

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 243790 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441552**

(22) Data zgłoszenia: **2022.06.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.11.21 BUP 47/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.10.09 WUP 41/2023**

(51) MKP:

B32B 15/20 (2006.01)

B32B 15/14 (2006.01)

B32B 15/092 (2006.01)

B32B 18/00 (2006.01)

B32B 17/02 (2006.01)

B32B 5/12 (2006.01)

B32B 37/10 (2006.01)

C08J 5/10 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

B64C 3/20 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MONIKA OSTAPIUK, Lublin, PL

JAROSŁAW BIENIAŚ, Dąbrowica, PL

PATRYK JAKUBCZAK, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

Paulina Pater, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Laminat aluminium-szkło i sposób jego wytwarzania

PL 243790 B1

Opis wynalazku

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

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.

Z artykułu "Self-healing composites: A state-of-the-art review" autorstwa N. J. Kanu, E. Gupta, U. K. Vates i G.K. Singh w czasopiśmie Composite Part A: Applied Science and Manufacturing Volume 121, June 2019, Pages 474–486 znany jest proces zniszczenia i samozabliźniania w kompozytach poddanych różnym testom mechanicznym. Jako warstwy samonaprawiające się zastosowane były nanorurki węglowe.

W artykule "Recovery of Mode I self-healing interlaminar fracture toughness of fiber metal laminate by modified double cantilever beam test" Autorstwa 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 "The interlaminar resistance of carbon fiber-Al 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.

Celem wynalazku jest wytworzenie laminatu aluminium-szkło odpornego na uderzenia i zginanie wykorzystywanego na skrzydła samolotu.

Istotą laminatu aluminium-szkło posiadającego od zewnętrznej strony arkusz blachy ze stopu aluminium, który na obu powierzchniach posiada warstwę ceramiczną z nałożoną warstwą żywicy polimerowej, według wynalazku, jest to, że w części środkowej laminatu znajdują się cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się o grubości od 1,5 mm do 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się przylega adhezyjnie warstwa żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm . Warstwa żywicy polimerowej nałożona jest na warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm znajdującą się na arkuszu blachy ze stopu aluminium o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm .

Istotą sposobu wytwarzania laminatu aluminium-szkło, według wynalazku, jest to, że na dwa arkusze blachy ze stopu aluminium o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm nakłada się obustronnie warstwę żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm , po czym pozostawia się na czas 3 h w temperaturze 23°C. Następnie na jeden z arkuszy blachy ze stopu aluminium o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm i warstwę żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm nakłada się kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości od 0,25 mm do 1 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminuje się ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymuje się cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się o grubości od 1,5 mm do 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową. Następnie nakłada się drugi z arkuszy blachy ze stopu aluminium o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm posiadający na obu po-

wierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm i warstwę żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm . Następnie wykonuje się pakiet próżniowy i odsysa się powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddaje się całość procesowi utwardzania w czasie 3 h w temperaturze 23°C.

Korzystnie jest, gdy nakłada się kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia 0°/0°/0°/0° albo 0°/90°/90°/0° albo +45°/-45°/-45°/+45°.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że otrzymuje się laminat aluminium-szkło o wysokich właściwościach odpornościowych i absorpcyjnych na uderzenia o niskiej prędkości oraz na zginanie trzypunktowe. Zastosowana warstwa zawierająca włókna szklane wypełnione środkiem samonaprawiającym się hamuje rozwój pęknięć w laminacie i uzyskuje się po 24 h efekt samonaprawy laminatu. Właściwości laminatu wytworzonego sposobem według wynalazku umożliwiają wykorzystanie go w przemyśle lotniczym.

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

Przykład 1

Sposób wytwarzania laminatu aluminium-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu AlCu_4MgI w stanie utwardzenia T3 według normy PN-EN 515:2017-05 o wymiarach 300 x 400 mm i grubości 0,5 mm poddano procesowi utleniania anodowego poprzez metodę elektrochemiczną w wodnym roztworze kwasu chromowego (VI), gdzie proces anodowania przebiegał w sposób następujący: oczyszczanie papierem ściernym o gradacji od 1000 do 2000 i odtłuszczanie acetonem blach ze stopu aluminium, odtłuszczanie alkaliczne, płukanie i trawienie w kąpeli sulfochromowej, płukanie, anodowanie w kwasie chromowym -bezwodnik kwasu chromowego w temperaturze 35–45°C przy napięciu $\approx 20\text{V}$ oraz w czasie ≈ 45 minut. Po procesie anodowania płukano w wodzie dwa arkusze blachy 1 przez 15 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 10 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1 powleczono warstwą środka uaktywniającego powierzchnię na bazie syntetycznej żywicy polimerowej o udziale masowym alkohol diacetonowy 35%, chromian strontu (VI) 1%, alkohol metylowy 1%, keton metylowo-etylowy – Butanon 25%, tetrahydrofuran 20%, 1-metoksyproman-2-ol 5%, żywica fenolowo-formaldehadowa 1%, eter glicydowy polimeru fenolowo-formaldehadowego 1%, żywica epoksydowa 5%, woda 5%, eter 3-(trimetoksylilo) propyloglicydylowy 1%, tworząc warstwę żywicy polimerowej 3 o grubości 20 μm . Następnie pozostawiono na czas 3 h w temperaturze 23°C. Po wysuszeniu na jeden z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3 nałożono kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia 0°/0°/0°/0° o grubości 1 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową. Następnie nałożono drugi z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3. Całość ułożono na formie aluminiowej i za pomocą pakietu próżniowego odesano powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddano całość procesowi utwardzania w temperaturze 23°C. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością 1°C/min. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 3 h.

W wytworzonym laminacie aluminium-szkło w części środkowej znajdują się cztery, jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4 przylega adhezyjnie warstwa żywicy polimerowej 3 o grubości 20 μm . Warstwa żywicy polimerowej 3 nałożona jest na warstwę ceramiczną 2 o grubości 10 μm znajdującą się na arkuszu blachy 1 ze stopu AlCu_4MgI o grubości 0,5 mm. Arkusz blachy 1 na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 2 o grubości 10 μm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej 3 o grubości 20 μm .

Otrzymany laminat poddano badaniom na trzypunktowe zginanie, w którym po 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 5 m/s w zakresie energii 5 J i 10 J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast po 24 h pojawił się efekt samonaprawy struktury.

Przykład 2

Sposób wytwarzania laminatu aluminium-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu AlCu_4MgI w stanie utwardzenia T3 według normy PN-EN 515:2017-05 o wymiarach 300 x 400 mm

i grubości 0,3 mm poddano procesowi utleniania anodowego poprzez metodę elektrochemiczną w wodnym roztworze kwasu chromowego (VI), gdzie proces anodowania przebiegał w sposób następujący: oczyszczanie papierem ściernym o gradacji od 1000 do 2000 i odtłuszczenie acetonem blach ze stopu aluminium, odtłuszczenie alkaliczne, płukanie i trawienie w kąpeli sulfochromowej, płukanie, anodowanie w kwasie chromowym -bezwodnik kwasu chromowego w temperaturze 35°–45°C przy napięciu ≈ 20 V oraz w czasie ≈ 45 minut. Po procesie anodowania płukano w wodzie dwa arkusze blachy 1 przez 15 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 8 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1 powleczono warstwą środka uaktywniającego powierzchnię na bazie syntetycznej żywicy polimerowej o udziale masowym alkohol diacetonowy 35%, chromian strontu (VI) 1%, alkohol metylowy 1%, keton metylowo-etylowy – Butanon 25%, tetrahydrofuran 20%, 1-metoksypropan-2-ol 5%, żywica fenolowo-formaldehydowa 1%, eter glicydowy polimeru fenolowo-formaldehydowego 1%, żywica epoksydowa 5%, woda 5%, eter 3-(trimetoksylilo) propyloglicydylowy 1%, tworząc warstwę żywicy polimerowej 3 o grubości 10 μm . Następnie pozostawiono na czas 3 h w temperaturze 23°C. Po wysuszeniu na jeden z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3 nałożono kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia 0°/90°/90°/0° o grubości 0,25 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 o grubości 1,5 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową. Następnie nałożono drugi z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3. 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. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością 1°C/min. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 3 h.

W wytworzonym laminacie aluminium-szkło w części środkowej znajdują się cztery, jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 o grubości 1,5 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4 przylega adhezyjnie warstwa żywicy polimerowej 3 o grubości 10 μm . Warstwa żywicy polimerowej 3 nałożona jest na warstwę ceramiczną 2 o grubości 8 μm znajdującą się na arkuszu blachy 1 ze stopu AlCu_4MgI o grubości 0,3 mm. Arkusz blachy 1 na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 2 o grubości 8 μm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej 3 o grubości 10 μm .

Otrzymany laminat poddano badaniom na trzypunktowe zginanie, w którym po 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 1 m/s w zakresie energii 5J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast po 24h pojawił się efekt samonaprawy struktury.

Przykład 3

Sposób wytwarzania laminatu aluminium-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu AlCu_4MgI w stanie utwardzenia T3 według normy PN-EN 515:2017-05 o wymiarach 300 x 400 mm i grubości 0,5 mm poddano procesowi utleniania anodowego poprzez metodę elektrochemiczną w wodnym roztworze kwasu chromowego (VI), gdzie proces anodowania przebiegał w sposób następujący: oczyszczanie papierem ściernym o gradacji od 1000 do 2000 i odtłuszczenie acetonem blach ze stopu aluminium, odtłuszczenie alkaliczne, płukanie i trawienie w kąpeli sulfochromowej, płukanie, anodowanie w kwasie chromowym -bezwodnik kwasu chromowego w temperaturze 35°–45°C przy napięciu ≈ 20 V oraz w czasie ≈ 45 minut. Po procesie anodowania płukano w wodzie dwa arkusze blachy 1 przez 15 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 12 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1 powleczono warstwą środka uaktywniającego powierzchnię na bazie syntetycznej żywicy polimerowej o udziale masowym alkohol diacetonowy 35%, chromian strontu (VI) 1%, alkohol metylowy 1%, keton metylowo-etylowy – Butanon 25%, tetrahydrofuran 20%, 1-metoksypropan-2-ol 5%, żywica fenolowo-formaldehydowa 1%, eter glicydowy polimeru fenolowo-formaldehydowego 1%, żywica epoksydowa 5%, woda 5%, eter 3-(trimetoksylilo) propyloglicydylowy 1%, tworząc warstwę żywicy polimerowej 3 o grubości 30 μm . Następnie pozostawiono na czas 3 h w temperaturze 23°C. Po wysuszeniu na jeden z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach

warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3 nałożono kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia $+45^{\circ}/-45^{\circ}/-45^{\circ}/+45^{\circ}$ o grubości 1 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową. Następnie nałożono drugi z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3. 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. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością 1°C/min. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 3 h.

W wytworzonym laminacie aluminium-szkło w części środkowej znajdują się cztery, jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4 przylega adhezyjnie warstwa żywicy polimerowej 3 o grubości 30 µm. Warstwa żywicy polimerowej 3 nałożona jest na warstwę ceramiczną 2 o grubości 12 µm znajdującą się na arkuszu blachy 1 ze stopu AlCu_4MgI o grubości 0,5 mm. Arkusz blachy 1 na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 2 o grubości 12 µm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej 3 o grubości 30 µm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na trzypunktowe: zginanie, w którym po 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 2 m/s w zakresie energii 5J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast po 24 h pojawił się efekt samonaprawy struktury.

Zastrzeżenia patentowe

1. Laminat aluminium-szkło posiadający od zewnętrznej strony arkusz blachy (1) ze stopu aluminium, który na obu powierzchniach posiada warstwę ceramiczną (2) z nałożoną warstwą żywicy polimerowej (3) **znamienny tym**, że w części środkowej laminatu znajdują się cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się (4) o grubości od 1,5 mm do 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową, przy czym do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się (4) przylega adhezyjnie warstwa żywicy polimerowej (3) o grubości od 10 µm do 30 µm, która nałożona jest na warstwę ceramiczną (2) o grubości od 8 µm do 15 µm znajdującą się na arkuszu blachy (1) ze stopu aluminium o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną (2) o grubości od 8 µm do 15 µm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej (3) o grubości od 10 µm do 30 µm.
2. Sposób wytwarzania laminatu aluminium-szkło **znamienny tym**, że na dwa arkusze blachy (1) ze stopu aluminium o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną (2) o grubości od 8 µm do 15 µm nakłada się obustronnie warstwę żywicy polimerowej (3) o grubości od 10 µm do 30 µm, po czym pozostawia się na czas 3 h w temperaturze 23°C, następnie na jeden z arkuszy blachy (1) ze stopu aluminium o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną (2) o grubości od 8 µm do 15 µm i warstwę żywicy polimerowej (3) o grubości od 10 µm do 30 µm nakłada się kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości od 0,25 mm do 1 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminuje się ręcznie żywicą epoksydową i otrzymuje się cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się (4) o grubości od 1,5 mm do 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową, po czym nakłada się drugi z arkuszy blachy (1) ze stopu aluminium o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną (2) o grubości od 8 µm do 15 µm i warstwę żywicy polimerowej (3) o grubości od 10 µm do 30 µm, następnie wykonuje się pakiet próżniowy i odsysa się powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddaje się całość procesowi utwardzania w czasie 3 h w temperaturze 23°C.

3. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nakłada się kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia $0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$.
4. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nakłada się kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia $0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}$.
5. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nakłada się kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia $+45^{\circ}/-45^{\circ}/-45^{\circ}/+45^{\circ}$.

Rysunek

