

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245863 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **447522**

(22) Data zgłoszenia: **2024.01.17**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.07.29 BUP 31/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.21 WUP 43/2024**

(51) MKP:

B32B 15/04 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 15/14 (2006.01)

B32B 18/00 (2006.01)

B32B 17/02 (2006.01)

B32B 5/22 (2006.01)

B32B 37/10 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

B64C 3/20 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JAROSŁAW BIENIAŚ, Dąbrowica, PL

PATRYK JAKUBCZAK, Lublin, PL

MONIKA OSTAPIUK, Lublin, PL

MAGDA DROŹDZIEL-JURKIEWICZ, Lublin, PL

PIOTR PODOLAK, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paulina Pater, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Laminat metal-szkło i sposób jego wytwarzania

PL 245863 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest laminat metal-szkło i sposób wytwarzania laminatu metal-szkło.

Najbardziej powszechnie znanymi laminatami metalowo-włóknistymi są laminaty na bazie aluminium z warstwami epoksydowymi z włóknami szklanymi, aramidowymi i węglowymi. Obecnie stosowane są w lotnictwie laminaty pod nazwą Glare® na bazie stopu aluminium z warstwą polimerową z włóknami szklanymi, jednak poszukiwane są nowe rozwiązania technologiczne i materiałowe związane z dążeniem do obniżenia kosztów eksploatacji, szczególnie w przemyśle lotniczym i kosmicznym, gdzie paliwo generuje duże koszty. Ponadto dąży się do tego, aby nowe materiały były lżejsze od poprzednich, przy zachowaniu takich samych, a nawet lepszych właściwości wytrzymałościowych i korozyjnych.

Znany jest z europejskiego opisu patentowego nr EP2576212 B1 materiał warstwowy zawierający warstwę włóknistą, włóknkową, cząsteczkową lub piankową przy czym włókna lub włókna ciągłe są względem siebie ułożone równoległe lub prostopadłe.

Znany i stosowany jest z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US20130209764 A1 laminat kompozytowy z warstwą samonaprawiającą się, gdzie struktura kompozytowa zawiera wiele warstw materiału kompozytowego i co najmniej jedną warstwę materiału samonaprawiającego się.

Ponadto znany jest z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US20090191402 A1 laminat, który zawiera pierwszą warstwę składającą się z żywicy elastomerowej i połączoną z nią warstwę samonaprawiającą się na bazie kapsulek. Laminat wykazuje samonaprawę kiedy zastosuje się działanie siły o niskiej energii działające na warstwy samonaprawiające się.

Znane są z amerykańskiego opisu patentowego nr US9127915 B1 lekkie materiały kompozytowe, które są odporne na działania energii balistycznej oraz są odporne na działanie ognia. Zawierają one w swojej strukturze półkryształiczny termoplast i nanocząsteczki, które potrafią stworzyć samonaprawiającą się warstwę.

W artykule pt. „Recovery of Mode I self-healing interlaminar fracture toughness of fiber metal laminate by modified double cantilever beam test”, L. Shanmugam, M. Naebe, J.K. Russell, J. Varley i J. Yang w Composites Communications Volume 16, December 2019, Pages 25–29 przedstawiony został laminat metalowo-włóknisty składający się z cienkich blach metalowych oraz warstwy polimerowej samonaprawiającej się i warstwy polimerowej zawierającej włókna węglowe.

Artykuł pt. „The interlaminar resistance of carbon fiber-A1 laminate reinforced with hollow and core-shell microcapsules” M.D. Shokrian, K. Shelesh-Nezhad, R. Najjar i E. Bigdeli Theoretical and Applied Fracture Mechanics Volume 110, December 2020, 102778 przedstawia laminaty metalowo-włókniste na bazie aluminium i kompozytu węglowego zawierającego włókna węglowe, gdzie zastosowana jest warstwa mikrokapsulek jako samonaprawiająca się.

W artykule pt. „Low Velocity Impact Behaviour of Sandwich Composite Structures with E-Glass/Epoxy Facesheets and PVC Foam” A. C. Balaban, K. F. Tee i M. E. Toygar opisano struktury warstwowe składające się z dwóch zewnętrznych warstw tkaniny kompozytowej polimerowo-szklanej oraz środkowej warstwy piany PVC.

Z artykułu J. Zhou, M. Z. Hassan, Z. Guan, W. J. Cantwell pt. „The low velocity impact response of foam-based sandwich panels” z czasopisma „Composite Science and Technology” znane są laminaty składające się z wewnętrznej warstwy piany PVC o grubości 20 mm oraz dwóch zewnętrznych warstw tkaniny kompozytowej z włókien szklanych typu E i termoutwardzalnej żywicy.

Natomiast z artykułu P. Jakubczak, M. Drożdźiel, P. Podolak, J. Pernas-Sánchez pt. “Experimental Investigation on the Low Velocity Impact Response of Fibre Foam Metal Laminates” opisuje laminaty metalowo-włókniste zawierające w strukturze piankę lub włókninę z zastosowaniem żywicy epoksydowej.

Celem wynalazku jest wytworzenie laminatu metal-szkło odpornego na uderzenia i korozję wykorzystywanego w przemyśle samochodowym i kosmicznym.

Istotą laminatu metal-szkło posiadającego warstwę włókniny poliestrowej o gramaturze 339 g/m², jest to, że w części środkowej laminatu znajduje się warstwa włókniny poliestrowej o gramaturze 339 g/m² i o grubości od 4 mm do 8 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej o grubości od 1 mm do 2 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformu i połączonych żywicą termoplastyczną.

Warstwa samonaprawiająca się pierwsza przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm, składającej się z mikrokapsułek o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izofofonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości od 20 nm do 100 nm połączonych z żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się druga przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Warstwa samonaprawiająca się druga nałożona jest na warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm znajdującą się na arkuszu blachy ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm.

Istotą sposobu wytwarzania laminatu metal-szkło, według wynalazku, jest to, że na dwa arkusze blachy ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm nanosi się obustronnie mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izofofonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, na które nanosi się mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izofofonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Następnie na warstwę samonaprawiającą się drugą nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu o grubości 0,5 mm do 1 mm, którą laminuje się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się pierwszą o grubości od 1 mm do 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, na które nakłada się warstwę włókniny poliestrowej o gramaturze 339 g/m² i o grubości od 4 mm do 8 mm. Następnie na warstwę włókniny poliestrowej nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, po czym nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu o grubości 0,5 mm do 1 mm, którą laminuje się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się pierwszą o grubości od 1 mm do 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą nanosi się mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izofofonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Następnie nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, po czym nakłada się drugi z arkuszy blachy ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Następnie wykonuje się pakiet próżniowy i odsysa się powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddaje się całość procesowi utwardzania w czasie 24 h w temperaturze 23°C.

Korzystnie jest, gdy nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych w kierunku ułożenia 0°/0° albo 0°/90° albo +45°/-45°.

Korzystnie jest, gdy nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu w kierunku ułożenia 0° albo 90° albo +45°.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że otrzymuje się laminat metal-szkło o wysokich właściwościach odpornościowych i absorpcyjnych na uderzenia o niskiej prędkości oraz antykorozyjnych. Zastosowana warstwa zawierająca włókna szklane wypełnione środkiem samonaprawiającym oraz mikrokapsułki hamują rozwój pęknięć w laminacie, a po 24 h uzyskuje się efekt samonaprawy laminatu. Ponadto warstwa włókniny poliestrowej dodatkowo działa jako warstwa absorpcyjna przed uderzeniami. Natomiast dodanie nanorurek do mikrokapsulek działa jako wzmocnienie warstw samonaprawiających się.

Wynalazek został przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, który przedstawia przekrój poprzeczny laminatu.

Przykład 1

Sposób wytwarzania laminatu metal-szkło polegał na tym, że powierzchnie arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 53% wagowych i tytanu w ilości 47% wagowych – Nitinolu o wymiarach 300 x 400 mm i o grubości 1 mm aktywowano w 10% roztworze kwasu fosforowego i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Następnie anodowano arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z azotanu miedzi 300 g w 1000 ml kwasu fosforowego 5%. Czas procesu wynosił 3 minuty, a napięcie do 450V $\pm$ 46 V i częstotliwość 30 Hz. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Otrzymano na obu powierzchniach arkusza blachy 6 ze stopu niklu z tytanem warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μ m. Na arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μ m naniesiono obustronnie mikrokapsułki o wielkości 25 μ m, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoformonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 20 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μ m i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/0° o grubości 0,04 mm każda, na które naniesiono mikrokapsułki o wielkości 25 μ m, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoformonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 20 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm. Następnie na warstwę samonaprawiającą się drugą 4 nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformonu w kierunku ułożenia 0° o grubości 0,5 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 1 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/0° o grubości 0,04 mm każda, na które nałożono warstwę włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m² i o grubości 4 mm. Następnie na warstwę włókniny poliestrowej 1 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/0° o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformonu w kierunku ułożenia 0° o grubości 0,5 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 1 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 naniesiono mikrokapsułki o wielkości 25 μ m, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoformonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 20 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm. Następnie nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/0° o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono drugi z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μ m i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm. Następnie całość ułożono

na formie aluminiowej i za pomocą pakietu próżniowego odessano powietrze do podciśnienia - 0,08 MPa, po czym poddano całość procesowi utwardzania w temperaturze 23°C w czasie 24 h. Jednocześnie w sposobie wytwarzania laminatu metal-szkło wykorzystano żywicę termoplastyczną o nazwie handlowej Elium® 351 EOT marki Arkema.

W wytworzonym laminacie metal-szkło w części środkowej znajduje się warstwa włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m² i o grubości 4 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej 3 o grubości 1 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się pierwsza 3 przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,2 mm, składającej się z mikrokapsułek o wielkości 25 µm, z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości 20 nm wymieszanych ze sobą w stosunku 1:25 i połączonych z żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,2 mm. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 nałożona jest na warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 µm znajdującą się na arkuszu blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 53% wagowych i tytanu w ilości 47% wagowych – Nitinolu o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 µm z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości, gdzie po upływie 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 5 m/s o energii 5 J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast warstwa włókniny zatrzymała rozwój pęknięć do spodniej części laminatu. Ponadto laminat wykazuje zwiększenie odporności na działania środowiska, szczególnie na korozję w roztworze NaCl.

Przykład 2

Sposób wytwarzania laminatu metal-szkło polegał na tym, że powierzchnie arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 57% wagowych i tytanu w ilości 43% wagowych – Nitinolu o wymiarach 300 x 400 mm i o grubości 1 mm aktywowano w 10% roztworze kwasu fosforowego i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Następnie anodowano arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z azotanu miedzi 300 g w 1000 ml kwasu fosforowego 5%. Czas procesu wynosił 3 minuty, a napięcie do 450 V ± 46 V i częstotliwość 30 Hz. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Otrzymano na obu powierzchniach arkusza blachy 6 ze stopu niklu z tytanem warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 µm. Na arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 µm naniesiono obustronnie mikrokapsułki o wielkości 100 µm, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 100 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 µm i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/90° o grubości 0,04 mm każda, na które naniesiono mikrokapsułki o wielkości 100 µm, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 100 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm. Następnie na warstwę samonaprawiającą się drugą 4 nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia 90° o grubości 1 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się

pierwszą 3 o grubości 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $0^\circ/90^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, na które nałożono warstwę włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m^2 i o grubości 8 mm. Następnie na warstwę włókniny poliestrowej 1 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $0^\circ/90^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu w kierunku ułożenia 90° o grubości 1 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 naniesiono mikrokapsułki o wielkości $100 \mu\text{m}$, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izofofonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 100 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm. Następnie nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $0^\circ/90^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono drugi z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości $12 \mu\text{m}$ i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm. Następnie całość ułożono na formie aluminiowej i za pomocą pakietu próżniowego odessano powietrze do podciśnienia $-0,08 \text{ MPa}$, po czym poddano całość procesowi utwardzania w temperaturze 23°C w czasie 24 h. Jednocześnie w sposobie wytwarzania laminatu metal-szkło wykorzystano żywicę termoplastyczną o nazwie handlowej Elium® 351 EOT marki Arkema.

W wytworzonym laminacie metal-szkło w części środkowej znajduje się warstwa włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m^2 i o grubości 8 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej 3 o grubości 2 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izofofonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się pierwsza 3 przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,4 mm, składającej się z mikrokapsulek o wielkości $100 \mu\text{m}$, z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izofofonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości 100 nm wymieszanych ze sobą w stosunku 1:25 i połączonych z żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,4 mm. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 nałożona jest na warstwę ceramiczną 5 o grubości $12 \mu\text{m}$ znajdującą się na arkuszu blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 57% wagowych i tytanu w ilości 43% wagowych – Nitinolu o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 5 o grubości $12 \mu\text{m}$ z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości, gdzie po upływie 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 5 m/s o energii 10 J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast warstwa włókniny zatrzymała rozwój pęknięć do spodniej części laminatu. Ponadto laminat wykazuje zwiększenie odporności na działania środowiska, szczególnie na korozję w roztworze NaCl.

Przykład 3

Sposób wytwarzania laminatu metal-szkło polegał na tym, że powierzchnie arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 55% wagowych i tytanu w ilości 45% wagowych – Nitinolu o wymiarach $300 \times 400 \text{ mm}$ i o grubości 1 mm aktywowano w 10% roztworze kwasu fosforowego i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Następnie anodowano arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z azotanu miedzi 300 g w 1000 ml kwasu fosforowego 5%. Czas procesu wynosił 3 minuty, a napięcie do $450\text{V} \pm 46 \text{ V}$ i częstotliwość 30 Hz. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C . Otrzymano na obu powierzchniach arkusza blachy 6 ze stopu niklu z tytanem warstwę ceramiczną 5 o grubości $10 \mu\text{m}$. Na arkusze blachy 6 ze

stopu niklu z tytanem posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm naniesiono obustronnie mikrokapsułki o wielkości 50 μm , z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 50 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $+45^\circ/-45^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, na które naniesiono mikrokapsułki o wielkości 50 μm , z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 50 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm. Następnie na warstwę samonaprawiającą się drugą 4 nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia $+45^\circ$ o grubości 0,75 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 1,5 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $+45^\circ/-45^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, na które nałożono warstwę włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m² i o grubości 6 mm. Następnie na warstwę włókniny poliestrowej 1 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $+45^\circ/-45^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia $+45^\circ$ o grubości 0,75 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 1,5 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 naniesiono mikrokapsułki o wielkości 50 μm , z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 50 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm. Następnie nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $+45^\circ/-45^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono drugi z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm. Następnie całość ułożono na formie aluminiowej i za pomocą pakietu próżniowego odessano powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddano całość procesowi utwardzania w temperaturze 23°C w czasie 24 h. Jednocześnie w sposobie wytwarzania laminatu metal-szkło wykorzystano żywicę termoplastyczną o nazwie handlowej Elium® 351 EOT marki Arkema.

W wytworzonym laminacie metal-szkło w części środkowej znajduje się warstwa włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m² i o grubości 6 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej 3 o grubości 1,5 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się pierwsza 3 przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,3 mm, składającej się z mikrokapsulek o wielkości 50 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości 50 nm wymieszanych ze sobą w stosunku 1:25 i połączonych z żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,3 mm. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 nałożona jest na warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm znajdującą się na arkuszu blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 55% wagowych i tytanu w ilości 45% wagowych

– Nitinolu o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości, gdzie po upływie 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 5 m/s o energii 2 J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast warstwa włókniny zatrzymała rozwój pęknięć do spodniej części laminatu. Ponadto laminat wykazuje zwiększenie odporności na działania środowiska, szczególnie na korozję w roztworze NaCl.

Zastrzeżenia patentowe

1. Laminat metal-szkło posiadający warstwę włókniny poliestrowej o gramaturze 339 g/m² **znamienny tym**, że w części środkowej laminatu znajduje się warstwa włókniny poliestrowej (1) o gramaturze 339 g/m² i o grubości od 4 mm do 8 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej (3) o grubości od 1 mm do 2 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną, przy czym warstwa samonaprawiająca się pierwsza (3) przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej (4) o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm, składającej się z mikrokapsulek o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości od 20 nm do 100 nm połączonych z żywicą termoplastyczną, zaś warstwa samonaprawiająca się druga (4) przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej (4) o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm, która nałożona jest na warstwę ceramiczną (5) o grubości od 5 μm do 12 μm znajdującą się na arkuszu blachy (6) ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną (5) o grubości od 5 μm do 12 μm z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą (4) o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm.
2. Sposób wytwarzania laminatu metal-szkło **znamienny tym**, że na dwa arkusze blachy (6) ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną (5) o grubości od 5 μm do 12 μm nanosi się obustronnie mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą (4) o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm, po czym na jeden z arkuszy blachy (6) ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną (5) o grubości od 5 μm do 12 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą (4) o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) o grubości 0,04 mm każda, na które nanosi się mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą (4) o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm, po czym nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości 0,5 mm do 1 mm, którą laminuje się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się pierwszą (3) o grubości od 1 mm do 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną, następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą (3) nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) o grubości 0,04 mm każda, na które nakłada się warstwę włókniny

poliestrowej (1) o gramaturze 339 g/m² i o grubości od 4 mm do 8 mm, następnie na warstwę włókniny poliestrowej (1) nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) o grubości 0,04 mm każda, po czym nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości 0,5 mm do 1 mm, którą laminuje się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się pierwszą (3) o grubości od 1 mm do 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną, następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą (3) nanosi się mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm, z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą (4) o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm, następnie nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) o grubości 0,04 mm każda, następnie nakłada się drugi z arkuszy blachy (6) ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną (5) o grubości od 5 μm do 12 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą (4) o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm, po czym wykonuje się pakiet próżniowy i odsysa się powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddaje się całość procesowi utwardzania w czasie 24 h w temperaturze 23°C.

3. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) w kierunku ułożenia 0°/0°.
4. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) w kierunku ułożenia 0°/90°.
5. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) w kierunku ułożenia +45°/-45°.
6. Sposób, według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia 0°.
7. Sposób, według zastrz. 2 albo 4, **znamienny tym**, że nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia 90°.
8. Sposób, według zastrz. 2 albo 5, **znamienny tym**, że nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych izoforonu w kierunku ułożenia +45°.

Rysunek

