(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 144 733 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.10.2004 Patentblatt 2004/41

(21) Anmeldenummer: **99968371.7**

(22) Anmeldetag: **22.12.1999**

(51) Int Cl.[7]: **C25D 11/18**, C25D 11/24, B05D 5/08, C09K 3/18

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1999/010323

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2000/039369 (06.07.2000 Gazette 2000/27)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ULTRAPHOBEN OBERFLÄCHE AUF BASIS VON STRUKTURIERTEM ALUMINIUM**

METHOD FOR PRODUCING AN ULTRAPHOBIC SURFACE ON A STRUCTURED ALUMINIUM BASE

PROCEDE POUR PRODUIRE UNE SURFACE ULTRAPHOBE A BASE D'ALUMINIUM STRUCTURE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.12.1998 DE 19860137**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.2001 Patentblatt 2001/42

(73) Patentinhaber: **Sunyx Surface Nanotechnologies GmbH**
50933 Köln (DE)

(72) Erfinder:
- **REIHS, Karsten**
  D-50679 Köln (DE)
- **DUFF, Daniel-Gordon**
  D-51373 Leverkusen (DE)
- **WIESSMEIER, Georg**
  D-51061 Köln (DE)
- **KÖHLER, Burkhard**
  D-51373 Leverkusen (DE)
- **WENZ, Eckard**
  D-50679 Köln (DE)
- **GONZALEZ-BLANCO, Juan**
  D-50937 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Wolff, Felix, Dr.**
Kutzenberger & Wolff
Theodor-Heuss-Ring 23
50668 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 363 138
DE-A- 19 621 819
US-A- 5 633 115

Bemerkungen:
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 144 733 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer ultrahydrophoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial sowie die Verwendung dieser Oberfläche. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche eines Aluminiumsubstrats mit einer periodischen Mikrostruktur mit einer Tiefe von 1 bis 1000 pm versehen, die Oberfläche anschließend, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, gegebenenfalls in heißem Wasser behandelt, bei einer Temperatur von 400 bis 500°C kalziniert, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einer hydrophoben Beschichtung versehen.

[0002] Ultrahydrophobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und daß der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet.

[0003] Ultrahydrophobe Oberflächen mit einem Randwinkel > 150° und dem oben genannten Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

[0004] Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

[0005] Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel um bis 150° auf.

[0006] Aus der US-A-5 633 115 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Bildempfangselementes bekannt, bei dem eine Aluminiumfolie aufgerauht, anodisiert und anschließend mit einer wässrigen Flüssigkeit behandelt wird, die eine organische Verbindung mit zumindest einer kationischen Gruppe aufweist.

[0007] Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultrahydrophobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die bei einem 10 µl Wassertropfen, der, auf der Oberfläche abgesetzt wird, einen Kontaktwinkel ≥ 150°, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel ≤ 10° aufweisen.

[0008] Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10 µl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer ultrahydrophoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche eines Aluminiumsubstrats mit einer periodischen Mikrostruktur mit einer Rauhtiefe von 1 bis 1000 µm, vorzugsweise von 60 bis 600 µm, versehen wird, die Oberfläche anschließend eloxiert, bei einer Temperatur von 400 bis 500°C kalziniert, und anschließend mit einer hydrophoben Beschichtung versehen wird.

[0010] Vorzugsweise wird das Aluminiumsubstrat nach dem Eloxieren und vor dem Kalzinieren mit heißem Wasser behandelt. Besonders bevorzugt wird das Substrat nach dem Kalzinieren und vor der hydrophoben oder oleophoben Beschichtung mit einer Haflvermittlerschicht versehen.

[0011] Der Formkörper, der mit der erfindungsgemäßen Oberfläche versehen werden soll, besteht entweder insgesamt aus Aluminium oder hat eine Oberfläche aus diesem Material. Aluminium im Sinne der Erfindung bedeutet nicht nur reines Aluminium sondern auch Legierungen, in denen der Aluminium Anteil > 80 Gew-%, vorzugsweise > 90 Gew-% und ganz besonders bevorzugt ≥ 97% ist.

[0012] Diese Aluminium-Oberfläche wird zunächst mit einer künstlichen Mikrostruktur versehen. Eine künstliche Mikrostruktur im Sinne der Erfindung weist Vertiefungen und/oder Erhebungen auf, deren Tiefe bzw. Höhe und ggf. deren Abstand voneinander in einem Bereich von 1 bis 1000 µm lieg. Um diese gewünschte Oberflächenstruktur bereits bei der Herstellung eines Formkörpers zu schaffen, können die Formkörper von vornherein in Formen hergestellt werden, die das Negativ der gewünschten Oberflächenstrukturen aufweisen. Die künstlichen Mikrostrukturen können aber auch durch mechanische Bearbeitung hergestellt oder eingebrannt werden. Vorzugsweise weisen die Mikrostrukturen Rillen auf, die eine beliebige Querschnittsform haben können. Ebenfalls bevorzugt sind diese Rillen näherungsweise parallel, bilden also eine Schar von Rillen und weisen vorzugsweise einen Abstand zwischen 50 µm und 900 µm auf. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Rillen 60 bis 600 µm, besonders bevorzugt 100 bis 300 µm tief. Ebenfalls bevorzugt ist in der Aluminiumoberfläche eine Mikrostruktur mit zwei oder mehr sich kreuzenden Scharen von Rillen erzeugt, wobei die Rillen einer jeweiligen Schar im wesentlichen parallel zueinander angeordnet sind, die in zumindest zwei Richtungen und in einem beliebi-

gen Winkel zueinander angeordnet sein können.

[0013] Erfindungswesentlich ist, daß die mit der künstlichen Oberflächenstruktur versehene Oberfläche eloxiert wird. Das Eloxieren erfolgt z.B. durch eine allgemein übliche, dem Fachmann geläufige anodische Oxidation, wie sie z.B. von Georg Wießmeier "Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogene katalysierte Gasphasenreaktionen", Shaker Verlag, Aachen, 1997, S. 181- 186 beschrieben wird. Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit Teil der Offenbarung.

[0014] Nach dem Eloxieren wird die Aluminium Oberfläche gegebenenfalls mit heißem Wasser oder Wasserdampf behandelt (gesealt). Dafür wird die Oberfläche heißem Wasser oder Wasserdampf ausgesetzt. Vorzugsweise hat das Wasser oder der Wasserdampf eine Temperatur von 90 bis 100°C. Ebenfalls bevorzugt wird die Oberfläche 300 bis 1000 Sekunden, ganz besonders bevorzugt 500 bis 800 Sekunden mit heißem Wasser gesealt. Nach der Behandlung mit heißem Wasser oder Wasserdampf wird die Probe vorzugsweise bei einem bevorzugten Temperaturbereich von 70 bis 90°C vorzugsweise 40 bis 80 Minuten getrocknet.

[0015] Der Fachmann weiß, daß die Heißwasserbehandlung auch mit einem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch durchgeführt werden kann, wobei die Oberfläche dann vorzugsweise dem Dampfgemisch ausgesetzt wird.

[0016] Erfindungswesentlich wird die eloxierte Aluminium-Oberfläche nach dem Eloxieren kalziniert. Das Kalzinieren erfolgt vorzugsweise bei 400 bis 500°C in der Gegenwart von Luft. Die Kalzinierungsdauer beträgt vorzugsweise 4 bis 8 Stunden.

Nach dem Kalzinieren werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

[0017] Bevorzugt weist die Ultrahydrophobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

[0018] Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amophotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Socity of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

[0019] Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethetcarboxylate, Phosphatester, Sulfosucinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninische Verbindungen.

[0020] Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

[0021] Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

[0022] Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

[0023] Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

[0024] Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse M_w>500 bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

[0025] Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

[0026] Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Fonnaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

[0027] Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

[0028] In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fett-

säuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C_6-C_{22}-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden.

[0029] Die sulfatierten alkokylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

[0030] Um die Haftung des hydrophoben Überzugs auf der Oberfläche zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultrahydrophobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, ≥155° beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Ultrahydrophoben Oberflächen.

[0031] Diese Ultrahydrophoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, daß sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, daß die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch die Ultrmychophobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Topfen ab und werden somit von der Ultrohydrophoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

[0032] Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

[0033] Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultrahydrophoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

Eine weitere Anwendung der Ultrahydrophoben Oberfläche ist die Behandlung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

[0034] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

[0035] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße Ultrahydrophobe Oberfläche.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultrahydrophoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

[0036] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultrahydrophoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

[0037] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultrahydrophoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

[0038] Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen näher erläutert.

[0039] Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden lang in einer Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

[0040] Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von ≥ 160° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 3° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl ab.

Beispiel 2

[0041] Eine Aluminiumfolie wurde gemäß Beispiel 1 eloxiert und kalziniert.

[0042] Die so behandelte Folie wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 der Firma Clariant (Gemisch aus fluorierten C_6-C_{10}-Alkylphosphonaten der allgemeinen Formel: R_fPO_3H und fluorierten (C_6-C_{10}-Alkylphosphinaten der allgemeinen Formel: $(R_f)_x•(H)_{2-x}\,PO_2H$ mit x = 1 oder 2 und R_f = fluorierter C_6-C_{10}-Alkylrest)·getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

[0043] Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von > 160° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 3° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl ab.

Beispiele

Beispiel 1

[0044] In eine 0,3 mm dicke Aluminiumfolie werden parallele Rillen mit einer Tiefe von 0,2 mm geritzt. Der Abstand der Mittelachsen der Rillen zueinander beträgt 0,3 mm. Die Rillen haben einen quadratischen Quer-

schnitt mit einer Kantenlänge von 0,1 mm.

[0045] Die so hergestellte Folie wurde in einer Apparatur bzw. in einem Gestell anodisch Oxidiert (eloxiert), die bei Georg Wießmeier "Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogene katalysierte Gasphasenreaktionen", Shaker Verlag, Aachen, 1997 auf Seite 181-184 beschrieben ist.

[0046] Vor der anodischen Oxidation wurde die Folie zunächst einmal mit Tetrachlorethylen entfettet und danach mit deionisiertem Wasser gespült. Die anodische Oxidation erfolgte in 1,5 Gew.-%iger Oxalsäure, die konstant auf 285 K temperiert wurde. Die Anodisierungsspannung betrug 50 V und die Andisierungsdauer 3 Stunden.

Nach der anodischen Oxidation wurde die Folie bei 450°C in der Gegenwart von Luft 6 Stunden lang kalziniert.

[0047] Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, "In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research", 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer ultrahydrophoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche eines Aluminiumsubstrats mit einer periodischen Mikrostruktur mit einer Tiefe von 1 bis 1000 μm, vorzugsweise von 60 bis 600 μm, versehen wird, die Oberfläche anschließend, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, gegebenenfalls in heißem Wasser behandelt, bei einer Temperatur von 400 bis 500°C kalziniert, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einer ultrahydrophoben Beschichtung versehen wird und dass sie bei einem 10 μl Wassertropfen einen Kontaktwinkel von ≥ 150° und einen Abrollwinkel ≤ 10° aufweist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Aluminiumoberfläche eine Mikrostruktur mit Rillen erzeugt wird, die vorzugsweise parallel zueinander angeordnet sind.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Aluminiumoberfläche eine Mikrostruktur mit zwei oder mehr sich kreuzenden Scharen von Rillen erzeugt werden, wobei die Rillen einer jeweiligen Schar im wesentlichen parallel zueinander angeordnet sind.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Aluminiumoberfläche Rillen mit einer Tiefe von 60 bis 600 μm, vorzugsweise von 100 bis 300 μm erzeugt werden.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Aluminiumoberfläche Rillen mit einem Abstand zwischen benachbarten Rillen einer Schar von 50 bis 900 μm erzeugt werden.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumoberfläche nach dem Kalzinieren mit einer dünnen Edelmetallschicht als Haftvermittlerschicht, bevorzugt einer Goldschicht, überzogen wird, insbesondere durch Niederschlagen einer 10 bis 100 nm dicken Goldschicht.

7. Ultrahydrophobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultrahydrophobe Oberfläche gemäß Anspruch 7.

9. Verwendung der ultrahydrophoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 zur reibungsvermindemden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeugoder Schiffsrümpfen.

10. Verwendung der ultrahydrophoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als selbst reinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z. B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

11. Verwendung der ultrahydrophoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Claims

1. A process for the production of an ultrahydrophobic surface on aluminium as substrate material, **characterised in that** the surface of an aluminium substrate is provided with a periodic microstructure with a depth of 1 to 1000 μm, preferably of 60 to 600 μm, the surface is then electrically oxidised, in particular by anodic oxidation, optionally treated in hot water, calcined at a temperature of 400 to 500°C, optionally coated with a coupling agent layer and then provided with an ultrahydrophobic coating and **in that**, relative to a 10 μm water drop, it exhibits a contact angle of ≥ 150° and a roll-off angle of ≤ 10°.

2. A process according to claim 1, **characterised in that** a microstructure with grooves is produced in the aluminium surface, said grooves preferably being arranged parallel to one another.

3. A process according to claim 1, **characterised in that** a microstructure with two or more intersecting bundles of grooves is produced in the aluminium surface, the grooves in any one bundle being arranged substantially parallel to one another.

4. A process according to claim 2 or claim 3, **characterised in that** grooves with a depth of 60 to 600 μm, preferably of 100 to 300 μm are produced in the aluminium surface.

5. A process according to claim 4, **characterised in that** grooves with a distance of 50 to 900 μm between adjacent grooves of a bundle are produced in the aluminium surface.

6. A process according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that**, after calcination, the aluminium surface is coated with a thin noble metal layer, preferably a layer of gold, as a coupling agent layer, in particular by deposition of a gold layer 10 to 100 nm in thickness.

7. An ultrahydrophobic surface obtained by a process according to any one of claims 1 to 6.

8. A material or building material comprising an ultrahydrophobic surface according to claim 7.

9. Use of the ultrahydrophobic surface according to claim 7 to provide a friction-reducing facing for vehicle bodies, aircraft bodies or ship's hulls.

10. Use of the ultrahydrophobic surface according to claim 7 as a self-cleaning coating or skin on buildings, roofs, windows, ceramic building materials, e. g. for sanitary installations, household appliances.

11. Use of the ultrahydrophobic surface according to claim 7 as an antirust coating for metallic articles.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'une surface ultrahydrophobe sur de l'aluminium comme matériau support, **caractérisé en ce que** la surface d'un substrat en aluminium est pourvue d'une microstructure périodique avec une profondeur de 1 à 1000 μm, de préférence de 60 à 600 μm, la surface est ensuite anodisée, en particulier par oxydation anodique, le cas échéant traitée dans l'eau chaude, calcinée à une température de 400 à 500°C, le cas échéant revêtue d'une couche de promoteur d'adhérence et ensuite pourvue d'un revêtement ultrahydrophobe et **en ce qu'**elle présente, dans le cas d'une goutte d'eau de 10 μl, un angle de contact ≥ 150° et un angle de mouillage ≤ 10°.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on réalise dans la surface en aluminium une microstructure avec des rainures qui sont de préférence parallèles les unes aux autres.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on réalise dans la surface en aluminium une microstructure présentant deux réseaux de rainures ou plus qui se croisent, les rainures d'un réseau étant essentiellement parallèles les unes aux autres.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, **caractérisé en ce qu'**on réalise dans la surface en aluminium des rainures présentant une profondeur de 60 à 600 μm, de préférence de 100 à 300 μm.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'**on réalise dans la surface en aluminium des rainures avec une distance entre deux rainures adjacentes d'un même réseau de 50 à 900 μm.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la surface en aluminium est revêtue après la calcination avec une couche mince en métal précieux comme couche de promoteur d'adhérence, de préférence une couche d'or, en particulier par dépôt d'une couche d'or d'une épaisseur de 10 à 100 nm.

7. Surface ultrahydrophobe obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Matériau ou matériau de construction présentant une surface ultrahydrophobe selon la revendication 7.

9. Utilisation de la surface ultrahydrophobe selon la revendication 7 pour le revêtement diminuant le frottement de carrosseries de véhicules, de coques d'avions ou de navires.

10. Utilisation de la surface ultrahydrophobe selon la revendication 7 pour le revêtement ou le planchéiage auto-nettoyant de bâtiments, toitures, fenêtres, matériaux de construction céramiques, par exemple pour des installations sanitaires, des appareils domestiques.

11. Utilisation de la surface ultrahydrophobe selon la revendication 7 comme revêtement de protection contre la corrosion d'objets métalliques.