

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240048**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **435718**

(22) Data zgłoszenia: **19.10.2020**

(51) Int.Cl.

B29C 70/44 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/10 (2018.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

B29K 505/10 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania powłoki funkcyjnej i powłoka funkcyjna wykonana na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.07.2021 BUP 16/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

07.02.2022 WUP 06/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL
WIT-RUSIECKI ALBIN MICHAŁ,
Krasienin Kolonia, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PRZEMYSŁAW GOLEWSKI, Lublin, PL
ALBIN WIT-RUSIECKI, Krasienin Kolonia, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Maciej Nowicki

PL 240048 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłoki i powłoka funkcyjna z proszków metali albo tlenków metali albo tlenków półmetali, wykonanej na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego w postaci prepregu pełniąca funkcję powłoki ochronnej.

Opis zgłoszenia patentowego TW201406851A dotyczy kompozycji żywicy epoksydowej zawierającej proszek tlenku cynku oraz prepregii laminaty dostarczone z ich użyciem. Proszek jest mieszaną z kompozycją żywicy i utwardzacza.

Opis zgłoszenia patentowego CN104641132A dotyczy zespołu ślizgowego, w którym warstwa spiekanego proszku stanowi międzywarstwę pomiędzy częścią ślizgową a podłożem. Podłoże stanowi płytka metalowa, zaś warstwa proszku jest wytwarzana poprzez spiekanie.

Opis zgłoszenia patentowego DE3923555A1 dotyczy arkusza dekoracyjnego, który jest ogólnie stosowany do dekorowania powierzchni mebli, do wyposażenia domu, materiałów budowlanych, wyposażenia samochodowego i zastosowań akustycznych. Warstwa stanowi kompozycję cząstek drewna i żywicy.

Opis zgłoszenia patentowego CN102395465A dotyczy podejścia do wytwarzania kompozytów z matrycą polimerową o przewodnictwie elektrycznym. W jednym z proponowanych rozwiązań stosuje się mieszaninę żywicy i proszku metalowego, którą suszy się na gorąco usuwając rozpuszczalnik.

Opis patentowy PL/EP2173553T3 dotyczy warstwy kompozytu zawierającej podłoże, metal lub tlenek metalu i powłokę, sposobu i urządzenia do ich wytwarzania. Podłożem jest tworzywo sztuczne lub papier w postaci folii stosowany na opakowania produktów spożywczych.

Opis patentowy US10016966B2 dotyczy prepregu do wytwarzania materiału kompozytowego wzmocnionego włóknem i sposobu wytwarzania takiego materiału kompozytowego. Na powierzchni prepregu występuje proszek w postaci żywicy. Ma to na celu łatwiejsze odprowadzenie powietrza z całego pakietu aby zminimalizować porowatość wyrobu kompozytowego.

Z opisu zgłoszenia patentowego [CN107987473A](#) znany jest sposób wytwarzania materiału prepregowego, a w szczególności dotyczy żywicy epoksydowej do worków próżniowych tworzących materiał prepregowy i sposobu jej wytwarzania. Żywicę epoksydową wytwarza się z mieszaniny żywic epoksydowych i mieszaniny środka utwardzającego. Składniki mieszaniny żywic epoksydowych stanowią 80 do 100 części; składniki mieszanki utwardzacza stanowią od 30 do 60 części. Sposób obejmuje następujące etapy przygotowania polegające na użyciu prepolimerowej żywicy epoksydowej i środków utwardzających jako składników mieszaniny żywic; środki utwardzające i środki utwardzające miesza się w celu zastosowania jako składniki mieszaniny środków utwardzających; następnie miesza się składniki mieszaniny żywic i składniki mieszaniny środka utwardzającego. Żywica epoksydowa do materiału prepregowego do formowania worków próżniowych, dostarczona przez wynalazek, ma tę zaletę, że lepkość przed 100°C jest wyższa i wynosi od 100 Pa·S do 500 Pa·S. Żywica epoksydowa jest odpowiednia do wytwarzania materiału prepregowego metodą folii klejącej na gorąco oraz do wytwarzania materiału prepregowego z wzmocnionego materiału półprzepuszczalnego żywicy.

Lepkość w 110 do 150°C jest niższa i wynosi 0,1 Pa·S do 10 Pa·S. Można zrealizować odprowadzanie porów powietrza w żywicy podczas formowania worka próżniowego; czas żelowania jest dłuższy; żywica epoksydowa nadaje się do stosowania do dalszej penetracji ulepszonych materiałów w procesie formowania materiału kompozytowego.

Z opisu zgłoszenia patentowego [EP3279263A1](#) znana jest kompozycja żywicy epoksydowej zawierająca co najmniej trzy następujące składniki A, B – zagęszczacz, C – utwardzac. Charakteryzuje się ona tym, że: mieszanina składnika A i B jest mieszaniną, która przy zwiększeniu temperatury o 2°C/min zaczyna gęstnieć w temperaturze T1 i kończy gęstnienie w temperaturze T2, przy temperaturze T1 wynoszącej 80–110°C i temperaturze T1 i temperaturze T2 spełniające zależność wyrażenia 1: $5^{\circ}\text{C} \leq T2-T1 \leq 20^{\circ}\text{C}$; a mieszanina składnika A i C jest mieszaniną, która przy wzroście temperatury o 2°C/min zaczyna utwardzać się w temperaturze T3, temperaturze T1 i temperaturze T3 spełniającej zależność ekspresji 2 – $5^{\circ}\text{C} \leq T3-T1 \leq 80^{\circ}\text{C}$.

Z opisu zgłoszenia patentowego [CN111187438A](#) znany jest sposób wytwarzania prepregu z włókna węglowego/utwardzonej żywicy epoksydowej do nieautoklawowego procesu formowania worków próżniowych. Zgodnie z metodą stopień rozpuszczania i wielkość cząstek środka utwardzającego i środka utwardzającego w żywicy epoksydowej są kontrolowane przez kontrolowanie formuły żywicy, wielkości cząstek środka utwardzającego i środka utwardzającego oraz warunków procesu konfiguracji układu żywicy, oraz tymczasem uzyskuje się dwa efekty modyfikacji, system żywicy jest

hartowany i spełnione są wymagania procesu bez autoklawowania dotyczące lepkości żywicy w prepregu i okresu przechowywania w temperaturze pokojowej. Przygotowany układ żywicy epoksydowej jest przygotowywany w folii gumowej, prepreg z włókna węglowego/żywicy epoksydowej jest dalej przygotowywany poprzez zastosowanie metody kalandrowania folii gumowej, a półimpregnowany prepreg (nienasycony impregnowany prepreg) otrzymuje się kontrolując ciśnienie i temperaturę podczas łączenia folii gumowej i włókien węglowych.

Z opisu zgłoszenia patentowego [KR20200005061A](#) znana jest kompozycja żywicy epoksydowej dla materiału kompozytowego wzmacniającego włókna i prepreg wykorzystujący ten sam materiał. Kompozycja żywicy epoksydowej dla materiału kompozytowego wzmacniającego włókna zawiera: dwufunkcyjną żywicę epoksydową typu bisfenolu; dicyjanodiamid; środek utwardzający typu utajonego adduktu alifatycznej aminy trzeciorzędowej; zmodyfikowany roztwór mocznika; oraz koloidalną krzemionkę, w której kompozycja żywicy epoksydowej ma lepkość od 2000 do 10 000 cps w temperaturze od 80 do 90°C i ma wskaźnik tiksotropowy od 1,5 do 2,0.

W artykule Adrián Lopera-Valle, André McDonald, Flame-sprayed coatings as de-icing elements for fiber-reinforced polymer composite structures: Modeling and experimentation, International Journal of Heat and Mass Transfer 97 (2016) 56–65, zaproponowano naniesienie warstwy stopu NiCrAlY (którego temperatura topnienia wynosi 1400°C) metodą HVOF na podłoże wykonane z PMC. Stosowano międzywarstwę dodając do żywicy w zewnętrznej warstwie piasek, tym samym ograniczono degradację wewnętrznej struktury materiału PMC.

Podobną technikę zastosowali autorzy w artykule A. Rezzoug, S. Abdi, A. Kaci, M. Yandouzi, Thermal spray metallisation of carbon fibre reinforced polymer composites: Effect of top surface modification on coating adhesion and mechanical properties, Surface&Coatings Technology 333 (2018) 13–23 modyfikując warstwę wierzchnią kompozytu na kilka sposobów: – dodatkowa warstwa matrycy, – warstwa proszku miedzi, – warstwa proszku mieszaniny miedzi ze stałą, – warstwa siatki aluminiowej. W obu przypadkach stosowano metodę mokrego laminowania, nie wykorzystywano prepregu. Przed utwardzeniem proszek stanowił mieszaninę z płynną żywicą.

Celem wynalazku jest wykonanie warstwy funkcyjnej wykonanej z proszków metali albo tlenków metali albo tlenków półmetali na podłożu z polimerowego kompozytu włóknistego, która to powłoka pełni funkcję ochronną.

Istotą sposobu wytwarzania powłoki funkcyjnej wykonanej na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego **jest to, że** na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego w postaci prepregu węglowego nanosi się proszek:

proszek metali w postaci miedzi albo aluminium albo

proszek tlenków metali w postaci Al_2O_3 albo

proszek tlenków półmetali w postaci kwarcu albo krzemianu krystalicznego,

o ziarnistościach w zakresie od 50 do 300 μm . Następnie poddaje się je utwardzaniu w autoklawie poprzez umieszczenie ich w worku próżniowym, w którym wytwarza się podciśnienie o wartości od 0,072 MPa do 0,088 MPa i podwyższa się temperaturę w zakresie od 115°C do 125°C oraz wywiera nacisk na worek próżniowy o wartości ciśnienia w zakresie od 0,38 MPa do 0,42 MPa.

Istotą powłoki funkcyjnej wykonanej na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego **jest to, że** składa się z podłoża epoksydowego kompozytu włóknistego postaci prepregu węglowego, na którym znajduje się warstwa:

utwardzonego proszku metali w postaci miedzi albo aluminium, albo

utwardzonego proszku tlenków metali w postaci Al_2O_3 albo

utwardzonego proszku tlenków półmetali w postaci kwarcu albo krzemianu krystalicznego.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest mniejsza ilość operacji do wykonania ponieważ nie ma potrzeby mieszania proszku z żywicą. Wysoka adhezja warstwy proszku do podłoża kompozytowego została potwierdzona w testach trójpunktowego zginania aż do zniszczenia, podczas których nie występowało zjawisko delaminacji warstwy proszku. Powłoka zapewnia zwiększoną przepuszczalność powietrza podczas utwardzania co powoduje zmniejszenie ilości porów w kompozycie. Powłoka ma bardzo równomierną grubość.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniony na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia sposób formowania warstwy proszku, fig. 2 przedstawia sposób utwardzania kompozytu.

Sposób wytwarzania powłoki funkcyjnej wykonanej na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego w przykładach wykonania polega na tym, że na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego 1 w postaci prepregu węglowego składającego się z czterech warstw ułożonych kolejno pod

kątami 0°, umieszczonego na płaskiej aluminiowej formie 2, nałożono szablon 5 o wymiarach 210×300 mm i grubości 1 mm w postaci prostokątnej ramki. Następnie do wnętrza ramki na podłoże epoksydowego kompozytu włóknistego 1 naniesiono proszek 3 metali albo tlenków metali albo tlenków półmetali i rozprowadzono go równomiernie na powierzchni podłoża epoksydowego kompozytu włóknistego 1 za pomocą zgarniacza 6. Grubość warstwy proszku przed utwardzeniem wynosiła 1 mm. Poszczególne składy proszków przedstawiono w tabeli 1. Szablon 5 zdjęto, zaś formę 2 z prepregiem 1 i proszkiem 3 włożono w worek próżniowy 4, który uszczelniono na obwodzie taśmą butylową 4.1. Komponent poddano utwardzaniu w autoklawie w ten sposób, że w worku próżniowym 4 wytworzono podciśnienie o wartości podanej w tabeli 1 i podwyższono temperaturę do wartości podanej w tabeli 1. Następnie po czasie podanej w tabeli 1 wywarto nacisk na worek próżniowy 4 o wartości podanej w tabeli 1.

Otrzymane kompozyty poddano badaniu trójpunktowego zginania na maszynie wytrzymałościowej MTS 100kN. Szerokość próbek wynosiła 25 mm, odległość pomiędzy podporami 90 mm. Poszczególne wyniki przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 1. Przykłady wykonania.

	Przykład 1	Przykład 2	Przykład 3	Przykład 4	Przykład 5
Materiał proszku	miedź	kwarc	Al₂O₃	aluminium	krzemian krystaliczny
ziarnistość [μm]	63	300	50	65	55
Wartość podciśnienia [MPa]	0,072	0,072	0,088	0,072	0,088
Temperatura utwardzania [°C]	115	125	115	120	125
Czas utwardzania [min]	110	115	110	130	130
Ciśnienie w autoklawie [MPa]	0,38	0,4	0,42	0,4	0,42

T a b e l a 2. Wyniki z testu trójpunktowego zginania.

Materiał proszku	Grubość próbki [mm]	Maksymalna siła [N]	Energia zniszczenia [J]
1. miedź	2,24	399,95	2,47
2. kwarc	2,5	386,86	2,51
3. tlenek aluminium	2,2	418,75	2,80
4. aluminium	2,3	446,3	2,49
5. krzemian krystaliczny	2,6	427,3	3,22

Wykaz oznaczeń:

1. Podłoże – prepreg
2. Forma
3. Proszek
4. Worek próżniowy
 - 4.1. Taśma butylowa
5. Szablon
6. Zgarniacz

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powłoki funkcyjnej wykonanej na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego, **znamienny tym**, że na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego (1) w postaci prepregu węglowego nanosi się:
 - proszek (3) metali w postaci miedzi albo aluminium albo
 - proszek (3) tlenków metali w postaci Al_2O_3 albo
 - proszek (3) tlenków półmetali w postaci kwarcu albo krzemianu krystalicznego,o ziarnistościach w zakresie od 50 do 300 μm **po czym** poddaje się je utwardzaniu w autoklawie poprzez umieszczenie ich w worku próżniowym (4), w którym wytwarza się podciśnienie o wartości od 0,072 MPa do 0,088 MPa i podwyższa się temperaturę w zakresie od 115°C do 125°C oraz wywiera nacisk na worek próżniowy (4) o wartości ciśnienia w zakresie od 0,38 MPa do 0,42 MPa.
2. Powłoka funkcyjna wykonana na podłożu epoksydowego kompozytu włóknistego wykonana sposobem według zastrz. 1, **znamienna tym**, że składa się z podłoża epoksydowego kompozytu włóknistego (1) w postaci prepregu węglowego, na którym znajduje się warstwa:
 - utwardzonego proszku (3) metali w postaci miedzi albo aluminium albo
 - utwardzonego proszku (3) tlenków metali w postaci Al_2O_3 albo
 - utwardzonego proszku (3) tlenków półmetali w postaci kwarcu albo krzemianu krystalicznego.

Rysunki

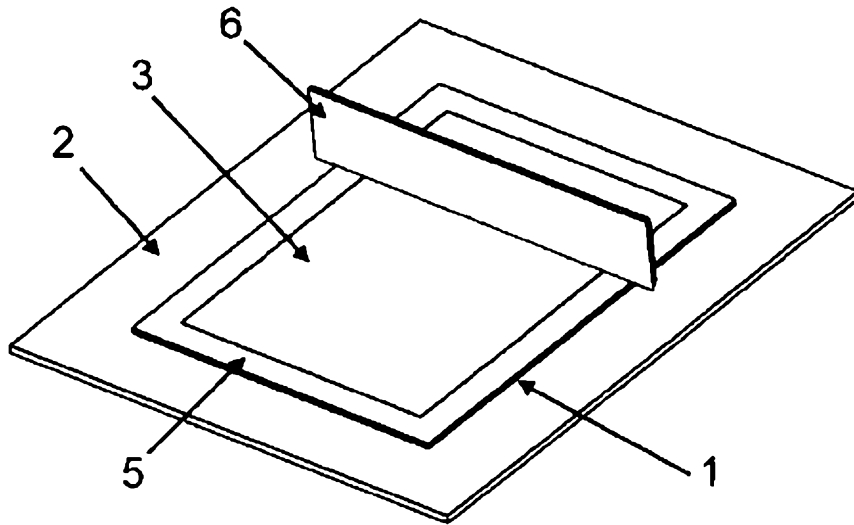


Fig. 1

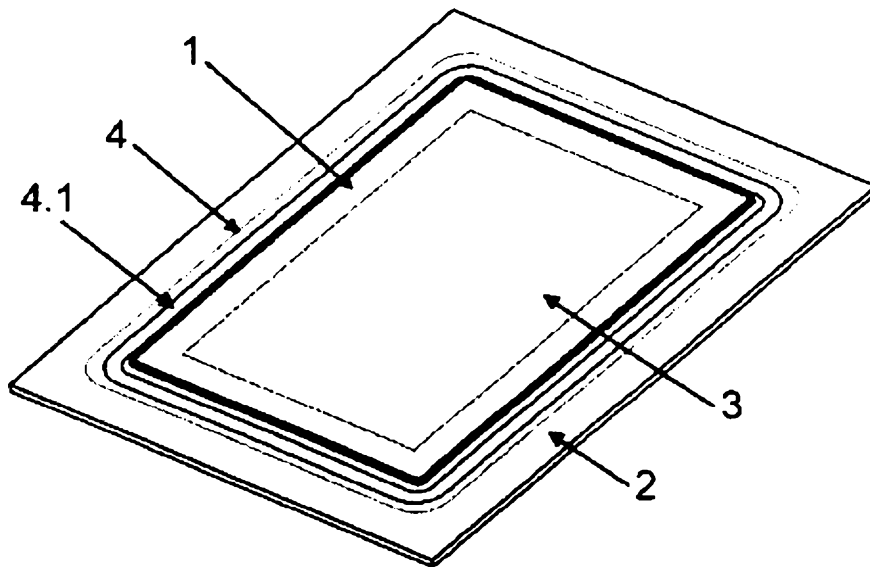


Fig. 2