nm atomizací, povlékne se fobicizační pomocnou látkou, s výhodou dekanthiolem, pak se topografie povrchu analyzuje, zejména s použitím kombinace snímací tunelové mikroskopie, snímací mikroskopie atomové síly a interferometrií v bílém světle a z naměřených hodnot se prostorové frekvence f jednotlivých Fourierových členů a jejich amplitudy $a(f)$ vyjádří integrálem funkce S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

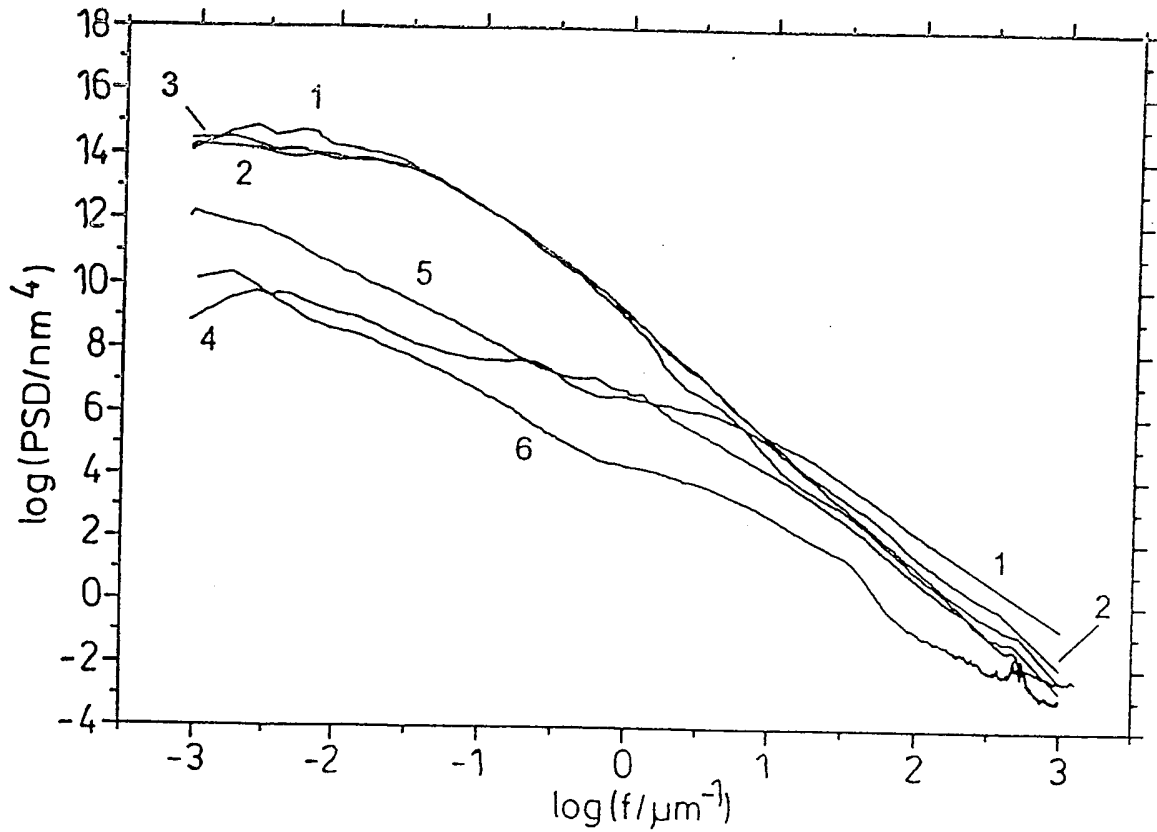
vypočteným v integračních mezích $\log f_1/\mu\text{m}^{-1} = -3$ a $\log f_2/\mu\text{m}^{-1} = 3$ a případně se změří kontaktní úhel vody na takto zpracovaném povrchu.

JUDr. Petr Kalenský
advokát

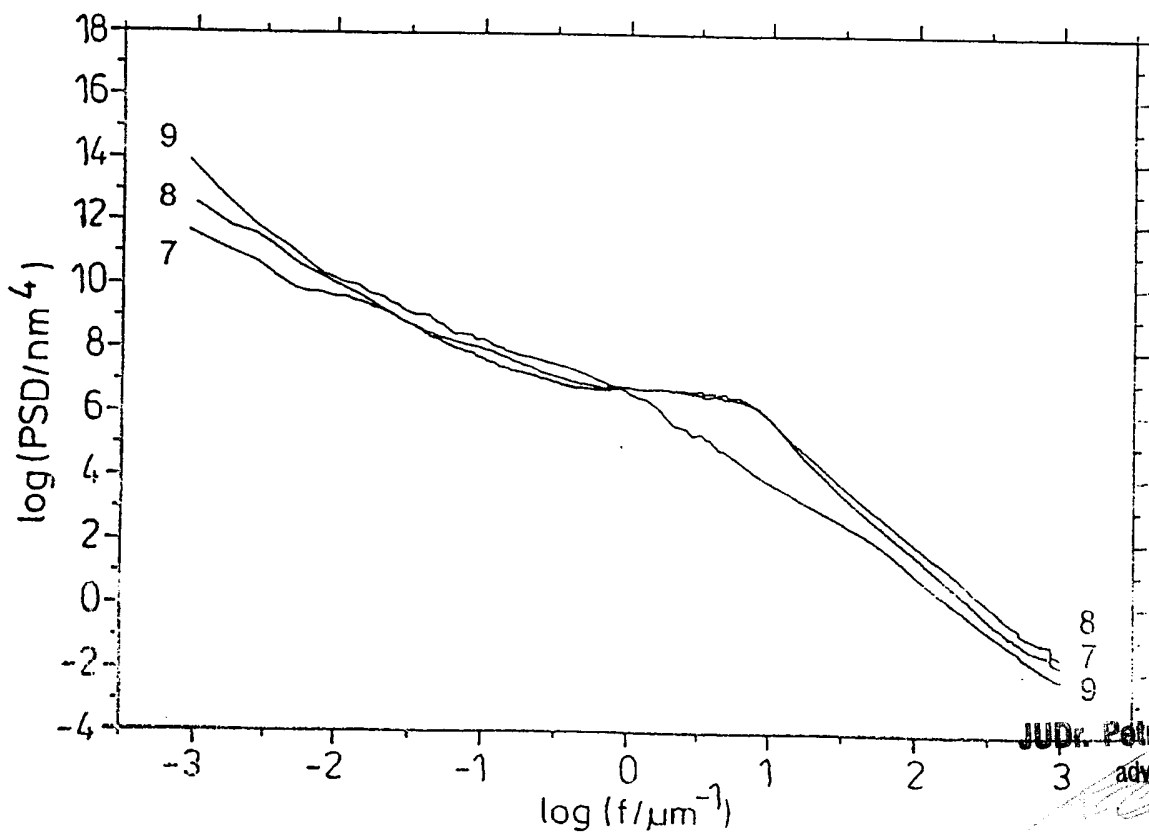
[Handwritten signature]
JUDr. Petr Kalenský
advokát
Svatoplukova 10
602 00 Brno

OBR. 1

- 1 / 6 -



OBR. 2

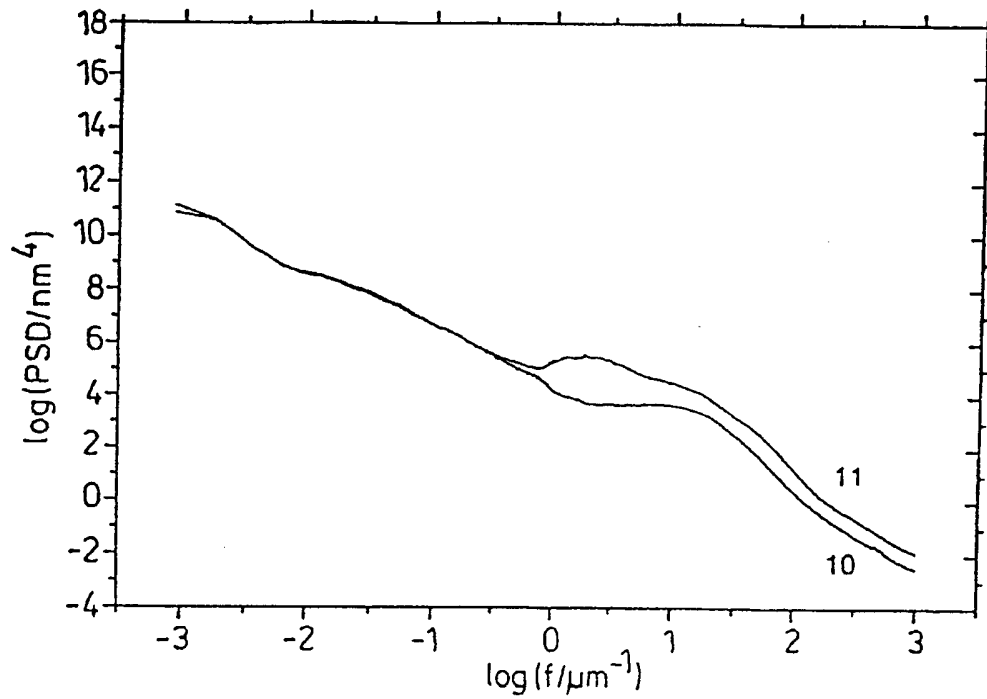


JUDr. Petr Kalenský
advokat

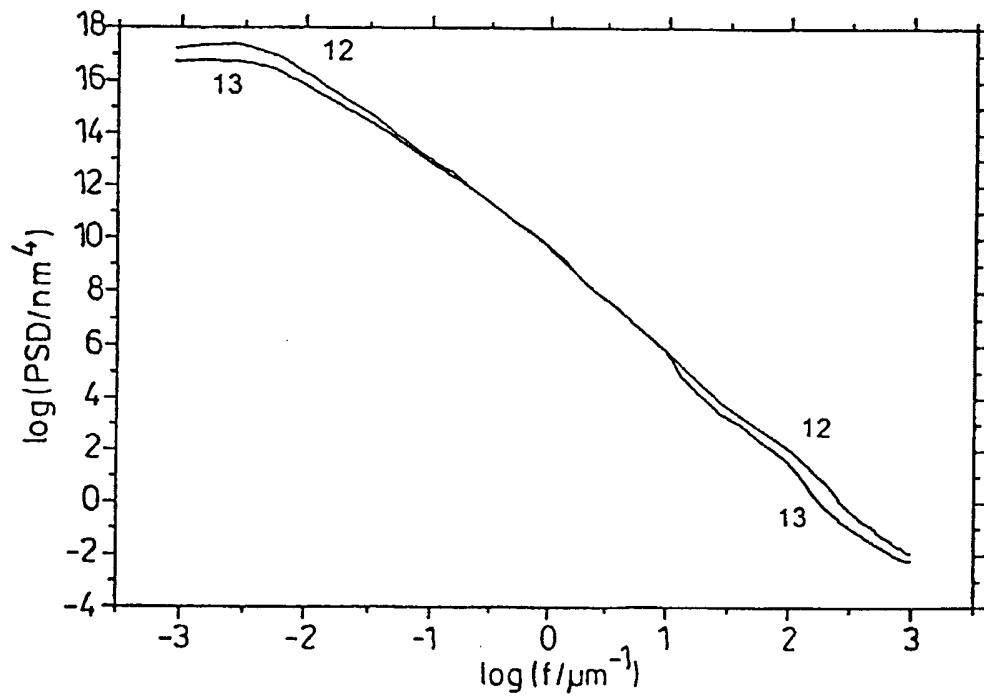
14.08.01

-216-

OBR. 3



OBR. 4

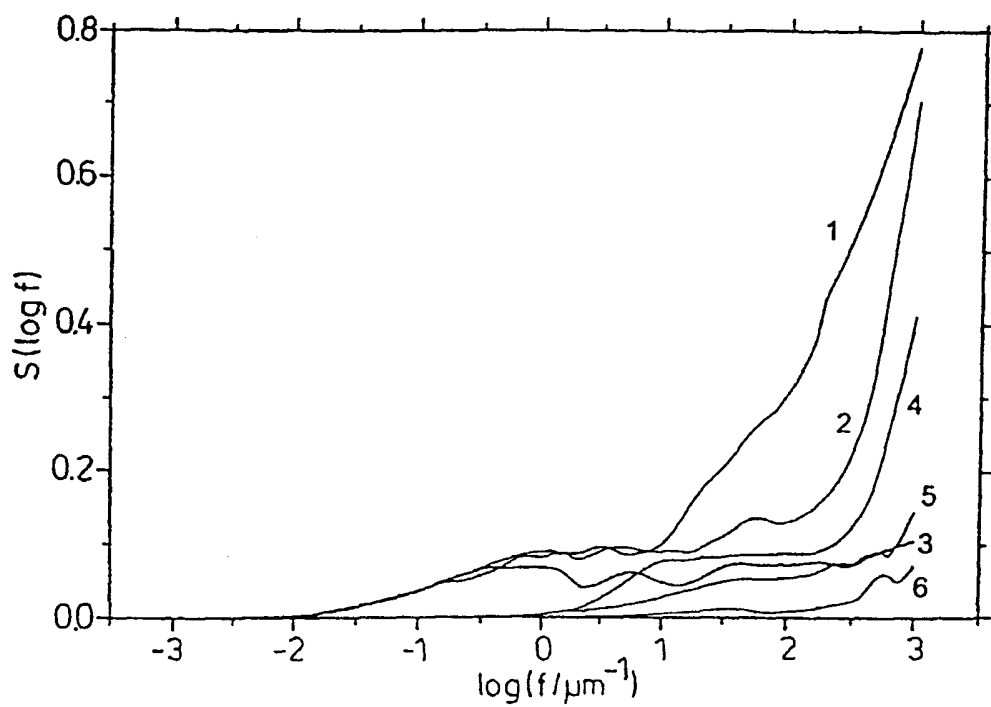


JUDr. Petr Kalenský
advokát

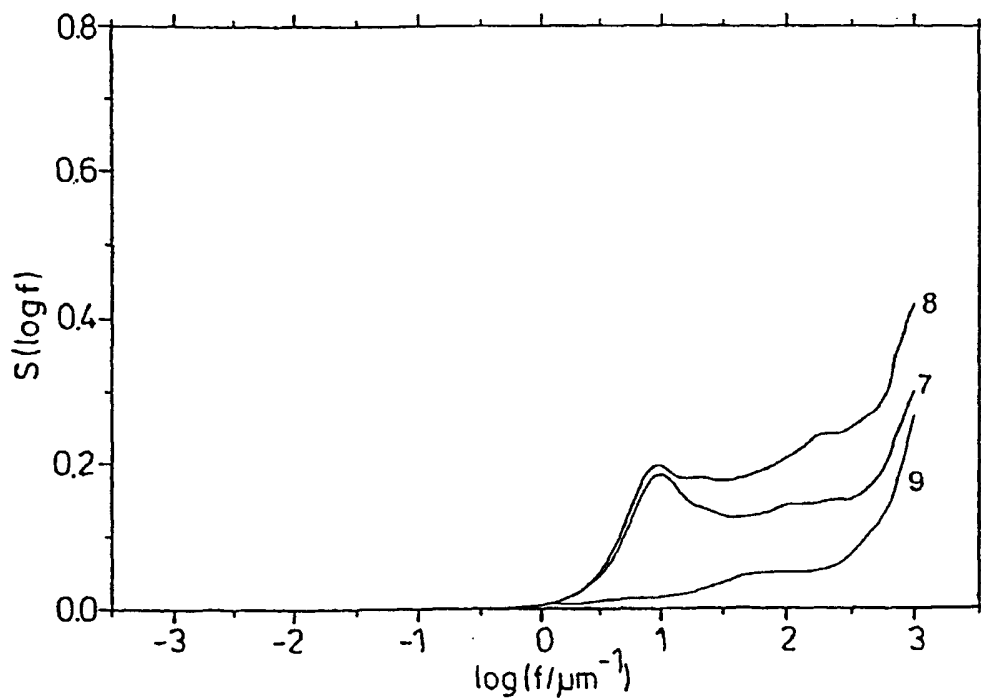
14.08.01

-3/6-

OBR. 5



OBR. 6

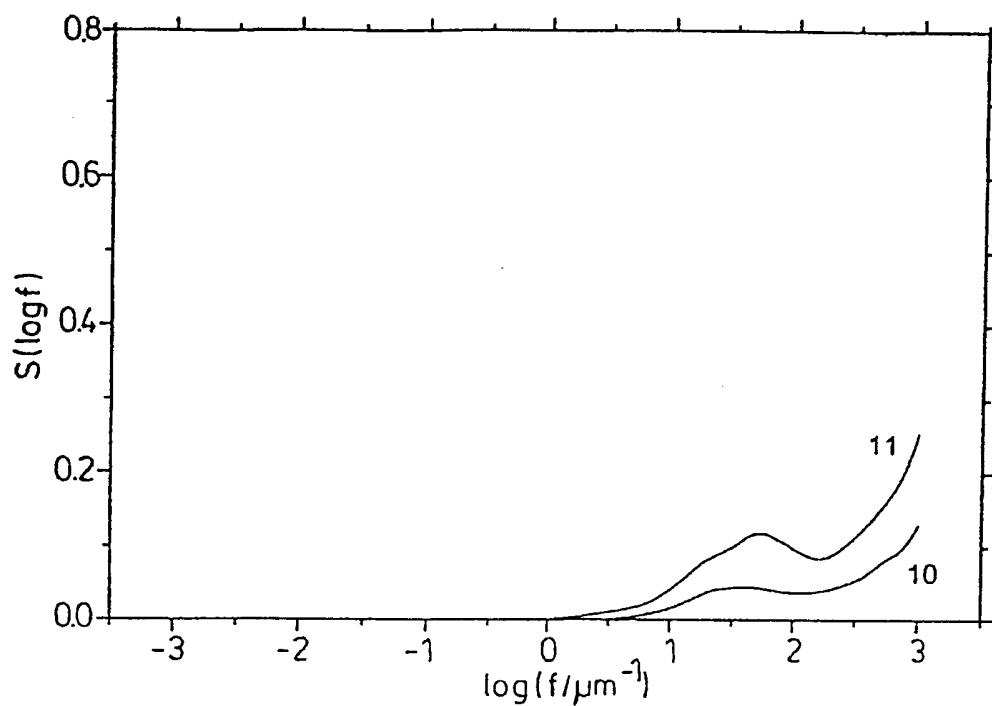


JUDr. Petr Kolenský
advokát

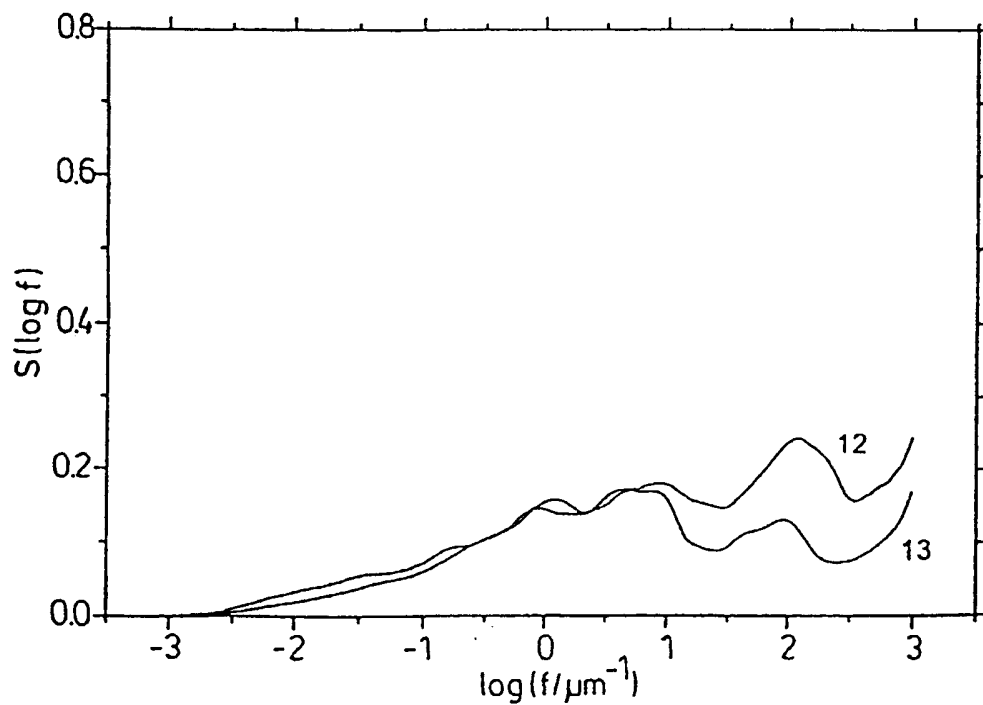
14.08.01

- 416 -

OBR. 7



OBR. 8

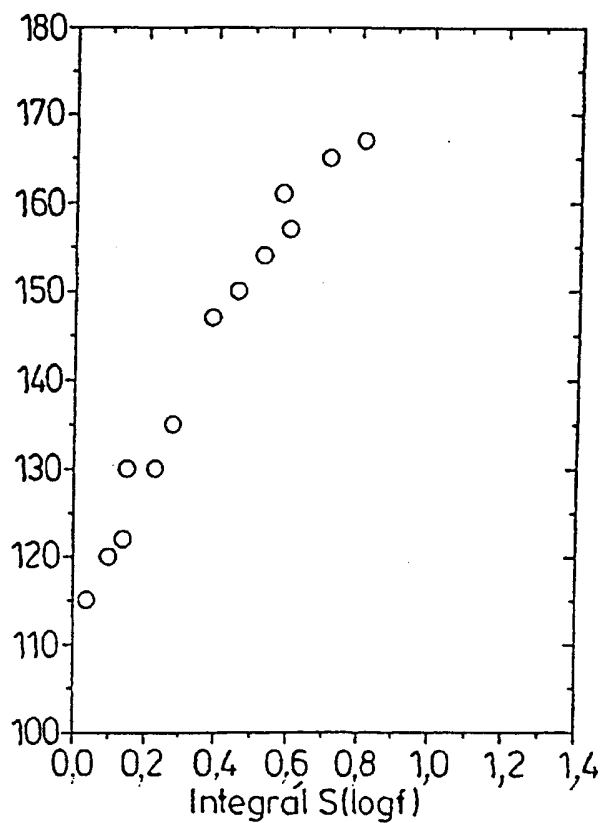


JUDr. Petr Kalenský
advokát

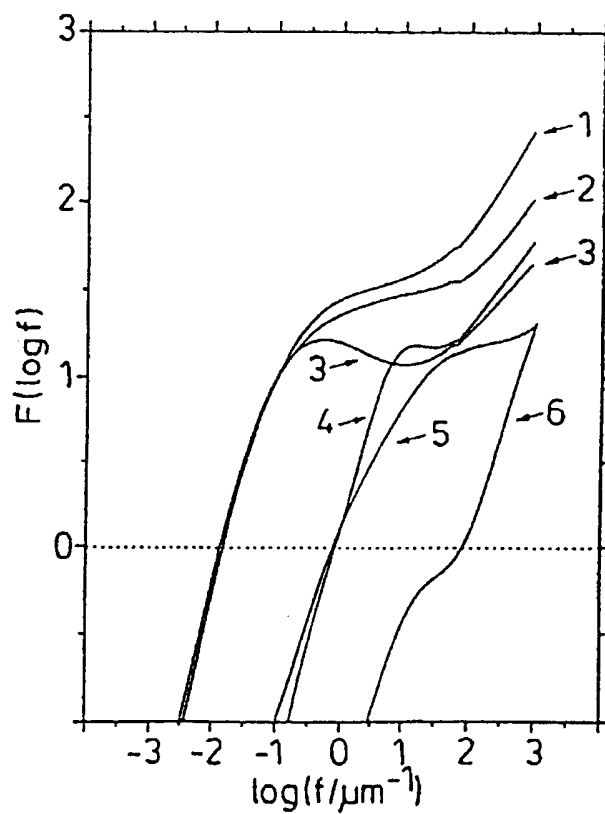
14.08.01

OBR. 9

- 5 / 6 -



OBR. 10



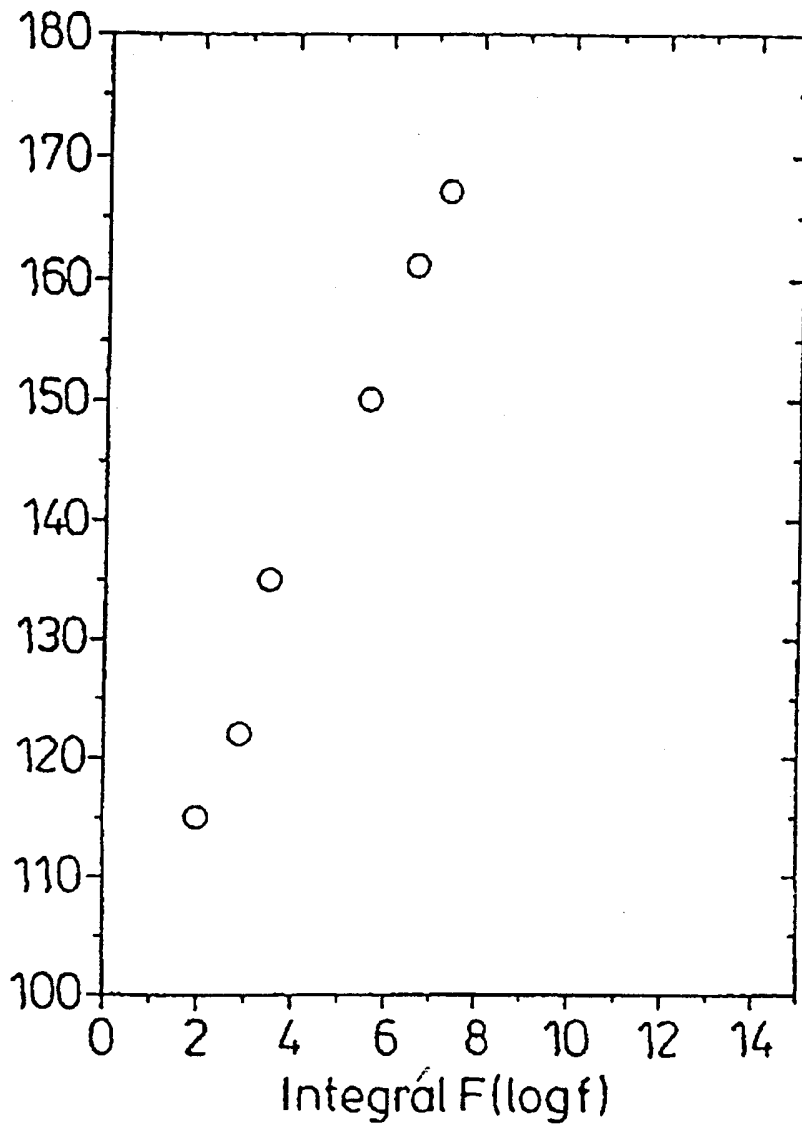
JUDr. Petr Kalenský
advokát

14.08.01

2001-2318

-6/6-

OBR. **11**



JUDr. Petr Kalenský
advokát