



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99816291.4

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220747C

[22] 申请日 1999.12.22 [21] 申请号 99816291.4
 [30] 优先权
 [32] 1998.12.24 [33] DE [31] 19860136.0
 [32] 1998.12.24 [33] DE [31] 19860134.4
 [32] 1998.12.24 [33] DE [31] 19860141.7
 [86] 国际申请 PCT/EP1999/010322 1999.12.22
 [87] 国际公布 WO2000/039240 德 2000.7.6
 [85] 进入国家阶段日期 2001.8.21
 [71] 专利权人 森尼克斯表面毫微技术股份有限公司
 地址 德国科恩
 [72] 发明人 K·雷斯 D·-G·杜夫
 G·维斯梅尔 M·弗茨
 J·基尔斯特拉 D·吕勒
 B·科勒

审查员 王良荣
 [74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 4 页 说明书 28 页 附图 6 页

[54] 发明名称 超疏表面

[57] 摘要

本发明涉及具有超疏性质的结构超疏表面。
 所述表面具有一种表面外形，其中函数 $S(\log f) = a(f) \cdot f$ 给出了各个傅立叶分量的空间频率 f 及其振幅 $a(f)$ 之间的关系，在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ 和 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ 计算的函数 S 值为至少 0.5。
 该表面由疏水或由疏油材料构成，或者该表面涂有疏水或疏油材料。

1、一种具有超疏性质的结构表面，其特征在于它具有有一种表面外形，其中函数 S:

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

5 给出了各个傅立叶分量的空间频率 f 与其振幅 $a(f)$ 之间的关系, 函数 S 在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 与 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 的积分值是至少 0.5, 该表面由疏水材料或疏油材料构成, 或涂布以疏水材料或疏油材料。

2、根据权利要求1所述的表面，其特征在于积分是 >0.6 。

3、根据权利要求 1-2 中任一权利要求所述的超疏表面，其特征在于它具有接触角至少 150° 和滑离角 $< 10^\circ$ 。

4、根据权利要求1-3中任一权利要求所述的超疏表面，其特征在于接触角为至少 155° 。

5、根据权利要求1-4中任一权利要求所述的超疏表面，其特征在于它由金属或塑料构成。

6、根据权利要求 5 所述的超疏表面，其特征在于金属选自铍、镁、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铝、镓、钇、锆、铌、钼、铯、钽、铷、钡、银、镉、铟、锡、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镥、铊、铋、汞、铂、金、铀、铅、铟或所述金属的合金。

20) 7、根据权利要求6所述的超疏表面，其特征在于金属选自钛、铝、镁和镍或所述金属的合金。

8、根据权利要求 5 所述的超疏表面，其特征在于金属是铝-镁合金。

9、根据权利要求 5 所述的超疏表面，其特征在于金属是 $AlMg_{1.5}$ 。

25 10、根据权利要求 5 所述的超疏表面，其特征在于塑料是热固性聚合物或热塑性聚合物。

11、根据权利要求 10 所述的超疏表面，其特征在于热固性聚合物选自：邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、环氧树脂、脲甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、三聚氰胺-苯酚-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、聚酰亚胺、硅氧烷橡胶和不饱和聚酯树脂；热塑性聚合物选自：热塑性聚烯烃、聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、SAN 树脂、含有橡胶的苯乙烯接枝共聚物、聚酰胺、聚氨酯、聚亚苯基硫醚、聚

氯乙烯或所述聚合物的混合物。

12、根据权利要求 11 所述的超疏表面，其特征在于热塑性聚烯烃是聚丙烯或聚乙烯。

13、根据权利要求 11 所述的超疏表面，其特征在于聚酯是 PBT 或 PET。

14、根据权利要求 11 所述的超疏表面，其特征在于含有橡胶的苯乙烯接枝共聚物是 ABS 聚合物。

15、根据权利要求 1-14 中任一权利要求所述的超疏表面，其特征在于该表面具有带疏水疏化助剂的涂层。

16、根据权利要求 15 所述的超疏表面，其特征在于疏水疏化助剂选自阴离子、阳离子、两性或非离子的界面活性化合物。

17、一种具有根据权利要求 1-16 中任一权利要求所述的超疏表面的材料或建筑材料。

18、根据权利要求 1-16 中任一权利要求所述的超疏表面在用作车辆车身、飞机机体或船身的减少磨擦内衬中的应用。

19、根据权利要求 1-16 中任一权利要求所述的超疏表面在用作建筑物结构、屋顶、窗户、陶瓷建筑材料的自清洁涂层或镶板中的应用。

20、根据权利要求 1-16 中任一权利要求所述的超疏表面在用作金属物品的防锈涂层中的应用。

21、根据权利要求 1-16 中任一权利要求所述的超疏表面在用作透明片或透明片外涂层中的应用。

22、根据权利要求 1-16 中任一权利要求所述的超疏表面在用于太阳能电池、车辆或温室中的应用。

23、一种制备根据权利要求 1-16 中任一权利要求所述的具有超疏性质的基于 $AlMg_3$ 合金的表面的方法，其特征在于该表面被清洁、酸洗、阳极氧化、在沸水中钝化，以及涂布疏水材料。

24、根据权利要求 23 的方法，其特征在于所述表面涂有贵金属作为附着促进剂。

25、根据权利要求 24 的方法，其特征在于所述表面涂布以涂层厚度 10-100 毫微米的金。

26、根据权利要求 24 的方法，其特征在于采用喷雾法涂布。

27、根据权利要求 23 的方法，其特征在于涂布阴离子、阳离子、

两性或非离子界面活性化合物作为疏化助剂。

28、一种通过模塑制备具有超疏性质的表面的方法，其特征在于具有与超疏表面相适合的表面外形呈负外形的模具，用塑料和疏水添加剂的混合物模塑成形，其在固化时在模具的表面和塑料模塑之间作为薄膜分离出。

29、根据权利要求 28 的方法，其特征在于该模具用塑料和疏油添加剂的混合物模塑成形。

30、一种通过模塑制备具有超疏性质的表面的方法，其特征在于具有与超疏表面相适合的表面结构的阳模的表面，用塑料模塑成形，得到的模塑表面具有阳模表面的负印模，然后带有疏水涂层。

31、根据权利要求 30 的方法，其特征在于塑料选自热固性聚合物或热塑性聚合物。

32、根据权利要求 30 的方法，其特征在于模塑表面带有附着促进剂层。

33、根据权利要求 30 的方法，其特征在于模塑表面带有疏油涂层。

34、根据权利要求 30 的方法，其特征在于使用的聚合物是疏水聚合物。

35、根据权利要求 30 的方法，其特征在于疏水聚合物是聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸全氟十八烷基酯)。

36、根据权利要求 28 或 30 所述的方法，其特征在于使用的模具是酸洗、阳极处理表面的表面结构的阴模或阳模，它包含铝或铝合金，并且用 50-100℃热水处理。

37、根据权利要求 28 或 30 所述的方法，其特征在于使用的模具是微结构化、阳极处理、煅烧表面的表面结构的阴模或阳模，它包含铝或铝合金。

38、根据权利要求 28-37 中任一权利要求所述的方法，其特征在于模塑使用的塑料是热固性聚合物或热塑性聚合物。

39、根据权利要求 38 所述的方法，其特征在于热固性聚合物选自邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、环氧树脂、脲甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、三聚氰胺-苯酚-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、聚酰亚胺、硅氧烷橡胶和不饱和聚酯树脂。

40、根据权利要求 38 所述的方法，其特征在于热塑性聚合物选自热塑性聚烯烃、聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、SAN 树脂、含有橡胶的苯乙烯接枝共聚物、聚酰胺、聚氨酯、聚亚苯基硫醚、聚氯乙烯或所述聚合物的混合物。

5 41、根据权利要求 40 所述的方法，其特征在于热塑性聚烯烃是聚丙烯或聚乙烯。

42、根据权利要求 40 所述的方法，其特征在于聚酯是 PBT 或 PET。

43、根据权利要求 40 所述的方法，其特征在于含有橡胶的苯乙烯接枝共聚物是 ABS 聚合物

10 44、根据权利要求 28-43 中任一权利要求所述的方法，其特征在于带有印模的模塑表面涂有超疏疏化助剂，或者使表面疏化的这样的疏化助剂用作与其相容的聚合物的添加剂。

45、根据权利要求 44 所述的方法，其特征在于超疏疏化助剂选自阴离子、阳离子、两性或非离子界面活性化合物。

15 46、一种用于超疏性表面测试的方法，其特征在于在表面涂布贵金属或 GaAs 作为粘合促进剂，该表面涂布以疏化助剂，然后分析表面外形，由测量数据得到空间频率 f 及其结构振幅 $a(f)$ ，和在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 和 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 之间计算的函数 S

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

20 的积分。

47、根据权利要求 46 所述的方法，其特征在于采用蒸汽淀积方法在表面涂布贵金属或 GaAs 作为粘合促进剂。

48、根据权利要求 46 所述的方法，其特征在于在表面涂布金，涂层厚度是 10-100 毫微米。

25 49、根据权利要求 46 所述的方法，其特征在于疏化助剂是癸硫醇。

50、根据权利要求 46 所述的方法，其特征在于采用扫描隧道显微镜、扫描原子力显微镜和白光干涉法联合分析表面外形。

超疏表面

本发明涉及超疏表面，还涉及其制备方法与应用。该表面具有一
5 种表面外形，其中通过计算下述函数 S 在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 和 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 间的积分：

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

10 表达的各个傅立叶分量的空间频率 f 及其振幅 $a(f)$ 为至少 0.5，该表面由疏水材料或特别地由疏油材料构成，或者该表面涂布疏水材料或特别地涂布疏油材料。

超疏表面的特征在于这一事实，即一滴液体，通常是一滴水，在
该表面上的接触角显著地大于 90° ，滑离角不超过 10° 。具有接触
15 角 $>150^\circ$ 和上述滑离角的超疏表面在工业中有非常广泛的应用，因为例如这些表面不会被油或水弄湿，土微粒只是与这些表面粘附得非常差，因此这些表面可以自清洁。在这里，自清洁表示表面易将粘附于该表面的土或灰尘微粒交给流过表面的液体的能力。

因此，一直未曾放弃得到这样超疏表面的努力。例如，EP 476 510
20 A1 公开了一种超疏表面的制备方法，其中在玻璃表面涂布金属氧化物薄膜，然后用 Ar 等离子体蚀刻。但是，采用这种方法制备的表面的缺陷是液滴在表面上的接触角小于 150° 。

US 5 693 236 也公开了多种制备超疏表面的方法，在这些方法
中，采用粘结剂将氧化锌微针状体涂布到表面上，然后以各种方式（例
25 如采用等离子体处理）部分地剥开。再用防水组合物涂布以这种方式构成的表面。但是，以这种方式构成的表面同样仅具有至多 150° 的接触角。

WO 96/04123 同样公开了超疏表面的制备方法。该专利申请尤其
提到了早在准备模塑疏水聚合物过程中就提供所要求的表面结构，在
30 该过程中从一开始就其表面具有所要求表面结构的负结构的模具中准备模塑。但是，该方法的缺点是，首先必须准备好所要求表面结构的负结构，然后才可以模塑具有所要求表面结构的物体。在准

备如上所述负结构的过程中,也有可能在该表面会产生一些缺陷,而这些缺陷会损害疏水聚合物正型腔的表面性质。

因此,本发明的目的是提供超疏表面及其制备方法,该表面的接触 $\geq 150^\circ$,优选地滑离角 $\leq 10^\circ$.

5 在这里，滑离角是指结构表面的基本平面朝水平面倾斜的角度，如果表面以此角度倾斜时，由于重力的结果，体积 $10\mu\text{l}$ 的静止水滴会移动。

正如以上给出的实例所表明的，一个特别的问题是发现在具有完全不同表面结构的非常不同材料的表面上的这种超疏性质。到目前为止，还没有任何的方法能够确定与材料无关的表面超疏性质。因此，本发明的另一个目的是找到一种方法，采用该方法能够测试与材料无关的表面超疏性质。

根据本发明，通过具有超疏性质的结构表面可达到这一目的，该表面的特征在于它具有一种表面外形，其中下述函数 S 在积分限 $\log(f_1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f_2/\mu m^{-1})=3$ 的积分值是至少 0.5:

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

该公式给出了各个傅立叶分量的空间频率及其振幅 $a(f)$ 之间的关系, 该表面由疏水材料, 或者特别地由疏油材料构成, 或者该表面涂布疏水材料, 或者特别地涂布疏油材料。

在本发明的含义内，疏水材料是一种在水平的未结构表面上具有基于水的接触角大于 90° 的材料。

25 在本发明的含义内，疏油材料是一种在水平的未结构表面上具有基于长链正链烷，如正-癸烷的接触角大于 90° 的材料。

所述函数(1)的积分优选地 >0.6 。

对水的接触角是至少 150° ，特别地是至少 155° 的超疏表面是优选的。

超疏表面或其基材优选地由金属、塑料、玻璃或陶瓷材料构成。

30 金属特别优选地选自铍、镁、钽、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、钇、锆、铌、钼、锝、钨、铂、银、镉、铟、锡、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铊、铅、铋、汞、铀、钚、镅、锔、锿、镄、钫、钷、镱、镥、铪、铏、铯、钡、镧、铈、铉、铊、铋、铌、铎、铉、铊、铋、铌、铎、铉、铊、铋、

钽、钨、铼、铈、铀、铂、金、铈、铅、铋，特别是钛、铝、镁和镍或所述金属的合金。

超疏表面的金属特别优选地是铝-镁合金，特别优选地 $AlMg_3$ 。

适用于超疏表面或其基材的聚合物是热固性聚合物或热塑性聚合物。

热固性聚合物特别地选自于：邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、环氧树脂、脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、三聚氰胺-苯酚-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、聚酰亚胺、硅氧烷橡胶和不饱和聚酯树脂。

热塑性聚合物特别地选自：热塑性聚烯烃，例如聚丙烯或聚乙烯、聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯（例如 PBT 或 PET）、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、SAN 树脂、含有橡胶的苯乙烯接枝共聚物，例如 ABS 聚合物、聚酰胺、聚氨酯、聚亚苯基硫醚、聚氯乙烯或任何可能的所述聚合物的混合物。

以下的热塑性聚合物作为本发明表面基材是特别合适的：

聚烯烃，如高密度或低密度聚乙烯，即密度为 0.91-0.97 克/立方厘米，它们可用已知方法制备，Ullmann（第 4 卷）19，第 167 页及以后续页等，Winnacker-Kuchler（第 4 卷）6，第 353-367 页，Elias&Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung（工业用的新聚合物材料），Munich, Hanser 1983。

合适的还有分子量为 10 000-1 000 000 克/摩尔的聚丙烯，它可由已知方法制备，Ullmann（第 5 卷）A10，第 651 页以及以后页，Houben-Weyl E20/2，第 722 页及以后续页，Ullmann（第 4 卷）19，第 195 页及以后续页，Kirk-Othmer (3rd) 16，第 357 页及以后续页。

但是，所述烯烃的共聚物或与另外的 α -烯烃的共聚物也是可能的，例如乙烯与丁烯、己烯和/或辛烯的聚合物、EVA（乙烯-醋酸乙烯酯共聚物）、EBA（乙烯-丙烯酸乙酯共聚物）、EEA（乙烯-丙烯酸丁酯共聚物）、EAS（丙烯酸-乙烯共聚物）、EVK（乙烯-乙烯吡啶共聚物）、EPB（乙烯-丙烯嵌段共聚物）、EPDM（乙烯-丙烯-二烯共聚物）、PB（聚丁烯）、PMP（聚甲基戊烯）、PIB（聚异丁烯）、NBR（丙烯腈-丁二烯共聚物）、聚异戊二烯、甲基-丁烯共聚物、异戊二烯-异丁烯共聚物。

制备方法：在下述出版物中公开了这样一些聚合物，例如

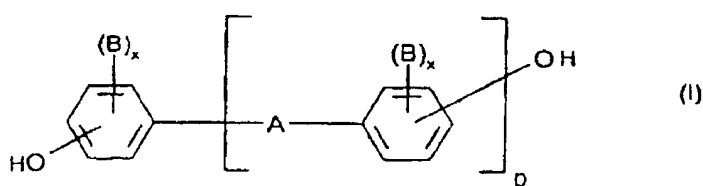
Kunststoff-Handbuch[塑料手册], 第 IV 卷, Munich, Hanser Verlag, Ullman(第 4 卷) 19, 第 167 页及以后续页,

Winnacker-Kuchler(第 4 卷) 6, 353-367,

Elias & Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe[新聚合材料],
5 Munich, Hanser 1983,

Franck & Biederbich, Kunststoff Kompendium[塑料概要],
Wurzburg, Vogel 1984.

根据本发明, 合适的热塑性聚合物也是热塑性芳族聚碳酸酯, 特别地是以化学式 (I) 的二酚为主要成分的那些热塑性芳族聚碳酸酯:



10 式中:

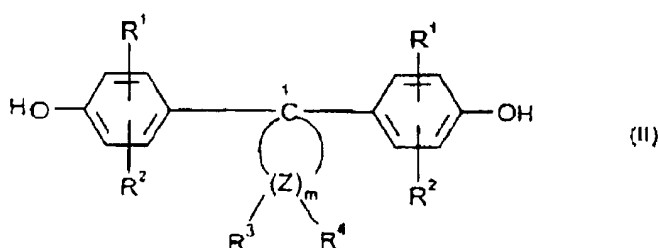
A 是单键、 C_1-C_5 -亚烷基、 C_2-C_5 -次烷基、 C_5-C_6 -环次烷基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 C_6-C_{12} -亚芳基, 它们还可以任选地与含有杂原子的芳环缩合,

基 B, 彼此不同, 在每种情况下是 C_1-C_8 -烷基、 C_6-C_{10} -芳基, 特别
15 优选地是苯基、 C_7-C_{12} -芳烷基, 优选地苯甲基、卤素, 优选地氯、溴,

x 在每种情况下彼此各自是 0、1 或 2, 以及

p 是 1 或 0,

或化学式 (II) 的烷基取代的二羟基苯基环烷烃,



20 式中:

R^1 和 R^2 , 在各种情况中彼此各自是氢、卤素, 优选地是氯或溴、 C_1-C_8 -烷基、 C_5-C_6 -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基, 优选地是苯基, 和 C_7-C_{12} -芳烷基, 优选地是苯基- C_1-C_4 -烷基, 特别是苯甲基,

m 是 4-7 的整数, 优选地 4 或 5,

- 5 每个 Z 的 R_3 和 R_4 可各自选自和彼此各自是氢或 C_1-C_6 -烷基, 优选地是氢、甲基或乙基,

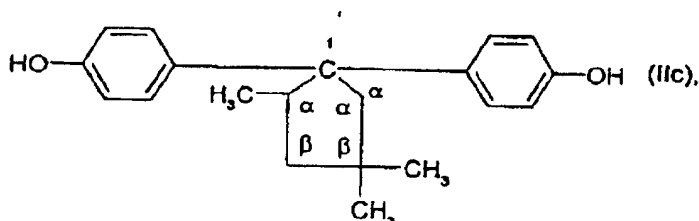
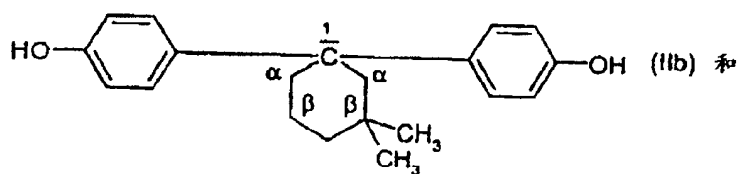
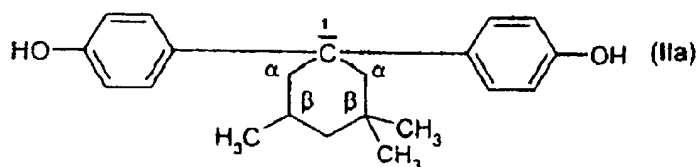
和

Z 是碳, 其条件是在至少一个原子 Z 上, R_3 和 R_4 同时是烷基.

- 合适的化学式 (I) 的二酚例如是氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,4-双-(羟基苯基)-2-甲基丁烷、
10 1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷、2,2-双-(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷.

优选的化学式 (I) 的二酚是 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷和 1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷.

- 15 优选的化学式 (II) 的二酚是在环脂基上有 5 和 6 个环碳原子的二羟基二苯基环烷[(化学式 (II) 中 $m=4$ 或 5)], 例如是下述化学式的二酚,



1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(化学式 IIc)是特别优选的.

适于本发明的聚碳酸酯可以采用已知的方法进行支化,更特别地,优选地通过加入 0.05-2.0 摩尔%(以使用的二酚总量计)三官能化合物或三官能以上化合物,例如带有三个或三个以上酚基团的化合物进行支化,例如

- 5 间苯三酚,
4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-庚-2-烯,
4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-庚烷,
1,3,5-三-(4-羟基苯基)-苯,
1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷,
10 三-(4-羟基苯基)-苯基甲烷,
2,2-双-(4,4-双-(4-羟基苯基)-环己基)-丙烷,
2,4-双-(4-羟基苯基)-异丙基)-酚,
2,6-双-(2-羟基-5'-甲基-苯甲基)-4-甲基酚,
2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-丙烷,
15 六-(4-(4-羟基苯基-异丙基)-苯基)-正-对苯二酸酯,
四-(4-羟基苯基)-甲烷,
四-(4-(4-羟基苯基-异丙基)-苯氧基)-甲烷和
1,4-双-((4',4''-二羟基三苯基)-甲基)-苯。

- 某些其他三官能化合物是 2,4-二羟基苯甲酸、1,3,5-苯三酸、
20 1,2,4-苯三酸、氰尿酸氯和 3,3-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-
2,3-二氢吡啶。

优选的聚碳酸酯,除了双酚 A 均聚碳酸酯外,还是以二酚的摩尔总量计,含有至多 15%(摩尔)2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷的双酚 A 的共聚碳酸酯。

- 25 使用的芳族聚碳酸酯能够部分地被芳族聚酯碳酸酯所取代。

- 芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯在文献中是已知的,并且能够采用文献中的已知方法进行制备(制备芳族聚碳酸酯的这些文献例如参见 Schnell,“聚碳酸酯化学和物理”(Chemistry and Physics of Polycarbonate),Interscience Publishers,1964,和 DE-AS(德国公开说明书) 1 495 626, DE-OS(德国公开说明书) 2 232 877,
30 DE-OS DE-OS(德国公开说明书) 2 703 376, DE-OS DE-OS(德国公开说明书) 2 714 544, DE-OS DE-OS(德国公开说明书) 3 000 610,

DE-OS DE-OS(德国公开说明书) 3 832 396; 制备芳族聚酯碳酸酯的文献例如参见 DE-OS DE-OS(德国公开说明书) 3 077 934)。

例如, 通过二酚与碳酸卤, 优选地碳酸氯, 和/或与芳族二羧酸卤化物, 优选地苯二羧酸卤化物, 任选地使用链终止剂, 并任选地使用
5 用三官能或三官能以上的支化剂, 通过相界面方法反应, 制备芳族聚酯碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯。

此外, 一种或至少两种烯属不饱和单体(乙烯基单体)的苯乙烯共聚物适合作为热塑性聚合物, 例如作为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环取代的苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐、
10 N-取代马来酰亚胺和(甲基)丙烯酸酯的热塑性聚合物, 在醇组分中有1-18个碳原子。

共聚物是树脂状的、热塑性的和不含橡胶的共聚物。

优选的苯乙烯共聚物是含有至少一种选自系列苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和/或环取代的单体与至少一种选自丙烯腈、甲基丙烯腈、甲
15 基丙烯酸甲酯、马来酸酐和/或N-取代马来酰亚胺的单体的共聚物。

在热塑性共聚物中特别优选的重量比是 60-95%(重量)苯乙烯单体和 40-5%(重量)其他乙烯基单体。

特别优选的共聚物是苯乙烯与丙烯腈的共聚物, 任选地与甲基丙烯酸甲酯的共聚物、 α -甲基苯乙烯与丙烯腈、任选地与甲基丙烯酸
20 甲酯的共聚物, 或者苯乙烯和 α -甲基苯乙烯与丙烯腈、任选地与甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

苯乙烯-丙烯腈共聚物是已知的, 能够通过游离基聚合反应制得, 具体地通过乳液、悬液、溶液或本体聚合的方法制备。该共聚物
25 优选地具有 15 000-200 000 克/摩尔的分子量 $\bar{M}_w$ (加权平均, 采用光散射或沉淀方法测定)。

特别优选的共聚物还是苯乙烯和马来酸酐的无规共聚物, 该共聚物优选地能够由相应的单体, 通过不完全转换的连续本体聚合或连续溶液聚合作用制得。

能够在很宽的范围内改变本发明合适的无规苯乙烯-马来酸酐共聚物的两种组分的比例。马来酸酐的优选含量是 5-25%(重量)。
30

代替苯乙烯, 聚合物还可含有环取代的苯乙烯, 例如对-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯和其他取代的苯乙烯, 如 α -甲基苯乙烯。

苯乙烯-马来酸酐共聚物的分子量(数均 $\bar{M}_n$)可在很宽的范围内改变,优选的是 60 000-200 000 克/摩尔。对于这些产物来说,极限粘度 0.3-0.9 是优选的(在二甲基甲酰胺中于 25℃ 下测量的;参见 Hoffmann, Kromer, Kuhn, Polymeranalytic (聚合物分析)I, 斯图加特, 1977 年, 第 316 页及以后续页)。

还适合用作热塑性聚合物是接枝共聚物。它们包括具有橡胶-弹性性质的接枝共聚物,它们基本上可由至少两种下列单体得到:氯丁二烯、1,3-丁二烯、异丙烯、苯乙烯、丙烯腈、乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯和醇组分中含有 1-18 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯;即例如在“有机化学方法”[Methoden der Organischen Chemie](Methods in Organic Chemistry)(Houben-Weyl), 第 14/1 卷, Georg Thieme Verlag, 斯图加特 1961, 第 393-406 页,和在 C.B.Bucknall, “增韧塑料”(Toughened Plastics), Appl. Science Publishers, 伦敦 1977 中描述的聚合物。优选的接枝共聚物是部分交联的,并且凝胶含量是 20%(重量)以上,优选地 40%(重量)以上,特别地 60%(重量)以上。

优选的接枝共聚物例如是苯乙烯和/或丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸烷基酯与聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物和丙烯酸橡胶接枝的共聚物;即在 DE-OS(德国公开说明书) 1 694 173(=美国专利说明 3 564 077)中说明这类共聚物;与丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯和/或烷基苯乙烯、丁二烯-苯乙烯或丁二烯-丙烯腈共聚物、聚异丁烯或聚异戊二烯接枝的聚丁二烯,例如在 DE-OS(德国公开说明书) 2 348 377(=美国专利说明 3 919 353)中所描述的共聚物。

特别优选的聚合物例如是 ABS 聚合物,例如在 DE-OS(德国公开说明书) 2 035 390(=美国专利说明 3 644 574)中或在 DE-OS(德国公开说明书) 2 248 242(=英国专利说明 1 409 275)中所描述的聚合物。

可通过如本体、悬液、乳液或本体-悬液方法之类的已知方法制备接枝共聚物。

可使用的热塑性聚酰胺是聚酰胺 66(聚己二酰己二胺)或有 6-12 个碳原子的环状内酰胺的聚酰胺,优选地是月桂内酰胺,特别优选地

是 ϵ -己内酰胺 = 聚酰胺 6 (聚己内酰胺) 的聚酰胺, 或主要成分是 6 或 66 的共聚酰胺, 或主要成分是所述聚酰胺的混合物。优选的聚酰胺是通过活化阴离子聚合作用而制备的聚酰胺 6, 或者是主要成分是聚己内酰胺的共聚酰胺, 它是通过活性阴离子聚合作用制备的。

- 5 合适的陶瓷材料是上述金属的金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物, 和这些材料的组合物。

任何表面的表面外形在原则上都可由空间频率 f_x 和 f_y 的傅立叶分量以及和频率相关的振幅 $a(f_x)$ 和 $a(f_y)$ 结合起来描述。 $\lambda_x = f_x^{-1}$ 和 $\lambda_y = f_y^{-1}$ 是坐标 x 和 y 的结构长度。

- 10 在该工艺中, 使用所述功率谱密度 $S_2(f_x, f_y)$ 是习惯性作法。平均功率谱密度与在各自空间频率 f_x 和 f_y 的所有平方振幅平均值成比例。如果表面是各向同性的, 表面外形的特征在于在极角之上平均分布的功率谱密度 $PSD(f)$ 。功率谱密度 $PSD(f)$ 还是维[长度]⁴ 的二维函数, 尽管两个方向是相同的, 并且只考虑一个方向。在例如由 C. Ruppe 和
15 A. Duparré 出版的“薄的固体薄膜” (Thin solid films), 288, (1996), 第 9 页方程式 (2) 中描述了这种计算方法。

- 取决于采用何种测量方法来确定外形, 功率谱密度结果直接地, 或者必须通过外形的高度纵剖面数据的傅立叶变换转换成功率谱密度 $PSD(f)$ 。这种变换在例如由 C. Ruppe 和 A. Duparré 出版的“薄的固
20 体薄膜”, 288, (1996), 第 9 页中描述过, 该文作为参考文献引入, 因此成为该公开内容的一部分。

- 在液滴下的超疏表面的表面外形增加了面积和凹陷, 其高度和深度在 0.1 毫微米-1 毫米之间变化。由于这巨大的带宽, 目前还不可能采用单一的测量方法测定表面外形, 这意味着为了能够精确地确定表面
25 外形, 必须将 3 种测量和评定方法与另一种方法结合起来。这些测量方法是:

- 1、白光干涉法 (WLI)
- 2、扫描原子力显微学 (AFM)
- 3、扫描隧道显微镜 (STM)。

- 30 在使用这些测量方法时, 在每种情况下, 在相对窄的重叠空间频率范围 Δf 内, 一部分一部分地测量 $PSD(f)$ 。这样逐部分测量的功率谱密度然后合并得到在空间频率范围 $f=10^{-3} \mu m^{-1}$ 至 $f=10^{-3} \mu m^{-1}$ 之间

的全部 PSD(f)。将这种逐部分测量的 PSD 曲线合并的技术,在例如由 C. Ruppe 和 A. Duparré 出版的“薄的固体薄膜”, 288, (1996), 第 10 页中描述过,该文献作为参考文献引入本文,从而构成了该公开内容的一部分。

- 5 使用白光干涉仪(WLI)测量在空间频率范围 $\Delta f = 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ 至 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 之间的功率谱密度,其中:

测量区域: $1120 \mu\text{m} \times 1120 \mu\text{m}$, 测量的空间频率范围是: $\Delta f = 9 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ 至 $2 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$,

- 10 测量区域: $280 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m}$, 测量的空间频率范围是: $\Delta f = 4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ 至 $9 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$,

测量区域: $140 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$, 测量的空间频率范围是: $\Delta f = 7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ 至 $2 \times 10^0 \mu\text{m}^{-1}$ 。

- 在这种测量方法中,使用白光干涉仪测量高度纵剖面 $z(x, y)$, 其中 z 是在各自的位置 x 或 y 中,超过任何要求参比高度 z_0 之上的高度, 15 可在 R. J. Rechnagel, G. Notmi, Optics Commun. 148, 122-128 (1998) 中看到严格的实验设计和测量方法。在下述的原子力显微镜或扫描隧道显微镜的情况下,高度纵剖面 $z(x, y)$ 类似地转换成该程序。

- 扫描原子力显微镜(AFM)用于测量在空间频率范围 $\Delta f = 1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 至 $1 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$ 内的功率谱密度,它是本技术领域技术人员普遍知 20 道的测量方法,在该技术中,运用扫描原子力显微学,以接触或轻击方式记录表面的高度纵剖面 $z_{m,n}$ 。这种测量方法使用不同的扫描区域 $L \times L$ 。这些扫描区域和数据点 N 的数量可用于计算能够被以每个扫描区域研究的最小或最大空间频率,其中应用下述频率: $f_{\text{max}} = N/2L$ 或 $f_{\text{min}} = 1/L$ 。优选地,每个扫描区域使用 512 个测量点,因此在扫描区域 25 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$, 测量的空间频率范围是:

$\Delta f = 2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 至 $5 \mu\text{m}^{-1}$,

在扫描区域 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, 测量的空间频率范围是:

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

在扫描区域 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, 测量的空间频率范围是:

- 30 $\Delta f = 1 \times \mu\text{m}^{-1}$ 至 $3 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$ 。

高度纵剖面 $z_{m,n}$ 基于任意的参比高度 z_0 , m 、 n 是以等间距 ΔL 记

录的在 x 或 y 方向的测量点。根据在 C. Ruppe 和 A. Duparré 出版的“薄的固体薄膜”，288, (1996)，第 9 页中的方程式 1 和 2，可将高度纵剖面数据转换成平均功率谱密度 PSD。

5 扫描隧道显微镜 (STM) 用于测量在空间频率范围 $\Delta f = 1 \times 10^{-1} \mu m^{-1}$ 至 $1 \times 10^3 \mu m^{-1}$ 内的功率谱密度，它是本技术领域的人员普遍知道的测量方法，在该方法中运用扫描隧道显微镜记录了表面的高度剖面 $z_{m,n}$ 。在该测量方法中也使用不同扫描区域 $L \times L$ 。这些扫描区域和数据点 N 的数量用于计算能够被以每个扫描区域研究的最小或最大空间频率，其中应用于下述频率区域：

10 $f_{max} = N/2L$ 或 $f_{min} = 1/L$ 。优选地，每个扫描区域使用 512 个测量点，因此，在扫描区域 $0.5 \mu m \times 50 \mu m$ ，测量的空间频率范围是：

$$\Delta f = 2 \mu m^{-1} \text{ 至 } 5 \times 10^2 \mu m^{-1},$$

在扫描区域 $0.2 \mu m \times 0.2 \mu m$ ，测量的空间频率范围是：

$$\Delta f = 5 \mu m^{-1} \text{ 至 } 1 \times 10^3 \mu m^{-1},$$

15 在扫描区域 $0.1 \mu m \times 0.1 \mu m$ ，测量的空间频率范围是：

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

高度剖面 $z_{m,n}$ 基于任意的参比高度 z_0 ， m 、 n 是以等间距 ΔL 记录的在 x 或 y 方向的测量点。根据在由 C. Ruppe 和 A. Duparré 出版的“薄的固体薄膜”，288, (1996)，第 9 页中的方程式 1 和 2，可将高度纵剖面数据转换成平均功率谱密度 PSD。

20 例如在 S. N. Magonov、M. -H. Whangbo 出版的“用 STM 和 AFM 的表面分析” (Surface Analysis with STM and AFM)，VCH, Weinheim, 1996，具体地在 47-62 页中，描述了严格的实验设计和 AFM 和 STM 测量方法。

25 采用各种测量方法或用不同扫描区域得到的 PSD 曲线合并起来，得到空间频率范围为 $10^{-3} \mu m^{-1}$ 至 $10^3 \mu m^{-1}$ 的 PSD(f) 曲线。根据如 C. Ruppe 和 A. Duparré 在“薄的固体薄膜”，288, (1996)，第 10-11 页中所述的程序，构建 PSD(f) 曲线。图 1-4 显示了以 log-log 表示的以 $\log(PSD(f)/nm^4)$ 与 $\log(f/\mu m^{-1})$ 的函数关系绘制的 PSD(f) 曲线的结果。

30 对于许多其他表面来说，这类功率谱密度人们已经知道一段时间，这些功率谱密度可以用于非常不相同的目的，例如参见

J. C. Stover 的“光散射”(Optical Scattering), 第二版, SPIE Press, 贝灵汉, 华盛顿, 美国, 1995, 第 2 章, 第 29 页及以后续页, 和第 4 章, 第 85 页及以后续页。

为了更好地说明本发明目的的表面外形, 可由功率谱密度 PSD(f) 计算出正弦傅立叶分量的由空间频率决定的振幅 $a(f)$ 。为此, 使用了 J. C. Stover 的“光散射”第二版, SPIE Press, 贝灵汉, 华盛顿, 美国, 1995 中第 103 页的公式 (4.19) 和第 34 页的表 2.1 和第 37 页的表 2.2。

图 5-8 是在函数 S 中用相关结构长度 $\lambda = f^{-1}$ 归一化的正弦傅立叶分量振幅 $a(f)$ 相对空间频率对数 $\log(f/\mu m^{-1})$ 绘制的, 其函数 S 如:

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

本发明基于一个令人惊奇发现, 即一个表面, 它具有通过计算函数 $S(\log f) = a(f) \cdot f$ 在积分极限 $f_1/\mu m^{-1} = -3$ 至 $f_2/\mu m^{-1} = 3$ 间的积分大于 0.5 的结构, 该表面由疏水材料构成, 或者涂布具有超疏性质的疏水材料, 因此在该表面上水滴接触角通常 $> 150^\circ$ 。

这一完全令人惊奇的新发现允许人们可以预测在超疏表面制备中有关可能方法步骤的许多细节。该发现的核心论点如下: 图 5-8 显示了对数频率标度 $\log(f)$ 上用各个频率 f 的波长 $\lambda = f^{-1}$ 归一化的结构振幅 $a(f) \cdot f$ 。例如, $a(f) \cdot f = 0.5$ 的值表示归一化的振幅, 即这个傅立叶分量的“粗糙度”是其波长 $\lambda = f^{-1}$ 的 0.5 倍。因此, 方程式 (1) 积分说明了:

- 对各个不同频率的所有归一化振幅 $a(f) \cdot f$ 的平均值应该超过 0.5, 即为了得到超疏表面, 所有频率平均的粗糙度必须最大化。

- 这个等加权 (根据 $\log(f)$ 表达式) 的和中包括了不同空间频率。因此, 各个粗糙度位于哪个频率范围并不重要。

以该发现为基础, 本技术领域的技术人员知道, 例如用具有均匀大小的圆锥微粒使表面粗糙是不合适的。但是, 合适的是使用更小结构使微粒表面附加粗糙, 例如使用置于大微粒上的小微粒或附着于大微粒的小微粒, 但这些小微粒不是分开存在于大微粒旁边。

此外, 很清楚的是, 例如在通过刮擦 (例如通过研磨剂微粒) 使

表面粗糙的过程中, 要保证刮擦的凹陷对它们来说, 必须在下一个数量级大小内尽可能再粗糙。如果不是这种情况, 那么在以后的操作中, 最初的凹陷对于它们还要再粗糙。

5 在这一关系中, 人们可能注意到, 这里描述的新发现没有对凹陷的形状或外形或粗糙结构加以限制。在应用于表面并构成了超疏表面的必要结构的粗颗粒的实例中, 颗粒本身的细结构具有与微粒本身在表面上构成的结构完全不同的形状(即另一空间频谱)是可能的。

而且, 借助于上述形式中的功率谱密度确定傅立叶分量的与频率相关的振幅揭开了试验具有完全不同表面结构的不同材料的超疏性和达到特性化的未知可能性。

本发明还提供了一种用于超疏性表面测试的方法, 其特征在于特别采用蒸汽淀积方法在表面涂布贵金属或 GaAs 作为粘合促进剂, 特别是涂布金, 特别是涂层厚度是 10-100 毫微米, 该表面涂布以疏化助剂, 优选地涂布癸硫醇, 然后分析表面外形, 特别地采用扫描隧道显微镜、
15 扫描原子力显微镜和白光干涉法联合分析表面外形, 由测量数据得到空间频率 f 及其结构振幅 $a(f)$, 和在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 和 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 之间计算的函数 S

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

20

的积分。任选地, 另外测量在如此处理的表面上水的接触角。

由于涂有粘合促进剂(典型地 10-100 毫微米金), 并选择了稳定的疏化剂, 有可能研究许多不同的材料, 这些材料的表面在原则上适于产生超疏表面性质, 而不论材料是什么。因此, 不同的表面结构是可
25 相互比较的。

优选的超疏表面的特征在于表面有带疏水疏化助剂的涂层, 特别地是阴离子、阳离子、两性离子或非离子界面活性化合物。

任何摩尔质量的界面活性化合物都可看作是疏化助剂。这些化合物优选地是阳离子、阴离子、两性或非离子界面活性化合物, 例如
30 在由 Gordon L. 编辑的目录“欧洲表面活性剂, 在欧洲可得到的表面活性剂字典”(Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe), Hollis, Royal Society of

Chemistry, 剑桥, 1995, 其中所列的化合物。

阴离子疏化助剂例子是：烷基硫酸酯、醚硫酸盐、醚羧酸酯、磷酸酯、磺基丁二酸酯、磺基丁二酸酯酰胺、石蜡磺酸酯、烯烃磺酸酯、肌氨酸盐、异硫代硫酸盐、牛磺酸盐和基于 lignin 的化合物。

5 阳离子疏化助剂的例子是四烷基季铵化合物和咪唑。

两性疏化助剂的例子是甜菜碱、甘氨酸酯、丙酸盐和咪唑。

非离子疏化助剂的例子是烷氧基化物、烷醇酰胺、酯、氧化胺、烷基聚苷、烷基硫化物和烷基二硫化物。合适的还有：烯化氧与可烷基化化合物的反应产物，例如像脂肪醇、脂肪胺、脂肪酸、酚、烷基
10 酚、芳基烷基酚，如苯乙烯-酚缩合物、羧酰胺 (carboxamides) 和树脂酸。

特别优选地是，疏化助剂中 1-100%，特别优选地 60-95% 氢原子被氟原子取代。可提到的例子是全氟化烷基硫酸酯、全氟化烷基磺酸酯、全氟化烷基硫化物、全氟化烷基二硫化物、全氟化烷基膦酸酯、
15 全氟化烷基次磷酸酯和全氟化羧酸。

作为疏水涂层的聚合物疏化助剂或用于表面的聚合物疏水材料，优选地使用摩尔质量 $M_n > 500-1\,000\,000$ ，优选地 1000-500 000，特别优选地 1500-20 000 的化合物。聚合疏化助剂可以是非离子、阴
20 离子、阳离子或两性的化合物。此外，这些聚合物疏化助剂可是均聚物、共聚物、接枝聚合物和接枝共聚物和无规嵌段聚合物。

特别优选的聚合物疏化助剂是 AB、BAB 和 ABC 型嵌段聚合物。在 AB 或 BAB 嵌段聚合物中，A 嵌段是亲水均聚物或共聚物，而 B 嵌段是疏水均聚物或共聚物或其盐。

特别优选的还有阴离子聚合物疏化助剂，特别地是芳族磺酸与甲
25 醛和烷基萘磺酸的缩合产物，或者是甲醛、萘磺酸和/或苯磺酸的缩合产物，任选取代的酚与甲醛和亚硫酸氢钠的缩合产物。

萘酚与链烷醇反应，添加烯化氧与端羟基团至少部分地转换成磺基或马来酸和邻苯二甲酸或琥珀酸单酯所得到的缩合产物也是优选的。

30 在其他优选的实施方案中，疏化助剂选自磺基琥珀酸酯和烷基苯磺酸酯的化合物。优选的还有硫酸化、烷氧基化的脂肪酸或其盐。具体地，烷氧基化脂肪酸醇表示饱和或不饱和的具有 5-120、6-60，特

别优选地 7-30 个环氧乙烷单元的 C_6-C_{22} -脂肪酸醇，特别地是十八烷醇。硫酸化烷氧基化脂肪酸醇优选地呈盐的形式，特别地是碱金属盐或胺盐，优选地二乙胺盐。

5 本发明还提供了一种通过模塑制备具有超疏性质的表面的方法，其特征在于具有与超疏表面相适合的表面外形的负外形模具，用塑料和疏水添加剂，特别地疏油添加剂的混合物模塑成形，在固化时，在模具的表面和塑料模塑之间作为薄膜分离出。

本发明还提供一种通过模塑制备具有超疏性质的表面的方法，其特征在于具有与超疏表面相适合的表面结构的阳模表面，用塑料，特别地热固性聚合物或热塑性聚合物模塑，得到具有阳模表面的阴模的模塑表面任选地带有附着促进剂层，然后带有疏水涂层，或者特别是疏油涂层。

15 在一个优选的实施方案中，模具充满聚合物，然后聚合物模塑物涂以疏水涂层，特别地涂疏油涂层。模塑使用的塑料是热固性聚合物或热塑性聚合物。

在另一优选的实施方案中，所述聚合物是疏水聚合物，优选地聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸全氟十八烷基酯)，任选地省去额外涂布疏水材料或疏油材料。

20 在另一优选的实施方案中，带有阴模的模塑表面涂有超疏疏化助剂，特别是阴离子、阳离子、两性或非离子界面活性化合物，或者使表面疏化的这样的疏化助剂用作与聚合物相容的添加剂。

在本发明的含义内，模具是能装满聚合物或聚合物混合物的任何所希望的模具。该模具表面的表面外形是与任何所要求的超疏表面相反的，它提供超疏表面必要的结构。

25 但是，超疏表面的表面外形优选地相应于酸洗的、阳极氧化的、密封的(即用热水或水蒸汽处理过)铝表面，通过参考文件的德国专利申请 19860138.7 中公开的方法得到这一表面，在这个方法中，表面不必具有疏水涂层。在这里，铝载体的表面任选地涂有附着力促进剂层，该铝载体特别经过酸性电化学酸洗、阳极氧化，和在温度 50-100
30 $^{\circ}\text{C}$ 热水或水蒸汽中处理。

因此，在另一优选的实施方案中，使用的模具是酸洗的、阳极处理的表面的表面结构的阴模或阳模，它基本上由铝或铝合金组成，并

且用 50-100℃热水处理。

在另一优选的实施方案中，使用的模具是微结构、阳极处理、煅烧表面的表面结构的阴模或阳模，它基本上由铝或铝合金组成。

取决于使用的材料，可以使用液化的或溶解的热塑性聚合物，或者使用还未固化的聚合物，通过浇注或注入的方式模塑出该表面。聚合物技术领域的技术人员知道并熟悉合适的技术。

本发明的方法基于令人惊奇的发现，这一发现就是一种其外形具有超疏表面必要的表面，它可以直接地或由得到的负结构模塑，再得到超疏表面。这一方法使得难以实现的如现有技术所说的超疏表面外形的负外形成为多余的。

使用本发明方法，制备在其表面上液滴接触角 $> 155^\circ$ 的超疏表面是可能的。因此，本发明还提供了由本发明方法制得的超疏表面。

在两个模塑方法中都适合使用的聚合物是热固性聚合物和热塑性聚合物。

特别地，热固性聚合物选自二烯丙基邻苯二酸酯树脂、环氧树脂、脲-甲醛树脂、蜜胺-甲醛树脂、蜜胺-酚-甲醛树脂、酚-甲醛树脂、聚酰亚胺、硅氧烷橡胶和不饱和聚酯树脂。

热塑性聚合物特别地选自：热塑性聚烯烃，例如聚丙烯或聚乙烯、聚碳酸酯、聚酯碳酸盐、聚酯（例如 PBT 或 PET）、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、SAN 树脂、含有橡胶的苯乙烯接枝共聚物，例如 ABS 聚合物、聚酰胺、聚氨酯、聚亚苯基硫醚、聚氯乙烯或所述聚合物的任何可能的混合物。

根据本发明，模具中装满混合物，该混合物由如 PC 或 PMMA 之类的聚合物和疏水添加剂和/或疏油添加剂构成，在固化时，该混合物作为薄膜沉积在负结构模具表面与形成的聚合物模塑物之间。

具有任何所需摩尔质量的界面活性化合物可被看作是添加剂。这些化合物优选地是阳离子、阴离子、两性或非离子界面活性化合物，例如在由 Gordon L. 编辑的目录“欧洲表面活性剂，在欧洲可得到的表面活性剂字典”，Hollis, Royal Society of Chemistry, 剑桥，1995，所列的化合物。

阴离子添加剂的例子是：烷基硫酸酯、醚硫酸盐、醚羧酸酯、磷

酸酯、磺基丁二酸盐、磺基丁二酸酯酰胺、石蜡磺酸盐、烯烃磺酸酯、肌氨酸盐、异硫代硫酸盐、牛磺酸盐和基于 lignin 的化合物。

阳离子添加剂的例子是烷基季铵化合物和咪唑。

两性添加剂的例子是甜菜碱、甘氨酸酯、丙酸盐和咪唑。

- 5 非离子添加剂的例子是烷氧基化物、烷醇酰胺、酯、氧化胺、烷基聚苷、烷基硫化物和烷基二硫化物。合适的还有：烯化氧与可烷基化化合物的反应产物，例如脂肪醇、脂肪胺、脂肪酸、酚、烷基酚、芳基烷基酚，如苯乙烯-酚缩合物、羧酰胺和树脂酸。

- 10 特别优选地是，添加剂中 1-100%，特别优选地 60-95%氢原子被氟原子取代。可以提到的例子是全氟化烷基硫酸酯、全氟化烷基磺酸酯、全氟化烷基硫化物、全氟化烷基二硫化物、全氟化烷基膦酸酯、全氟化烷基次膦酸酯和全氟化羧酸。

- 15 作为疏水涂层的聚合物添加剂或该表面的聚合物疏水材料，优选地使用摩尔质量 $M_n > 500-1\,000\,000$ ，优选地 $1000-500\,000$ ，特别优选地 $1500-20\,000$ 的化合物。这些聚合物添加剂可以是非离子、阴离子、阳离子或两性化合物。此外，这些聚合物添加剂能够是均聚物和共聚物、接枝聚合物和接枝共聚物和无规嵌段聚合物。

- 20 特别优选的聚合物添加剂是 AB、BAB 和 ABC 类型的嵌段聚合物。在 AB 或 BAB 嵌段聚合物中，A 嵌段是亲水均聚物或共聚物，B 嵌段是疏水均聚物或共聚物或其盐。

特别优选的还有阴离子聚合物添加剂，具体地芳族磺酸与甲醛和烷基萘磺酸的缩合产物，或者是甲醛、萘磺酸和/或苯磺酸的缩合产物、任选取代的酚与甲醛和亚硫酸氢钠的缩合产物。

- 25 萘酚与链烷醇反应，添加烯化氧和端羟基至少部分地转化成磺基或马来酸和邻苯二甲酸和琥珀酸的单酯得到的缩合产物也是优选的。

- 30 在另一个优选的实施方案中，添加剂是选自于磺基琥珀酸酯和烷基苯磺酸酯的化合物。优选地还有硫酸化、烷氧基化的脂肪酸或其盐。具体地，烷氧基化脂肪酸醇表示饱和或不饱和的具有 5-120、6-60，特别优选地 7-30 个环氧乙烷单元的 C_6-C_{22} -脂肪酸醇，特别地十八烷醇。硫酸化烷氧基化脂肪酸醇优选地呈盐的形式，特别地是碱金属盐或胺盐，优选地二乙胺盐。

该方法表明模塑不再必须有疏水涂层或疏油涂层,这意味着可能节省了一个处理步骤。

本发明超疏表面的优点特别是它们能自清洁,当表面一次次地暴露于雨水或流水时,它们能自清洁。由于表面的超疏性,水滴滑离表面,在表面上粘附得不牢并位于滑离的水滴表面上的灰尘微粒因此从超疏表面上除去。这种自清洁不仅用水,用油也起作用。

本发明还提供了具有本发明的超疏表面的材料或结构材料。

本发明表面具有大量工业应用的可能性。因此,本发明还提供了本发明超疏表面的以下用途:

10 为了降低船体的磨擦阻力,可以用超疏表面涂布船体。

超疏表面的另一个应用是处理水不应该粘附的表面,以便避免表面结冰。这里可提及的例子是热交换表面,例如电冰箱,或飞行器表面。

本发明的表面还适用于修理房子外表面、屋顶、纪念牌,以便使它们能自清洁。

15 本发明还提出本发明超疏表面用于车辆车身、飞行器机体或船身的减少磨擦内衬。

本发明还提出超疏表面用于建筑物结构、屋顶、窗户、陶瓷建筑材料(例如用于卫生设备、家庭用具)的自清洁涂层或镶板。

20 本发明还提出超疏表面用作金属物品的防锈涂层。本发明还提出本发明的超疏表面在透明基材的情况下用作透明片,或用作透明片的外涂层,特别是玻璃或塑料片,尤其用于太阳能电池、车辆或温室。

本发明还提供了超疏表面用作处理液体的容器涂层,例如为了测量这些液体,或为了导入液体。这些容器例如可以是套管、软管或储存容器。

25 本发明还提供了基于 $AlMg_3$ 合金的、具有超疏性质的表面的制备方法,其特征在于该表面被清洁、酸洗、阳极氧化、在沸水中钝化,任选地涂有贵金属作为附着促进剂,特别地涂层厚度 10-100 毫微米金,尤其采用喷雾法涂布,以及涂布疏水材料,特别是涂布阴离子、阳离子、两性或非离子、界面活性化合物作为疏化助剂。

30 对于描述超疏表面,代替使用在积分限 $\log(f_1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f_2/\mu m^{-1})=3$ 内积分函数 S

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

该值大于 0.5, 而使用在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ 至 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ 积分函数 F 也是可能的:

5

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

在 F 正值范围内, 为了得到具有超疏性质的表面, 该积分值必须大于 5. 在参考文献德国专利申请 19860136.0 中已经使用了函数 F 进行描述。但是, 使用函数 S 描述 (1) 具有积分 $S(\log f)$ 值非常清楚的优点。这是因为该函数与在对数频率标度上以间隔 $-3 \leq \log(f/\mu\text{m}^{-1}) \leq 3$ 平均的全部傅立叶分量 $\langle a(f) \cdot f \rangle$ 的归一化振幅成比例。因此, 简单地说, 制备超疏表面成立的条件是: 在对数频率标度上测定的全部傅立叶分量 $\langle a(f) \cdot f \rangle$ 的归一化平均值应该大于 $0.5/6 = 0.08$ 。因此, 对于“平均”频率, 傅立叶振幅因此应该是结构长度的至少约 8%。

15

为了显示两种描述 (1) 和 (2) 的可比性, 如专利申请 DE 19860136.0 中的一样, 在图 10 和 11 结尾中给出了实施例 1-6, 此外还借助了函数 F。

下面参照附图, 在实施例中说明了本发明。

20

图 1 显示了实施例 1-6 的本发明超疏表面 PSD(f) 曲线

图 2 显示了实施例 7-9 的本发明超疏表面 PSD(f) 曲线

图 3 显示了实施例 10-11 的本发明超疏表面 PSD(f) 曲线

图 4 显示了实施例 12-13 的本发明超疏表面 PSD(f) 曲线

图 5 显示了实施例 1-6 的本发明表面的傅立叶分量的由频率决定的振幅 $a(f)$

25

图 6 显示了实施例 7-9 的本发明表面的傅立叶分量的由频率决定的振幅 $a(f)$

图 7 显示了实施例 10-11 的本发明表面的傅立叶分量的由频率决定的振幅 $a(f)$

图 8 显示了实施例 12-13 的本发明表面的傅立叶分量的由频率决定的振幅 $a(f)$

30

图 9 显示了在不同的实施例表面 1-13, 水接触角与 $S \log = a(f) \cdot f$

在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 至 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 计算积分的函数关系。

图 10 在式 $F(\log f)$ 中以 $\log\text{-}\log$ 表示的实施例 1-6 的本发明表面的傅立叶分量的由频率决定的振幅 $a(f)$ ，(根据德国申请 DE 19860136.0 说明)

5 图 11 显示了在不同的实施例表面 1-6，水接触角与 $F(\log f)$ 在极限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 至 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 内 F 正值范围计算积分的函数关系(根据德国申请 DE 19860136.0 的说明)。

实施例

10 关于实施例的一般基本注释

1、表面外形的测定

为了确定表面外形，采用扫描隧道显微镜、扫描原子力显微镜、用白光干涉法和角-分辨光散射分析表面。

对于扫描隧道显微镜来说，使用 Nanoscope III, Digital
15 Instruments (数字仪器)，圣巴巴拉，加利福尼亚，并在稳定流动状态下操作该设备。在室温空气中，用机械引导的铂-铱尖进行测量。使用的扫描区域 L^2 相继地是区域 $500 \times 500\text{nm}^2$ 、 $200 \times 200\text{nm}^2$ 和 $50 \times 50\text{nm}^2$ ，这里在每种情况下，步距 $\Delta L=N/L$ ， $N^2=512 \times 512$ 数据点。

根据来自由 C. Ruppe 和 A. Duparré 出版的“薄的固体薄膜”，
20 288, (1996)，第 9 页中方程式 1 和 2，将高度纵剖面数据转换成平均功率谱密度 PSD。

使用美国，圣巴巴拉，Digital Instruments 公司的 DIMENSION 3000 扫描原子力显微镜，以接触方式进行扫描原子力显微镜分析。在室温空气中进行这种测量。Si 尖半径约 10 毫微米。扫描区域 L^2 相继
25 地是区域 $1 \times 1\mu\text{m}^2$ 、 $10 \times 10\mu\text{m}^2$ 和 $50 \times 50\mu\text{m}^2$ ，这里在每种情况下步距 $\Delta L=N/L$ ， $N^2=512 \times 512$ 数据点。

对于白光干涉仪来说，使用 Leica, Wetzlar 公司的 LEICA DMR 显微镜。测量区域是 $140 \times 140\mu\text{m}^2$ 、 $280 \times 280\mu\text{m}^2$ 、 $1120 \times 1120\mu\text{m}^2$ 和 $2800 \times 2800\mu\text{m}^2$ ，每种情况中， 512×512 数据点。

30 然后，用上述测量方法得到的 $\text{PSD}(\Delta f)$ 曲线组合起来，得到单一的 $\text{PSD}(f)$ 曲线，并根据图 1-4，绘成 $\log\text{-}\log$ 图，在图中，以 nm^4 表示的功率谱密度 PSD 和以 μm^{-1} 表示的空间频率 f 变成无量纲的。

2、与频率相关的振幅 $a(f)$ 的计算:

根据以下公式, 由 $PSD(f)$ 曲线确定由与频率相关的振幅 $a(f)$ 。

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

在任何情况下, 这里使用的决定积分区间宽度的常数 D 的值 $D=1.5$, 在该积分区间宽度内, 函数 $PSD(f)$ 被看作常数。

- 5 该公式在原则上相应于与空间频率相关的振幅计算, 其计算也在 J. C. Stover 的“光散射”(Optical Scattering)第二版, SPIE Press, 贝灵汉, 华盛顿, 美国 1995 的第 103 页上的公式(4.19)和 34 页上的表 2.1 和 37 页上的表 2.2 中进行了描述。

实施例 1

- 10 面积 35×35 平方毫米、厚度 0.5 毫米的卷动磨光 AlMg3 薄片用蒸馏氯仿脱脂, 然后在 50°C 在 NaOH(5 克/升)水溶液中放置 20 秒。

然后该薄片在 H_3PO_4 (100 克/升)中预酸洗 20 秒, 在蒸馏水中漂洗 30 秒, 再在 35°C 和在交流电压 35 伏、120 毫安/平方厘米的条件下, 在 $\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3$ (每种情况为 4 克/升)混合物中电化学酸洗该薄片。

- 15 在用蒸馏水漂洗该薄片 30 秒、在 NaOH(5 克/升)水溶液中用碱漂洗 30 秒后, 再在蒸馏水中漂洗 30 秒, 然后在 25°C 、直流电压 50 伏的 30 毫安/平方厘米条件下, 在 H_2SO_4 (200 克/升)中阳极氧化 90 秒。

- 然后, 薄片在蒸馏水中漂洗 30 秒, 然后在 40°C 在 NaHCO_3 (20 克/升)中漂洗 60 秒, 然后在蒸馏水中漂洗 30 秒, 在 80°C 干燥箱中干燥 20 1 小时。

以这种方法处理的薄片采用喷雾法涂布约 50 毫微米厚的金层。然后, 该样品在密封的容器中, 在室温下, 在 n -癸硫醇乙醇溶液(1 克/升)中浸渍涂布 24 小时, 然后用乙醇漂洗并干燥。

- 25 该表面具有水的静态接触角为 167° 。如果表面倾斜 $< 10^\circ$, 容量 10 微升的水滴会滑离。

如在“1、表面外形的测定”中所描述的方法, 分析这种表面的表面外形, 得到的测量数据以曲线 1 绘制于图 1。

在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 至 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 计算的归一化傅立叶

振幅 $S(\log f)$ 的积分是 0.81.

实施例 2

在本实施例中, 准确如实施例 1 所述的方法处理和涂布 AlMg_3 薄片, 尽管额外地在涂布金之前, 在 1M NaOH 中蚀刻该薄片 20 秒, 然后
5 在蒸馏水中, 再在乙醇中漂洗 30 秒, 然后在 80℃ 干燥箱中干燥该薄片 1 小时.

该表面具有水的静态接触角 161° . 如果表面倾斜 $< 10^\circ$, 容量 10 微升的水滴会滑离.

如“1、表面外形的测定”所描述的方法, 分析这种表面的表面
10 外形, 得到的测量数据以曲线 2 绘制于图 1.

在积分限 $\log(f1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 计算的归一化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 的积分是 0.58.

对比实施例 3

在本实施例中, 准确如实施例 2 所描述的方法处理和涂布 AlMg_3
15 薄片, 尽管该薄片在 1M NaOH 中蚀刻 120 秒.

该表面具有水的静态接触角 150° . 如果表面倾斜 $< 10^\circ$, 体积 10 微升水滴不会滑离.

如“1、表面外形的测定”所描述的方法, 分析这种表面的表面
外形, 得到的测量数据以曲线 1 绘制于图 3.

在积分限 $\log(f1/\mu\text{m}^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu\text{m}^{-1})=3$ 计算的归一化傅
20 立叶振幅 $S(\log f)$ 的积分是 0.46.

对比实施例 4

在本实施例中, 35×35 平方毫米、厚度 1 毫米的聚碳酸酯基材, 通过喷雾法涂布 200 毫微米厚度的铝层. 然后该样品在 100℃ 蒸馏水
25 中处理 30 分钟, 再在室温下在蒸馏水中漂洗 30 秒, 然后在 80℃ 干燥箱中干燥 1 小时.

这种方法处理的样品喷雾涂布约 50 毫微米厚度的金层. 最后, 该样品在密封的容器中, 在室温下, 在 n-癸硫醇的乙醇溶液(1 克/升)中浸渍涂布 24 小时, 然后用乙醇漂洗并干燥.

30 该表面具有水的静态接触角 135° . 如果表面倾斜 $< 10^\circ$, 体积 10 微升水滴不会滑离.

如“1、表面外形的测定”所描述的方法, 分析这种表面的表面

外形,得到的测量数据以曲线4绘制于图1.

在积分限 $\log(f1/\mu m-1)=-3$ 至 $\log(f2/\mu m-1)=3$ 计算的归一化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是0.28.

对比实施例5

- 5 在本实施例中,面积 35×35 平方毫米、厚度0.5毫米的卷动磨光AlMg3薄片用蒸馏氯仿脱脂.在蒸馏水中漂洗30秒后,在 20°C 和10毫安/平方厘米、直流电压35伏的条件下,在 H_2SO_4 (200克/升)中阳极氧化600秒.薄片然后在蒸馏水中漂洗,并在 80°C 干燥箱中干燥1小时.

- 10 这种方法处理的薄片喷雾涂布约50毫微米厚度的金层.然后在密封的容器中,在室温下,在n-癸硫醇的乙醇溶液(1克/升)中,浸渍涂布样品24小时,然后用乙醇漂洗并干燥.

该表面具有水的静态接触角 122° .如果表面倾斜 $<10^{\circ}$,体积10微升水滴不会滑离.

- 15 如“1、表面外形的测定”所描述的方法,分析这种表面的表面外形,得到的测量数据以曲线5绘制于图1.

在积分限 $\log(f1/\mu m-1)=-3$ 至 $\log(f2/\mu m-1)=3$ 计算的标准化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是0.14.

对比实施例6

- 20 采用蒸汽淀积,使未处理的抛光单晶Si晶片涂以200毫微米金,然后在密封的容器中,在室温下,在n-癸硫醇的乙醇溶液(1克/升)中,浸渍涂布样品24小时,然后用乙醇漂洗并干燥.

该表面具有水的静态接触角 115° .如果表面倾斜 $<10^{\circ}$,体积10微升水滴不会滑离.

- 25 如“1、表面外形的测定”所描述的方法,分析这种表面的表面外形,得到的测量数据以曲线6绘制于图1.

在积分限 $\log(f1/\mu m-1)=-3$ 至 $\log(f2/\mu m-1)=3$ 计算的标准化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是0.04.

对比实施例7

- 30 在本实施例中,厚度1毫米的 35×35 平方毫米聚碳酸酯基料喷雾涂布100毫微米厚的铝层.然后在 100°C 蒸馏水中处理3分钟,再在室温蒸馏水中漂洗30秒,在 80°C 干燥箱中干燥1小时.

对这种方法处理的样品喷雾涂布约 100 毫微米厚度的金层。最后，在密封的容器中，在室温下，在 n-癸硫醇的乙醇溶液(1 克/升)中，浸渍涂布样品 24 小时，然后用乙醇漂洗并干燥。

该表面具有水的静态接触角 147° 。如果表面倾斜 $< 10^\circ$ ，体积
5 10 微升水滴不会滑离。

如“1、表面外形的测定”所描述的方法，分析这种表面的表面外形，得到的测量数据以曲线 1 绘制于图 2。

在积分限 $\log(f1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu m^{-1})=3$ 计算的标准化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是 0.39。

10 实施例 8

在本实施例中，准确如实施例 7 所述的方法制备样品。但是，与实施例 7 相比，使用的金层厚度是 50 毫微米。

该表面具有水的静态接触角 154° 。如果表面倾斜 $< 10^\circ$ ，容量
15 10 微升的水滴滑离。

如“1、表面外形的测定”所描述的方法，分析这种表面的表面外形，得到的测量数据以曲线 2 绘制于图 2。

在积分限 $\log(f1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu m^{-1})=3$ 计算的归一化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是 0.53。

对比实施例 9

20 在本实施例中，面积 35×35 平方毫米、厚度 0.5 毫米的卷动磨光 AlMg3 薄片用蒸馏氯仿脱脂。然后样品在 100°C 蒸馏水中处理 20 秒。该薄片再用乙醇漂洗，并在 80°C 干燥箱中干燥 1 小时。

对这种方法处理的薄片喷雾涂布约 50 毫微米厚度的金层。然后在密封的容器中，在室温下，在 n-癸硫醇的乙醇溶液(1 克/升)中，
25 浸渍涂布样品 24 小时，然后用乙醇漂洗并干燥。

该表面具有水的静态接触角 130° 。如果表面倾斜 $< 10^\circ$ ，体积
10 微升水滴不会滑离。

如“1、表面外形的测定”所描述的方法，分析这种表面的表面外形，得到的测量数据以曲线 3 绘制于图 2。

30 在积分限 $\log(f1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu m^{-1})=3$ 计算的归一化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是 0.15。

对比实施例 10

在本实施例中，在基材温度 520K 的条件下，采用电子束蒸发方法，以基材-HLHL(H=LaF₃, L=MgF₂)层顺序涂布抛光的单晶 Si(100) 晶片。使用的各层厚度是，H 厚度为 100 毫微米，L 厚度为 116 毫微米。采用由 S. Jakobs、A. Duparré 和 H. Truckenbrodt 公开的“应用光学”(Applied Optics)37, 1180(1998)的方法制备样品。

对这种方法处理的样品喷雾涂布约 50 毫微米厚度金层。最后，在密封的容器中，在室温下，在 n-癸硫醇的乙醇溶液(1 克/升)中，浸渍涂布样品 24 小时，然后用乙醇漂洗并干燥。

该表面具有水的静态接触角 120°。如果表面倾斜 < 10°，体积 10 微升水滴不会滑离。

如“1、表面外形的测定”所描述的方法，分析这种表面的表面外形，得到的测量数据以曲线 1 绘制于图 3。

在积分限 $\log(f1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu m^{-1})=3$ 计算的归一化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是 0.10。

15 对比实施例 11

在本实施例中，如实施例 10 所描述的方法制备样品。但是，代替层基材-(HL)²，这里的层顺序是基材-(HL)⁸。

该表面具有水的静态接触角 130°。如果表面倾斜 < 10°，体积 10 微升水滴不会滑离。

20 如“1、表面外形的测定”所描述的方法，分析这种表面的表面外形，得到的测量数据以曲线 2 绘制于图 3。

在积分限 $\log(f1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu m^{-1})=3$ 计算的归一化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是 0.23。

实施例 12

25 在本实施例中，如德国专利申请文件 19935326.3 所描述的相同方法制备样品。如 DE 196 03 241 所描述的方法制备环-{SiO(CH₃)[(CH₂)₂Si(OH)(CH₃)₂]}₄(下面记为 D4-硅醇)。

4.1 克 AEROSIL®R812 (Degussa) 分散于 28.5 克 1-甲氧基-2-丙醇、5.0 克 D4-硅醇和 6.5 克四乙氧基硅烷中。向其加入 1.1 克 0.1N 对-甲苯磺酸，该混合物在室温(23℃)下搅拌 1 小时。然后用拉膜架将得到的涂层溶液涂布到玻璃上，湿的薄膜厚度 120 微米。在挥发成分在室温下蒸发掉之后，在对流干燥箱中，在 130℃ 将涂层固化 1 小

时。

对这种方法处理的样品喷雾涂布约 50 毫微米厚度金层。最后，在密封的容器中，在室温下，在 n-癸硫醇的乙醇溶液 (1 克/升) 中，浸渍涂布样品 24 小时，然后用乙醇漂洗并干燥。

- 5 该表面具有水的静态接触角 165° 。如果表面倾斜 $<10^\circ$ ，容量 10 微升的水滴滑离。

如“1、表面外形的测定”所描述的方法，分析这种表面的表面外形，得到的测量数据以曲线 1 绘制于图 4。

- 10 在积分限 $\log(f1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu m^{-1})=3$ 计算的归一化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是 0.71。

实施例 13

在本实施例中，如实施例 12 所描述的方法制备样品，在这里，代替 1.1 克 p-甲苯磺酸，加入 2.3 克 HCl。

- 15 该表面具有水的静态接触角 157° 。如果表面倾斜 $<10^\circ$ ，容量 10 微升的水滴滑离。

如“1、表面外形的测定”所描述的方法，分析这种表面的表面外形，得到的测量数据以曲线 2 绘制于图 4。

在积分限 $\log(f1/\mu m^{-1})=-3$ 至 $\log(f2/\mu m^{-1})=3$ 计算的标准化傅立叶振幅 $S(\log f)$ 积分是 0.60。

- 20 实施例 14

阴模塑

在本实施例中，用聚合物溶液制备超疏表面的阴印模。使用的模具是实施例 1 得到的表面。

- 25 使用拉膜架，将约 20 微米厚的聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸全氟十八烷基酯) ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3)_n-$ 共 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COO C}_{18}\text{F}_{37})\text{CH}_3)_m-$ ，其中 n/m 比是 10；50% 浓度 (重量) 丁酮溶液) 倒在这个模具表面上，其中 30% 聚合物溶于二氯甲烷中。在室温干燥后，用解剖刀从薄膜切下 10 毫米宽的条，用透明胶带从上面增强，然后从模具上剥下。

- 30 与模具接触的底面喷雾涂布约 50 毫微米厚的金层。最后，在密封的容器中，在室温下，采用蒸汽淀积方法，以 n-癸硫醇蒸汽涂布样品 24 小时，然后用乙醇漂洗并干燥。

该表面具有水的静态接触角 165° 。如果表面倾斜 $< 10^\circ$ ，容量 10 微升的水滴滑离。

实施例 15

阳模:

- 5 在本实施例中，使用聚合物溶液制备超疏表面的阳印模。使用的模具是实施例 1 中得到的表面。

步骤 1: 制备超疏模具表面的阴印模

- 使用拉模架，将约 100 微米厚的二酚 A 聚碳酸酯 ($M_n = 10\ 000$)，用浓度 50% (重量) 二氯甲烷溶液倒入这个模具表面上，其中 30% 聚合物溶解在二氯甲烷中。在室温下干燥后，用解剖刀从薄膜切下 20 毫米宽的条，用透明胶带从上面增强，然后从模具上剥下。

- 薄膜的底面 (最初面向模具的面) 喷雾涂布约 50 毫微米厚的金层。然后，在密封的容器中，在室温下，用几滴 n -全氟辛硫醇在 α, α, α -三氟甲苯溶液 (1 克/升) 中的溶液，涂布样品金层 24 小时，然后

15 后用 α, α, α -三氟甲苯漂洗并干燥。

步骤 2: 用聚合物混合物模塑原始表面的阴印模，该混合物含有作为添加剂的疏油聚合物

- 使用铸塑模架，将含有约 10% (重量) 聚 (甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸全氟十八烷基酯) ($-\text{[CH}_2\text{-C(COOCH}_3\text{)CH}_3\text{]}_n\text{-共-[CH}_2\text{-C(COO C}_{18}\text{F}_{37}\text{)CH}_3\text{]}_m\text{-}$, $n/m = 10$) 的约 20 微米厚聚苯乙烯倒在这个模具表面上，在这里，30% 聚合物混合物溶于二氯甲烷中。在室温下缓慢干燥 (约 10 小时) 之后，用解剖刀从薄膜上切下 10 毫米宽的条，用透明胶带在上面增强，然后从模具上剥下。

- 与模具接触底喷雾涂布约 50 毫微米厚的金层。最后，在密封的容器中，在室温下，采用蒸汽淀积方法，用 n -癸硫醇蒸汽涂布样品 24 小时，然后用乙醇漂洗并干燥。

该表面具有水的静态接触角 164° 。如果表面倾斜 $< 10^\circ$ ，体积 10 微升的水滴滑离。

表 1 再一次汇集了本发明实施例和对比实施例的结果。

- 30 很清楚的是，只有在水滴在表面的接触角 $> 150^\circ$ 的超疏表面情况下，在积分限 $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ 至 $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ 计算的曲线 $a(f) \cdot f = S(\log f)$ 的积分才大于或等于 0.5。

这样一种超疏表面的阳印模或阴印模同样产生了接触角 $> 150^\circ$

表 1

	接触角	积分
实施例 1	167°	0.81
实施例 2	161°	0.58
对比实施例 3	150°	0.46
对比实施例 4	135°	0.28
对比实施例 5	122°	0.14
对比实施例 6	115°	0.04
对比实施例 7	147°	0.39
实施例 8	154°	0.53
对比实施例 9	130°	0.15
对比实施例 10	120°	0.10
对比实施例 11	130°	0.23
实施例 12	165°	0.71
实施例 13	157°	0.60
实施例 14	165°	未测定
实施例 15	164°	未测定

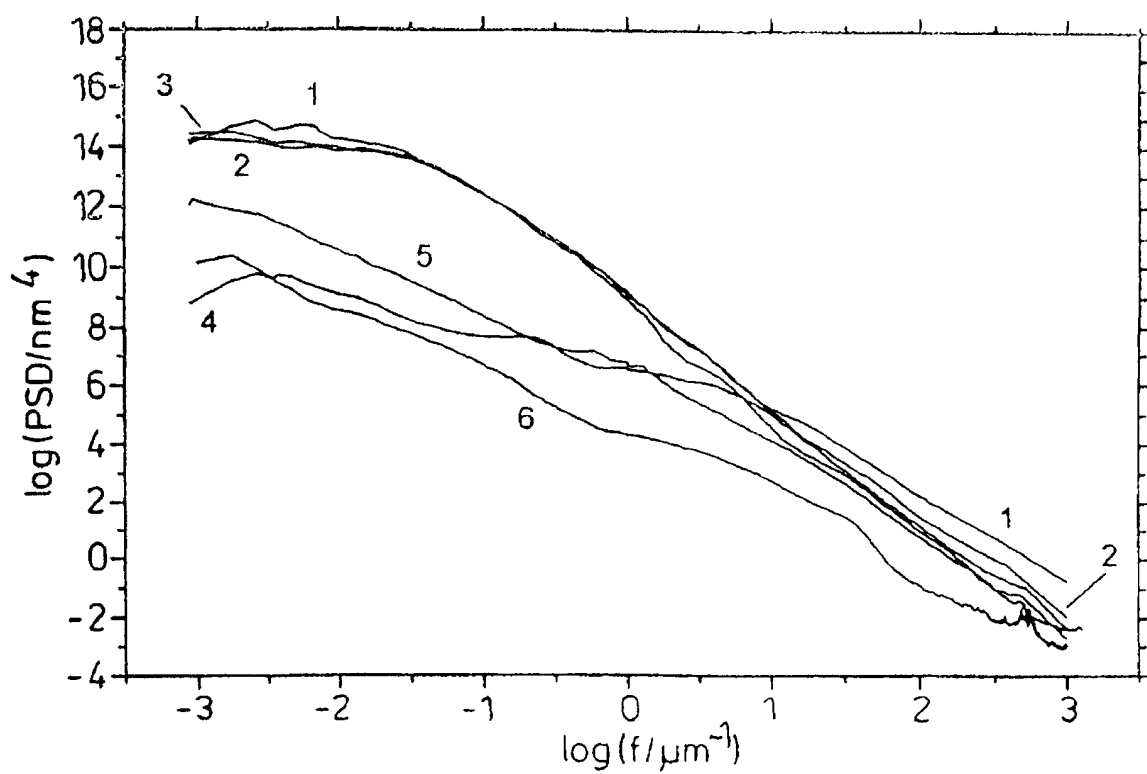


图 1

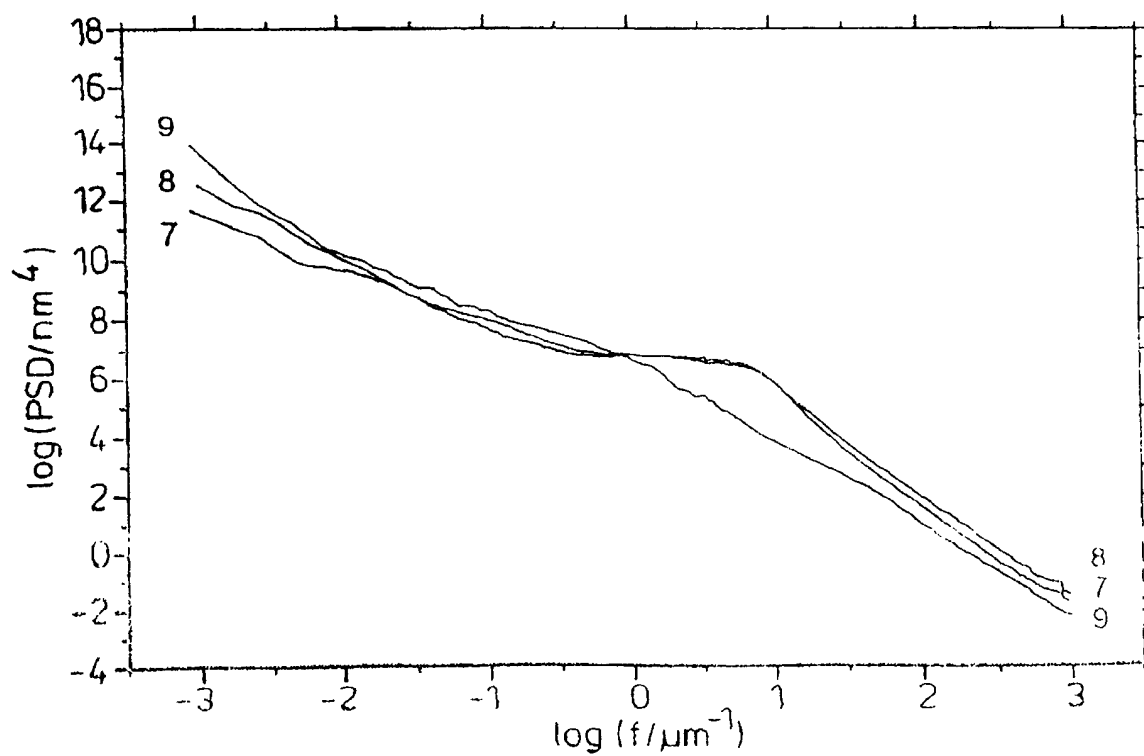


图 2

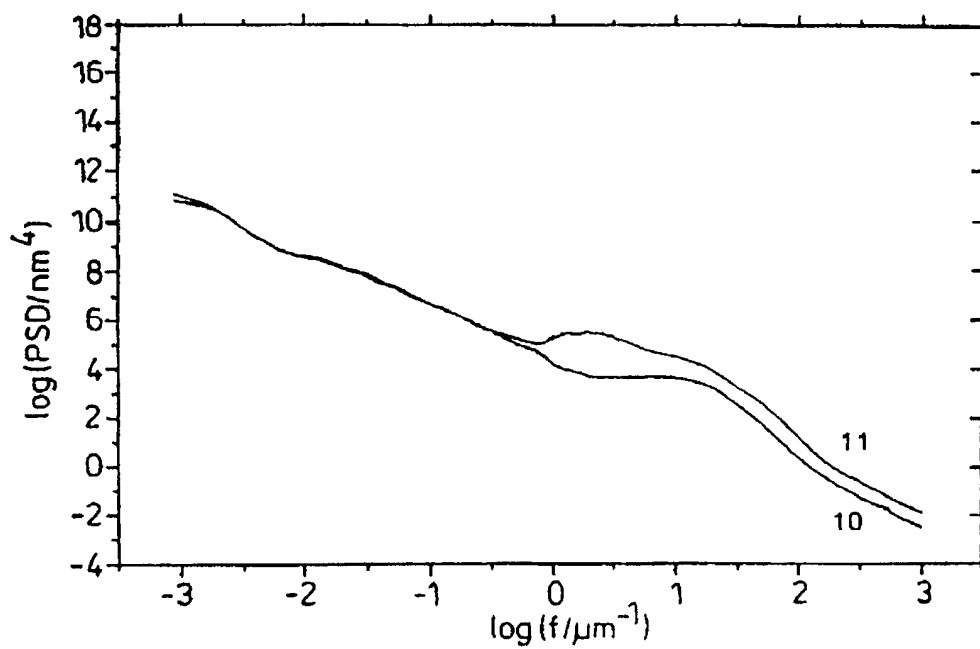


图 3

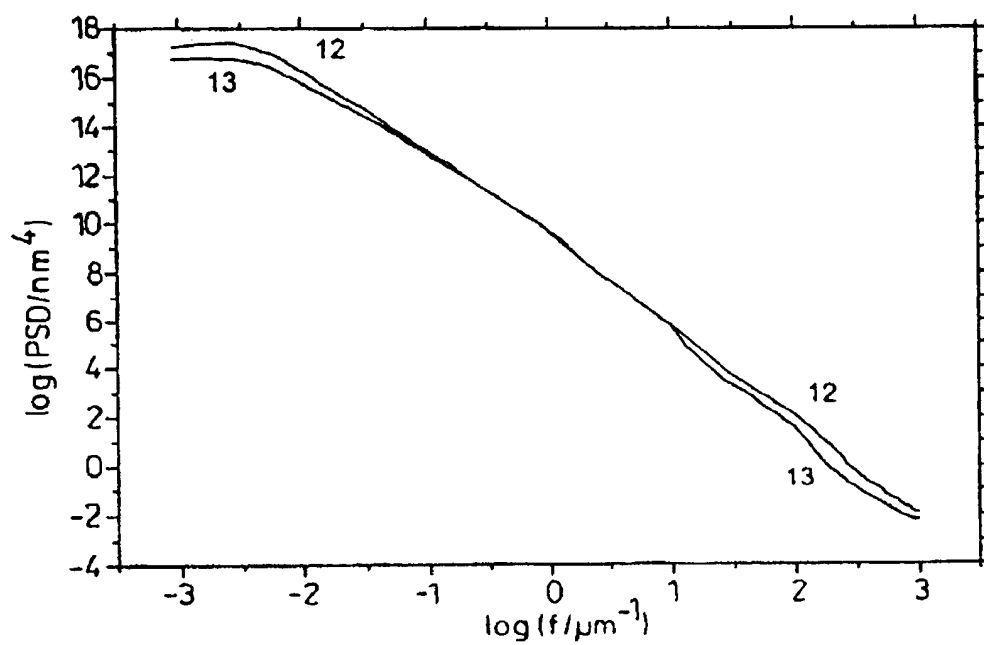


图 4

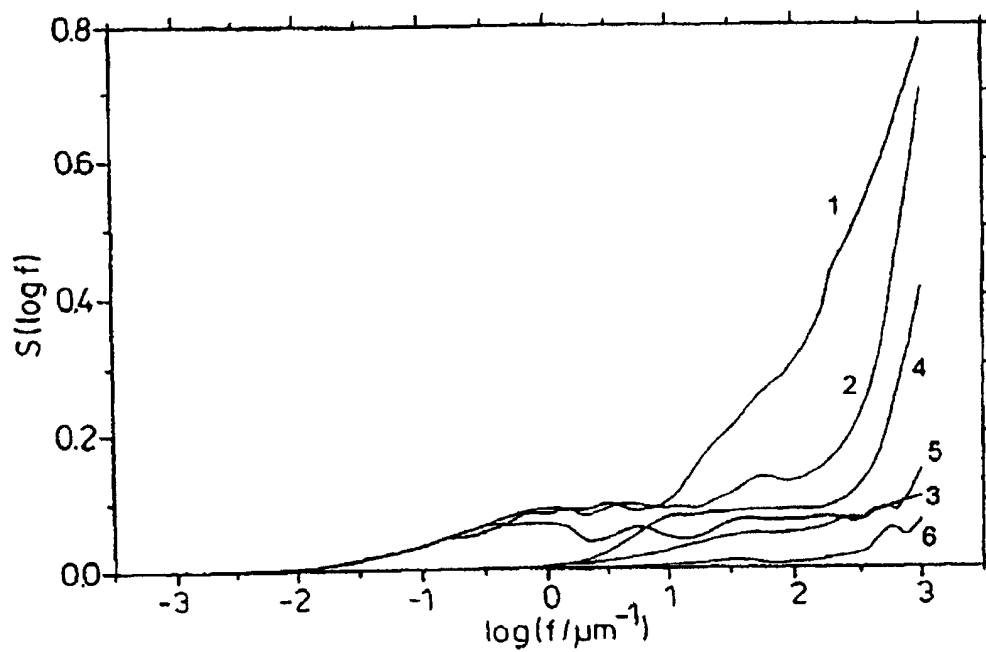


图 5

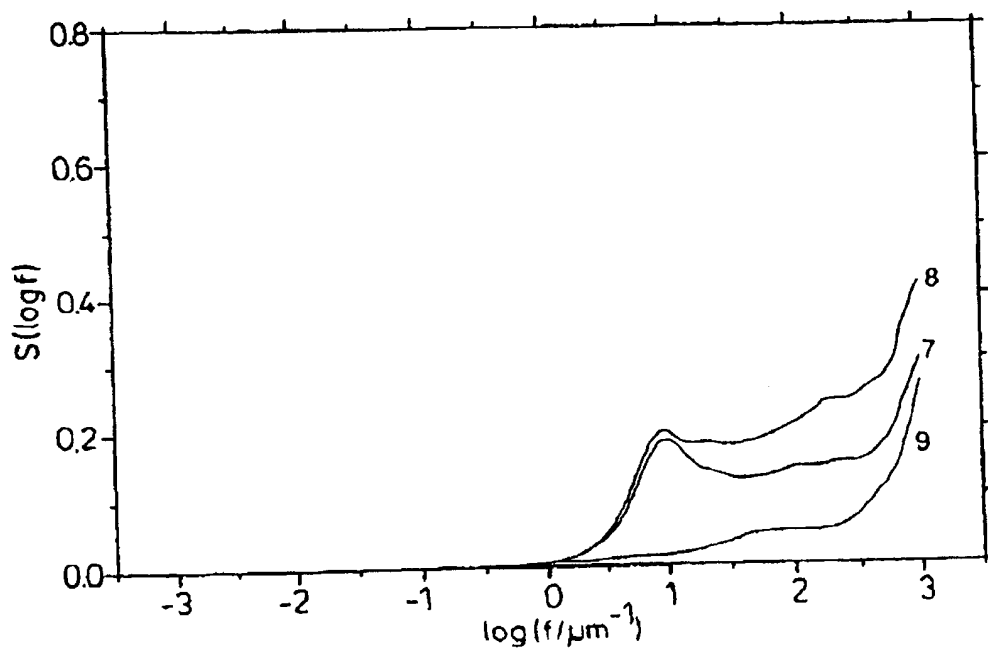


图 6

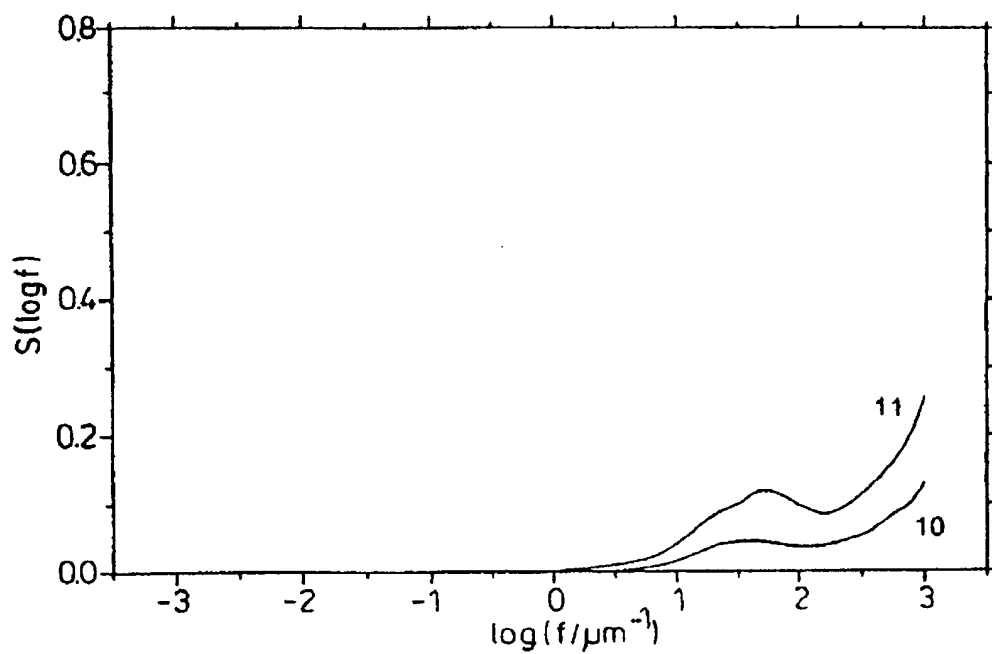


图 7

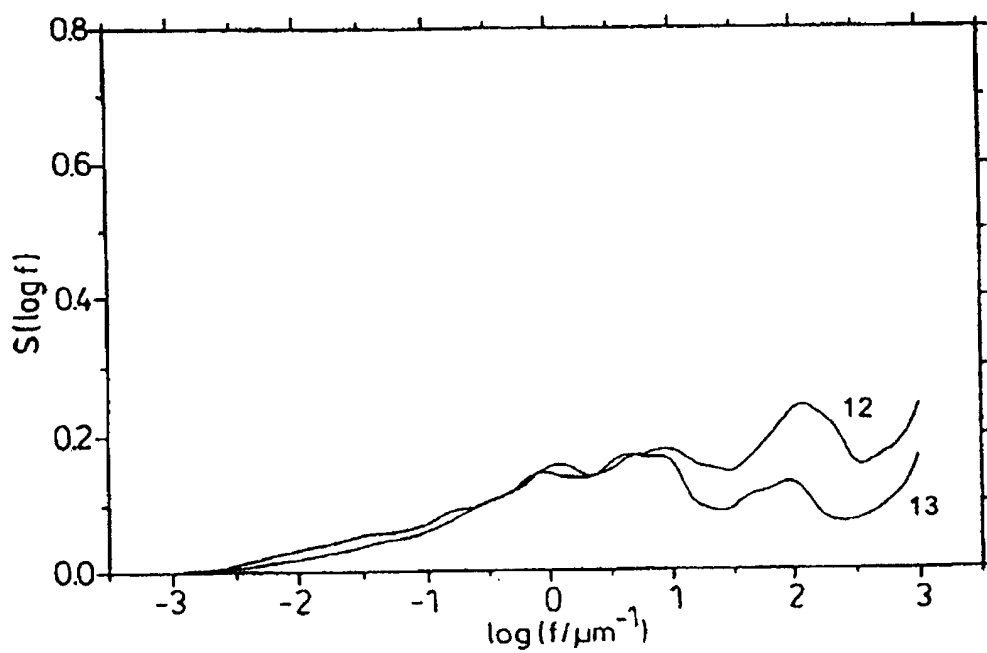


图 8

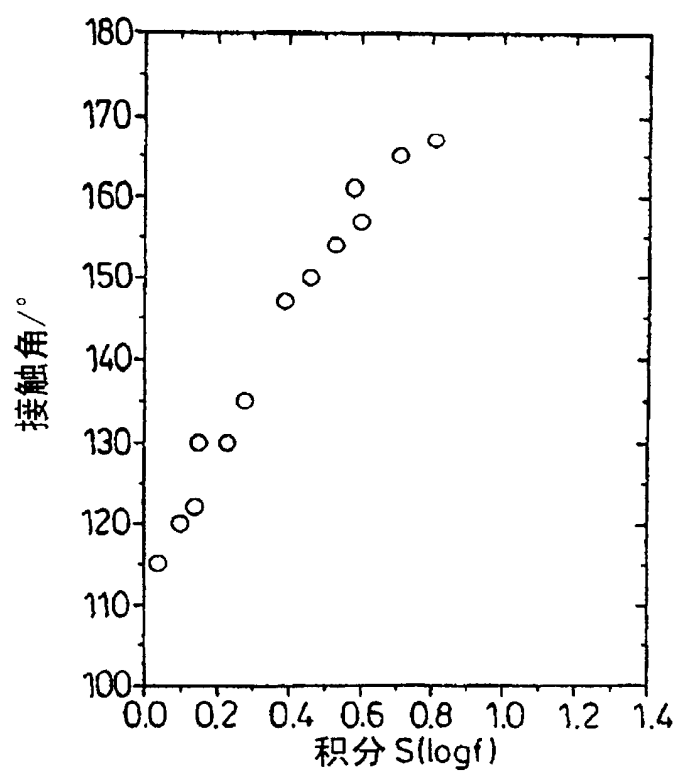


图 9

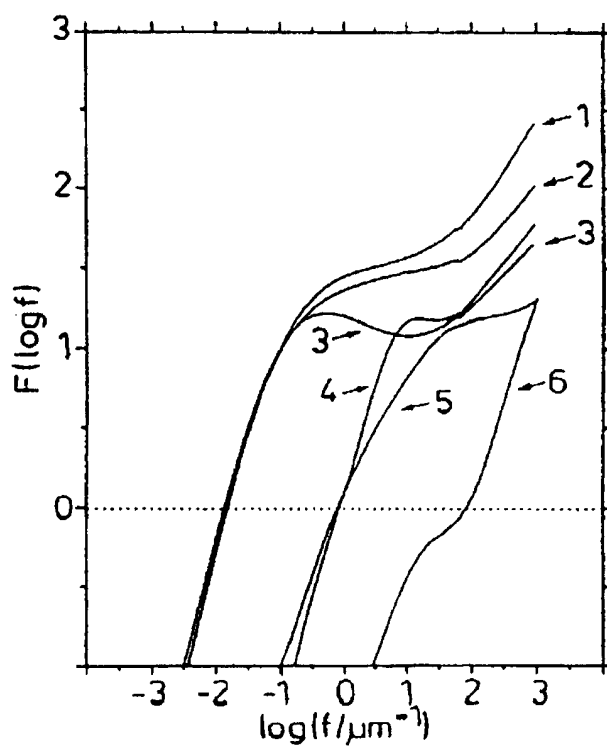


图 10

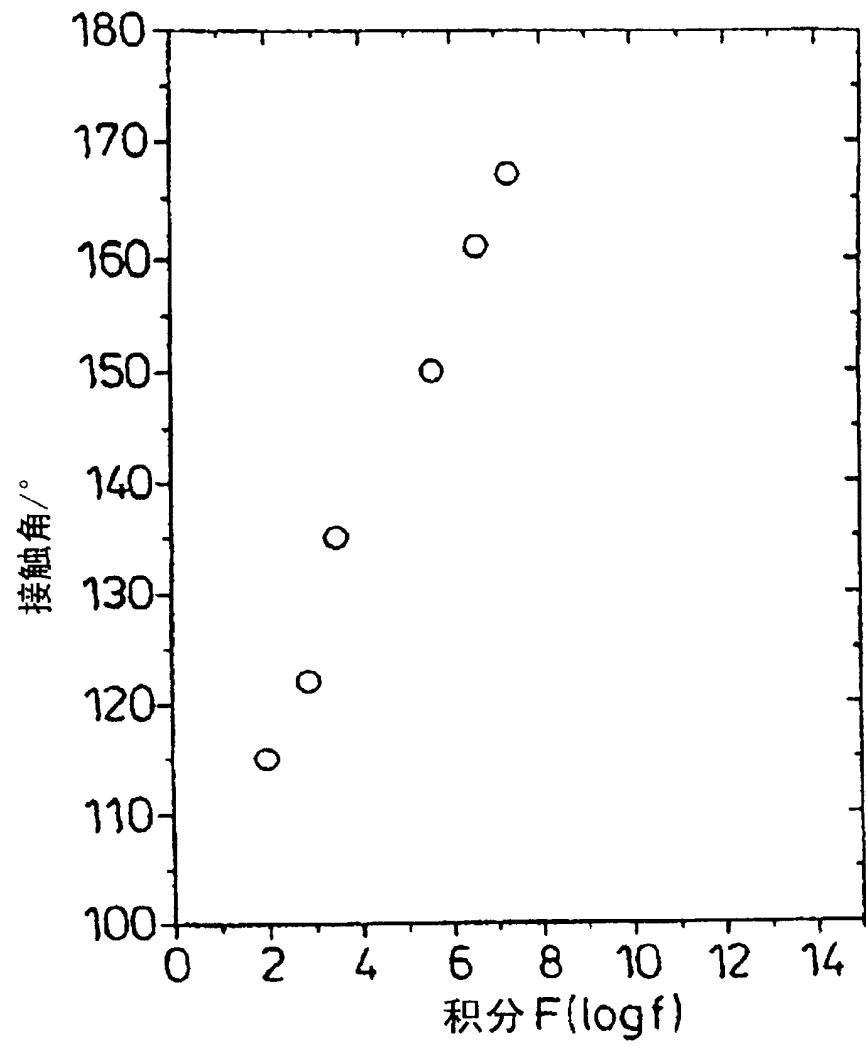


图 11