

|                                     |                        |
|-------------------------------------|------------------------|
| <b>DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO</b> | <b>102021000001073</b> |
| <b>Data Deposito</b>                | <b>21/01/2021</b>      |
| <b>Data Pubblicazione</b>           | <b>21/07/2022</b>      |

Classifiche IPC

| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| B              | 29            | C                  | 64            | 35                 |

Titolo

Apparecchiatura per la finitura superficiale di articoli polimerici poliammidici ottenuti mediante manifattura additiva e metodo di finitura relativo

## Titolo

### Apparecchiatura per la finitura superficiale di articoli polimerici poliammidici ottenuti mediante manifattura additiva e metodo di finitura relativo

#### Ambito dell'Invenzione

La presente invenzione si riferisce in generale al campo dei trattamenti di finitura superficiale di articoli in materiale polimerico realizzati mediante tecniche di manifattura additiva e più in particolare riguarda un'apparecchiatura e un metodo per la finitura superficiale di tali articoli, in special modo quelli realizzati a partire da materiale poliammidico.

#### Stato della tecnica

Come è noto, i processi di manifattura additiva, detti comunemente di stampa 3D, consentono di riprodurre oggetti tridimensionali a partire da corrispondenti modelli realizzati con software di modellazione in tre dimensioni. Macchine, apparecchiature e interi sistemi basati su questi processi si stanno diffondendo con crescente rapidità sul mercato grazie anche alla riduzione del loro costo e ad un'offerta sempre più diversificata che copre dalle apparecchiature di tipo professionale o ad uso industriale fino a quelle, di tipo desktop, per uso da ufficio e domestico.

L'impiego delle stampanti 3D si è rapidamente esteso da quello della prototipazione rapida ad una miriade di altre applicazioni nei settori più disparati, dall'architettura all'intrattenimento, dal settore biomedicale a quello spaziale, solo per citarne alcuni.

In generale, i processi di stampa 3D prevedono la deposizione a strati di un idoneo materiale fino ad ottenere l'oggetto in tre dimensioni. La tecnologia più diffusa, soprattutto in virtù del suo basso costo, è la stampa a deposizione o FFF/FDM (Fused Filament Fabrication / Fused Deposition Modeling), in cui un filamento polimerico viene riscaldato fino alla fusione e fatto passare attraverso un ugello che, guidato dal software, si muove depositando il materiale per formare strati sovrapposti. I materiali polimerici più comunemente utilizzati in questo tipo di tecnologia sono l'ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene) e il PLA (acido polilattico). In altre tecnologie vengono impiegati materiali polimerici o metallici in polvere o materiali polimerici liquidi.

Lo spessore degli strati è tipicamente 50-100 micron, ma si può arrivare a spessori dell'ordine di 10 micron, con conseguente allungamento dei tempi di fabbricazione. Il grado di finitura migliora ovviamente con la riduzione dello spessore degli strati, ma la superficie degli oggetti si presenta comunque relativamente striata, ruvida e porosa, per cui gli oggetti possono presentare proprietà indesiderate (ad esempio, possono impregnarsi di liquidi) oppure possono avere un aspetto esteriore inadeguato alla loro destinazione finale (ad esempio, nel caso di oggetti decorativi). In altri casi, la ruvidità superficiale non consente di rispettare specifiche e/o tolleranze dimensionali desiderate (ad esempio, nel caso in cui l'oggetto prodotto mediante stampa 3D sia uno stampo). In tutti questi casi, ed in altri non citati legati alla qualità della superficie del pezzo prodotto, si deve ricorrere a trattamenti di finitura superficiale.

Un metodo noto per la finitura superficiale di articoli in materiale plastico ottenuti, ad esempio, mediante stampaggio ad iniezione, prevede l'immersione dell'articolo in un solvente compatibile con il materiale plastico o l'esposizione dell'articolo ai vapori di questo solvente per un tempo prefissato sufficiente a provocare una limitata solubilizzazione superficiale del materiale plastico che ne favorisce lo scorrimento sulla superficie dell'articolo sufficiente a spianare le asperità presenti (si veda ad esempio US5448838).

Questo metodo è stato esteso anche alla finitura superficiale di articoli in materiale plastico ottenuti mediante stampa 3D. Si vedano in proposito WO03/089218, WO2007/044007, WO2008/088761, WO2010/002643 e WO2018/235121. Ad esempio, in WO2010/002643 il pezzo da rifinire viene immerso freddo e a pressione atmosferica in una camera satura di vapori di idoneo solvente che, per effetto del forte gradiente termico, condensa sulla superficie del pezzo solubilizzando uno strato superficiale. In WO2018/235121, a nome della presente richiedente, il pezzo è in equilibrio termico col vapore che quindi non condensa sul pezzo ma penetra nella sua superficie per una profondità controllabile producendo una plastificazione temporanea di uno strato superficiale con abbassamento della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  del materiale.

Come solventi adatti per queste applicazioni, essenzialmente destinate alla finitura superficiale di pezzi in ABS e PLA, sono stati proposti solventi alogenati (ad esempio, tricloroetilene, idrofluorocarburi) e loro miscele, chetoni (quali acetone, metiletilchetone e analoghi) da scegliere a seconda del materiale plastico e delle condizioni operative.

Un'altra famiglia di materiali polimerici utilizzati nella stampa 3D è quella dei materiali poliammidici, in special modo quelli alifatici come il nylon. Con il termine di nylon si indicano in particolare le poliammidi alifatiche che possono essere del tipo AB o AABB, dove A e B indicano rispettivamente i gruppi funzionali -NH e -CO. Le poliammidi del tipo AB hanno formula generale  $(-NH-(CH_2)_x-CO-)_n$ , essendo n il numero di unità ripetitive, mentre quelle del tipo AABB hanno formula generale  $(-NH-(CH_2)_x-NH-CO-(CH_2)_{(y-2)}-CO-)_n$ . La temperatura di rammollimento ha inizio a 235 °C (per il nylon 6 a 160 °C), quella di fusione è intorno a 250 °C (210-220 °C per il nylon 6).

Le tecnologie di manifattura additiva per i vari tipi di nylon sono essenzialmente tre:

- la modellazione a deposizione fusa (FDM o FFF) è la forma di stampa 3D più diffusa. Le stampanti 3D FDM realizzano le parti fondendo ed estrudendo il filamento termoplastico, che un ugello di stampa deposita strato per strato nell'area di stampa. Questa tecnica è adatta per modelli *Proof-of-Concept* di base, nonché per la prototipazione veloce e a basso costo di parti semplici. Le linee degli strati depositati uno sull'altro tendono a essere visibili, conferendo un aspetto ruvido alle parti stampate. La FDM offre una risoluzione e una precisione inferiore rispetto alla stereolitografia e alla sinterizzazione laser selettiva, e non è l'opzione più adatta per la stampa di design complessi o parti con dettagli elaborati.
- La tecnologia SLS (Sinterizzazione Laser Selettiva) utilizza un laser ad alta potenza per fondere piccole particelle di polvere di polimeri. La polvere non fusa sostiene la parte durante il processo di stampa ed elimina la necessità di strutture di supporto dedicate. Ciò rende la sinterizzazione laser selettiva ideale per geometrie complesse, dettagli interni o in negativo e pareti sottili. Le parti

prodotte tramite stampa SLS hanno delle caratteristiche meccaniche eccellenti, con una forza simile a quella delle parti create ad iniezione ma con un certo grado di porosità che non garantisce l'impermeabilità dei pezzi prodotti con questa tecnologia. Le parti SLS hanno finiture superficiali leggermente ruvide e linee dei livelli meno visibili rispetto alla tecnologia FDM.

- La tecnologia MJF (*Multi Jet Fusion*) è basata sull'utilizzo di polveri disposte a formare un letto di polvere che viene riscaldato all'inizio in modo uniforme. Successivamente viene depositato un agente di fusione (fusion agent) nei punti in cui è necessario fondere selettivamente le particelle; un agente di rifinitura viene depositato intorno ai contorni, per migliorare la risoluzione delle parti. La sorgente utilizzata per il riscaldamento è una lampada IR che agisce passando al di sopra della superficie del letto di polvere. Il materiale depositato cattura il calore e contribuisce a distribuirlo in modo uniforme. La differenza sostanziale con la SLS è la capacità selettiva del riscaldamento che migliora la possibilità di ottenere dettagli complessi e aumenta la velocità di stampa.

Qualunque sia il metodo di stampa 3D impiegato, gli articoli in nylon risultanti presentano una problematica simile a quella degli articoli in ABS, PLA, e altri materiali, ossia ruvidità e rugosità superficiale, porosità ed altre disomogeneità superficiali che devono essere rimosse mediante trattamenti di finitura successivi alla loro produzione, benché in misura diversa a seconda della tecnica specifica usata.

In WO2018/127683 viene descritto un apparecchio ed un metodo per il post-trattamento di un pezzo polimerico in materiale termoplastico, in particolare poliammide o poliuretano, realizzato mediante manifattura additiva. Il metodo prevede di disporre il pezzo prodotto in una camera di trattamento, alimentare una quantità controllata di solvente previamente vaporizzato nella camera per effetto di una pressione negativa tra 10 e 400 mbar in essa applicata. La camera viene riscaldata fino a un massimo di 100°C mentre il pezzo viene raffreddato per creare un gradiente termico tra il vapore di solvente e la superficie del pezzo, per cui il solvente condensa su di essa. Riapplicando una pressione negativa il solvente viene quindi rievaporato e recuperato al termine del tempo di trattamento prefissato, che è determinato da un controllore di processo in base a un parametro associato al pezzo, quale rugosità, geometria e simili.

Il solvente è scelto tra 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (HFIP), dimetilformammide, acido solforico, m-cresolo, acido formico, acido trifluoroacetico, e alcol benzilico e comunque un solvente che presenta proprietà di creare forti legami idrogeno.

WO2018/127683 descrive anche un'apparecchiatura per attuare il suddetto metodo che comprende un serbatoio per il solvente liquido, una camera di trattamento comunicante col serbatoio in modo da poter controllare l'afflusso del solvente, un controllore configurato per eseguire un post-trattamento controllato di un pezzo polimerico ottenuto per manifattura additiva disposto nella camera di trattamento mediante il solvente in base ad almeno un parametro associato al pezzo. L'apparecchiatura comprende inoltre: un sistema di alimentazione del solvente a monte della camera di trattamento, un elemento riscaldante per il solvente e una pompa per fare il vuoto nella camera, tutti controllati dal sistema di controllo per alimentare una quantità controllata di solvente vaporizzato nella camera di trattamento. Sono previsti mezzi per riscaldare la camera di trattamento e per raffreddare il pezzo in modo da far condensare il vapore sulla sua superficie. Al termine del trattamento la rievaporazione del solvente per il suo recupero viene ottenuta creando di nuovo una pressione negativa nella camera per mezzo della pompa a vuoto.

Il processo secondo WO2018/127683 si basa sulla condensazione rapida del solvente sul pezzo allo scopo di ottenere un tempo di trattamento molto rapido (viene indicato un tempo minimo di 5 secondi per il nylon). Inoltre il solvente usato, l'HFIP, che è molto aggressivo, naturalmente contribuisce all'esecuzione della lavorazione del pezzo in tempi molto veloci. Queste due condizioni introducono però una forte criticità sulla possibilità di controllo del processo di solubilizzazione dello strato superficiale, la quale impone un accurato controllo di tutti i parametri operativi. In particolare, a tale scopo in WO2018/127683 viene implementato: a) un software per calcolare, su una serie di parametri fisici dell'oggetto, la quantità esatta di solvente da erogare; b) un sistema che in maniera precisa regoli la differenza di temperatura tra oggetto e solvente (viene ipotizzato un raffreddamento dell'oggetto in alcuni casi); c) un sistema che crea un vuoto spinto, per controllare al meglio l'evaporazione del solvente, e; d) un sistema di monitoraggio in tempo reale per verificare la quantità di solvente assorbito

su un provino, onde evitare che la condensazione sia eccessiva e gli oggetti vengano rovinati. Tutti questi sistemi sono complessi, ma necessari, altrimenti la lavorazione sarebbe difficilmente controllabile.

È quindi molto sentita l'esigenza di poter provvedere alla finitura superficiale di pezzi in materiale poliammidico, quale il nylon, ottenuti mediante tecniche di manifattura additiva in modo efficiente e sicuro, con tempi di trattamento accettabili e ad un costo accessibile.

#### Sintesi dell'Invenzione

È pertanto uno scopo della presente invenzione quello di fornire un metodo per la finitura superficiale di articoli polimerici in materiale poliammidico ottenuti mediante manifattura additiva che consenta di rimuovere rugosità, porosità ed altre disomogeneità presenti sulla loro superficie evitando nel contempo ogni possibile rischio di danneggiamento delle loro caratteristiche estetiche e/o funzionali.

Un altro scopo della presente invenzione è di fornire un metodo del tipo summenzionato in cui il trattamento di finitura superficiale venga eseguito in maniera efficiente ottimizzando la qualità del risultato ottenuto e i tempi e i costi del trattamento.

Un altro scopo della presente invenzione è di fornire un metodo del tipo summenzionato che consenta un adeguato controllo del processo senza ricorrere a condizioni operative gravose, materiali di processo pericolosi per un operatore e/o sistemi di controllo complessi.

È ancora uno scopo della presente invenzione quello di fornire un'apparecchiatura per la finitura superficiale di articoli polimerici in materiale poliammidico ottenuti mediante manifattura additiva che consenta di attuare il metodo di finitura superficiale sopra menzionato in modo efficiente e facilmente gestibile da parte di un operatore.

Questi scopi vengono raggiunti con l'apparecchiatura ed il metodo per la finitura superficiale di articoli polimerici in materiale poliammidico ottenuti mediante manifattura additiva sostanzialmente come rivendicato nelle rivendicazioni annesse.

Secondo un primo aspetto della presente invenzione viene fornita un'apparecchiatura per la finitura superficiale di articoli polimerici in materiale poliammidico ottenuti mediante manifattura additiva, comprendente

- una camera di trattamento configurata per ricevere almeno un articolo e dotata di mezzi di chiusura ermetica;
- mezzi riscaldanti di detta camera ermeticamente chiusa, per portare la sua temperatura interna ad una temperatura di processo prefissata e per mantenerla a detta temperatura per tutta la durata del trattamento;
- un serbatoio per un liquido di processo in comunicazione di fluido con detta camera per immettere detto liquido di processo in detta camera una volta raggiunta detta temperatura di processo, per cui parte di detto liquido vaporizza ed il vapore formatosi viene a contatto con la superficie di detto articolo provocando il rammollimento di uno suo strato superficiale, mentre una parte di detto liquido rimane in fase liquida sul fondo di detta camera in equilibrio termodinamico con detto vapore;
- mezzi di ventilazione interna posti in detta camera per mantenere in agitazione l'atmosfera di vapore in essa formatosi, atti ad essere attivati al momento dell'immissione di detto liquido di processo entro detta camera;
- un'unità di recupero del liquido di processo comprendente mezzi scambiatori di calore per raffreddare il liquido scaricato dal fondo di detta camera per effetto della sovrappressione in essa formatasi al termine della fase di contatto tra il vapore e la superficie dell'articolo e per condensare il vapore di detto liquido presente in detta camera.

Preferibilmente, sono previsti mezzi per immettere aria entro detta camera per trascinare il vapore del liquido di processo verso detti mezzi scambiatori.

Preferibilmente, sono previsti mezzi di raffreddamento e lavaggio delle pareti di detta camera una volta che la maggior parte del vapore in essa presente è stata rimossa.

Preferibilmente, detti mezzi di raffreddamento e lavaggio delle pareti comprendono un serbatoio refrigerato per un liquido di lavaggio e mezzi per l'erogazione di detto liquido entro detta camera.

Preferibilmente, detto liquido di processo è un solvente protonico polare, in special modo acido acetico puro.

Secondo un altro aspetto della presente invenzione viene fornito un metodo per la finitura superficiale di articoli polimerici in materiale poliammidico ottenuti mediante manifattura additiva comprendente le fasi di:

- disporre almeno uno di detti articoli in una camera di trattamento e chiudere ermeticamente detta camera;
- riscaldare detta camera e l'articolo in essa contenuto ad una temperatura prefissata di processo;
- raggiunta detta temperatura prefissata, immettere in detta camera un liquido di processo che in parte vaporizza e il vapore formatosi viene a contatto con la superficie di detto articolo penetrando in essa per abbassare la temperatura di transizione vetrosa del materiale almeno in uno strato superficiale di esso, causando in tal modo un rammollimento del materiale ed il suo scorrimento, una parte di detto liquido rimanendo sul fondo di detta camera come fase liquida in equilibrio termodinamico con detto vapore, ad una sovrappressione compresa tra 100 e 400 kPa e a detta temperatura di processo per un tempo di contatto prefissato;
- trascorso detto tempo di contatto prefissato tra detto vapore e detto articolo, depressurizzare rapidamente detta camera, utilizzando detta sovrappressione per spingere detto liquido di fondo verso un'unità di recupero in cui viene raffreddato e raccolto;
- scaricare il vapore presente in detta camera verso detta unità di recupero in cui il vapore viene condensato e raccolto.

Preferibilmente, il metodo comprende l'immissione di aria entro detta camera, dopo detta rapida riduzione di pressione, per spingere il vapore in essa presente verso detta unità di recupero in cui il vapore viene condensato e raccolto.

Preferibilmente, il metodo comprende far circolare in detta camera un liquido di raffreddamento e lavaggio delle pareti di essa prima di aprirla per rimuovere l'articolo trattato.

Preferibilmente, detto liquido di processo è un solvente protonico polare, in special modo acido acetico puro.

Preferibilmente, la temperatura di processo è pochi gradi superiore alla temperatura di ebollizione di detto liquido di processo a pressione atmosferica.

Preferibilmente, detta temperatura di processo è circa 120°C quando il liquido di processo è acido acetico puro.

#### Breve descrizione dei disegni

Ulteriori caratteristiche e vantaggi dell'apparecchiatura per la finitura superficiale di articoli polimerici poliammidici ottenuti mediante manifattura additiva e del metodo di finitura relativo risulteranno chiari dalla descrizione che segue di loro forme di realizzazione fatte con riferimento ai disegni annessi in cui:

la figura 1 è uno schema dell'apparecchiatura secondo l'invenzione;

la figura 2 è un diagramma a blocchi illustrante il processo di finitura superficiale secondo l'invenzione;

#### Descrizione dettagliata dell'invenzione

Con riferimento alla figura 1, l'apparecchiatura per la finitura superficiale di pezzi in materiale termoplastico ottenuti mediante manifattura additiva (stampa 3D) comprende un recipiente 1 delimitante al suo interno una camera 2 per il trattamento di uno o più pezzi in materiale termoplastico, in special modo un materiale poliammidico quale ad esempio il nylon 6,6. Il recipiente 1 è dotato di un coperchio 3 che consente di chiudere a tenuta ermetica la camera 2.

L'apparecchiatura comprende inoltre un serbatoio principale per un materiale liquido di processo 10 collegato al recipiente 1 e comunicante a fluido in modo controllato con la camera 2. Il materiale liquido di processo è una sostanza o un composto o una miscela di composti idoneo a produrre almeno un rammollimento superficiale del pezzo se posto a contatto con esso in condizioni di processo opportune. Detto materiale è preferibilmente un composto protonico polare e in modo particolarmente preferito acido acetico puro.

Il recipiente 1 è dotato di mezzi riscaldanti, schematicamente mostrati in figura 1 e indicati con 4, per portare la temperatura della camera a una temperatura operativa prefissata e per mantenere detta temperatura per tutta la durata del trattamento del pezzo. Per evitare dispersione del calore, il recipiente 1 è isolato termicamente con materiale isolante, non mostrato nella figura.

In particolare i mezzi riscaldanti 4 sono posizionati sulla parete esterna del serbatoio 1 e possono essere dei tappetini adesivi riscaldanti in silicone, oppure degli elementi riscaldanti in ceramica, o qualunque altro mezzo adatto a portare la temperatura della vasca interna alla temperatura di processo prefissata, ad esempio, nel caso in cui il liquido di processo è acido acetico puro, alla temperatura di circa 120°C in tempi dell'ordine dei 10 – 20 minuti.

Il recipiente 1 è dotato anche di un dispositivo di controllo 5 della temperatura interna della camera 1 e di un dispositivo di controllo 6 della pressione interna della camera 1 che sono collegati a un controllore di processo il quale regola l'apporto di calore dei mezzi riscaldanti 4 per mantenere le condizioni operative prefissate nel corso del trattamento.

Sono previsti inoltre mezzi di ventilazione interna, genericamente indicati con 7 in figura 1, per mantenere un'atmosfera omogenea, quanto a temperatura e concentrazione, all'interno della camera 2.

In particolare detti mezzi di ventilazione interna 7 possono essere costituiti da una ventola 8, posta ad esempio in corrispondenza del fondo della camera 2 e distanziata da esso di alcuni centimetri, connessa magneticamente ad un motore 9 esterno alla camera 2, destinata a mantenere l'omogeneizzazione dell'atmosfera interna al serbatoio 1.

Il pezzo o i pezzi uscenti dalla sezione di manifattura additiva (non mostrata in quanto non rientrante nell'ambito della presente invenzione), la cui superficie deve essere rifinita per eliminare rugosità, porosità e locali disomogeneità, vengono sospesi o appoggiati su supporti idonei, non mostrati, presenti nella camera 2 del recipiente 1. Quindi il coperchio 3 viene chiuso ermeticamente e i mezzi riscaldanti 4 vengono accesi una volta che la camera 2 è stata chiusa a tenuta stagna.

Dal fondo del recipiente 1 si estende un condotto di scarico 18 su cui è montata una valvola di sfogo 15 attraverso la quale la camera 2 è connessa con l'esterno. Durante la fase di riscaldamento della camera 2 la valvola 15 viene mantenuta aperta, in modo da sfogare verso l'esterno l'aumento di pressione dovuto al riscaldamento dell'aria contenuta nella camera 2. L'aria scaricata all'esterno passa attraverso un filtro abbattitore 21, per cui la pressione finale nella camera 2, una volta raggiunta la

temperatura di processo prefissata, sarà la pressione di equilibrio con il filtro 21, che però è ritenuta essere praticamente uguale alla pressione atmosferica.

Il serbatoio principale per il liquido di processo 10 è chiuso a tenuta stagna e comunica con la camera 2 attraverso una pompa peristaltica 11, o equivalente, per dosare la quantità di liquido da immettere nella camera 2, e una valvola di controllo 12. Il serbatoio per il liquido 10 comunica con la camera 2 anche attraverso un condotto di bilanciamento della pressione 13 intercettato da una valvola 14. Nel momento in cui viene immesso il liquido dentro la camera 2, ossia quando la camera 2 ha raggiunto la temperatura prefissata di processo, viene chiusa la valvola 15, vengono aperte le valvole 12 e 14 e contemporaneamente viene attivata la pompa peristaltica 11. Lo scopo di aprire la valvola 14 è quello di realizzare un circuito chiuso tra la camera 2 e il serbatoio 10, in modo che l'immissione di liquido nella camera 2 non ne faccia aumentare la pressione.

Il liquido, appena immesso nella camera 2, almeno in parte vaporizza e allo stesso tempo viene anche azionata la ventola 8 e mantenuta in azione per tutto il periodo del trattamento di finitura del pezzo, in modo da mantenere in agitazione l'atmosfera di vapore formatosi rendendo omogenea la temperatura all'interno della camera 2 e assicurando una distribuzione uniforme del vapore sulla superficie del pezzo.

Il volume di liquido di processo che viene immesso nella camera 2 è tale per cui, considerando il volume della camera 2 e la temperatura di processo, una certa frazione di detto volume rimanga sul fondo della camera 2 come fase liquida in equilibrio termodinamico col vapore contenuto nella camera 2.

L'apparecchiatura comprende inoltre un'unità di recupero del liquido di processo impiegato in ogni ciclo di lavorazione, detta unità essendo indicata genericamente con 34. L'unità di recupero del liquido di processo comprende mezzi di scambio termico 16, fungenti da condensatore del vapore e per il raffreddamento del liquido condensato, e un serbatoio di raccolta del condensato 17. La camera 2 comunica col condensatore 16 attraverso il condotto di scarico 18 e la valvola 15, mentre a valle del serbatoio di raccolta del condensato è previsto il filtro 21. Si comprenderà che nella presente forma realizzativa dell'invenzione viene vantaggiosamente utilizzato il medesimo circuito

comprendente l'unità di recupero del liquido di processo sia per eseguire la funzione di recupero che per l'iniziale sfogo dell'aria dalla camera 2 durante la fase di riscaldamento.

Per effetto della sovrappressione venutasi a creare nella camera 2 (indicativamente da 100 a 400 kPa) al termine della fase di contatto tra il vapore del liquido di processo e la superficie del pezzo in lavorazione, all'apertura della valvola 15 la fase liquida viene spinta dal fondo della camera 2 verso il serbatoio di raccolta del condensato 17. In questa fase il condensatore 16 funge da scambiatore di calore per abbassare semplicemente la temperatura del liquido.

Il condotto di scarico 18 che connette la camera 2 alla valvola 15 è pescante dal fondo della camera 2, per cui il liquido è la prima fase ad uscire all'apertura della valvola 15. La valvola 15, esterna alla camera 2, si trova sopra il livello del liquido presente sul fondo di essa, per cui durante la lavorazione il liquido non riempie completamente il tubo e non bagna la valvola.

Si deve notare che il recupero del liquido presente sul fondo della camera 2 è conseguito grazie alla sovrappressione presente nella camera 2 che deve essere ridotta alla pressione atmosferica nel più breve tempo possibile per evitare difetti sulla superficie del pezzo trattato.

Poiché la condensazione del liquido di processo può richiedere una temperatura relativamente bassa del fluido termovettore, il condensatore 16 può essere vantaggiosamente combinato con un gruppo refrigerante 33, nel quale il fluido termovettore viene refrigerato attraverso un gruppo frigorifero.

Una volta che tutta la fase liquida è stata espulsa dalla camera 2, deve essere scaricata anche tutta la fase vapore che ancora la riempie. A tale scopo l'apparecchiatura comprende una pompa per l'aria 19 che, attraverso una valvola 20 immette aria esterna nella camera 2. Quando la pompa dell'aria 19 viene accesa e la relativa valvola 20 viene aperta, mantenendo aperta la valvola 15, una miscela di aria e vapore viene spinta verso il condensatore 16. Il condensato che si produce viene raccolto per gravità nel serbatoio di raccolta del condensato 17. Una pompa 22 trasferisce il condensato al serbatoio principale 10 del liquido di processo al termine del ciclo di funzionamento del condensatore 16, mentre l'aria contenente ancora piccole

quantità di vapore del liquido di processo non condensato viene scaricata all'esterno previo passaggio nel filtro 21.

L'apparecchiatura comprende inoltre un'unità di raffreddamento e lavaggio delle pareti della camera 2, genericamente indicata con 23. È preferibile prevedere questa unità perché, terminata la fase di recupero del liquido di processo, la camera 2 si trova ancora a temperatura elevata e con una certa piccola percentuale di liquido di processo (condensato per lo più sulle pareti che si stanno raffreddando). Per poter aprire in sicurezza il recipiente 1 dove è avvenuto il trattamento del pezzo senza dover attendere che si raffreddi naturalmente, la temperatura deve scendere circa alla temperatura ambiente e non deve essere presente liquido di processo.

A tale scopo l'unità di raffreddamento e lavaggio 23 comprende un serbatoio 24 contenente una soluzione di lavaggio, un sistema di raffreddamento della soluzione di lavaggio 25, una pompa 26 della soluzione di lavaggio che preleva la soluzione di lavaggio dal serbatoio 24 e, attraverso una valvola 27, la invia nella camera 2 per la distribuzione sulle pareti.

In particolare, per distribuire sulle pareti il liquido di lavaggio possono essere previsti ugelli spruzzatori 28 posizionati nella parte alta o cielo della camera 2 e rivolti verso le pareti interne del serbatoio 1. La soluzione di lavaggio utilizzata torna nel serbatoio 24 attraverso il condotto di scarico 18 e un condotto 29 intercettato da una valvola 30, che viene aperta per le operazioni di lavaggio, mentre la valvola 15 è chiusa. La circolazione della soluzione di raffreddamento e lavaggio termina quando la temperatura nella camera 2 ha raggiunto un valore prefissato, prossimo alla temperatura ambiente.

Preferibilmente, prima di aprire il recipiente 1 la pompa 19 immette nella camera 2 aria esterna per assicurarne la completa asciugatura. L'aria di asciugatura viene scaricata all'esterno attraverso il condotto di scarico 18 e il filtro abbattitore 21.

L'apparecchiatura è controllata da un'unità di controllo 31 (ad esempio, Raspberry o simile) ed è presente un'interfaccia (display) 32 tramite la quale l'operatore imposta la lavorazione e monitora le fasi del ciclo macchina.

I componenti dell'apparecchiatura sopra descritti, le relative connessioni fluide e la relativa strumentazione sono contenuti in un involucro scatolare su cui è disposto il

display 32 e i relativi comandi, nonché un coperchio esterno di chiusura che consente di accedere al serbatoio 1 e al relativo coperchio ermetico 3.

Le dimensioni del recipiente 1 definente la camera 2 possono essere qualsiasi. In un possibile esempio di realizzazione la camera 2 può avere un volume di circa 100 litri. Tale volume costituisce un buon compromesso tecnologico nel caso in cui si debbano trattare pezzi di grandi dimensioni (ad esempio, carene di motoveicoli), oppure si debbano trattare un numero elevato di pezzi piccoli opportunamente disposti entro di essa, in vista di un contenimento dei costi dovuti alla tecnologia di riscaldamento. Secondo le esigenze dell'utilizzatore possono naturalmente essere realizzate apparecchiature con recipiente di trattamento di volume diverso, e anche maggiore adottando in tal caso idonee, anche se più costose, tecnologie di riscaldamento.

Con riferimento alla figura 2, il metodo per la finitura superficiale di pezzi ottenuti attraverso processi di manifattura additiva e realizzati in materiale polimerico quale poliammide secondo l'invenzione utilizza come liquido di processo per la finitura superficiale (lisciatura superficiale per rimuovere rugosità, porosità e altre disomogeneità superficiali dovute al processo di manifattura additiva) un composto in grado di formare legami ad idrogeno con i gruppi ammidici delle unità monomeriche della poliammide che risultino competitivi con quelli inter-macromolecolari presenti nel materiale di partenza. Tale capacità è riscontrabile, ad esempio, in molecole protoniche polari quali quella dell'acido acetico che, nella forma realizzativa qui illustrata dell'invenzione, è utilizzato in forma pura ad una temperatura di poco superiore alla sua temperatura di ebollizione (118°C a pressione atmosferica). La formazione di ponti idrogeno tra il polimero e l'acido acetico, in sostituzione almeno parziale di quelli polimero-polimero, comporta un rammollimento superficiale del pezzo sufficiente a consentire lo scorrimento del materiale e la lisciatura superficiale.

In termini generali e senza voler essere legati ad alcuna teoria, la temperatura scelta per eseguire il trattamento e la forza acida agiscono sinergicamente per poter aggredire la poliammide e favorire la formazione dell'addotto poliammide-acido. Il meccanismo di azione dell'acido acetico è di rompere il legame idrogeno presente tra le catene polimeriche e sostituirlo con un nuovo legame tra acido e poliammide

aumentandone la mobilità molecolare. La temperatura di lavoro (118°C) è ben superiore alla Tg delle PA (poliammidi alifatiche lineari o nylon) che, in genere, è intorno a 60°C, ma inferiore al loro punto di fusione (maggiore di 200°C). L'effetto dell'acido acetico si esercita in prevalenza sulla parte amorfa dove sono presenti legami ad idrogeno intercatena, ma anche aumenta la mobilità influenzando la fase cristallina.

Sebbene le molecole polari diffondano solo nelle regioni amorfe, esse accelerano i cambiamenti strutturali nelle regioni cristalline anche sotto il punto di fusione. Ci sono forti interazioni bidirezionali tra segmenti cristallini ed segmenti amorfi. Tali interazioni tra domini cristallini ed amorfi giocano un ruolo importante nel determinare il comportamento alla deformazione, incluso il ritiro e transizioni indotte termicamente.

L'acido acetico è un solvente capace di sciogliere il nylon ma in tempi differenti a seconda delle modalità d'impiego, della temperatura di esercizio e della quantità di acido impiegata. È ad esempio possibile una lavorazione per immersione del pezzo nel liquido caldo, alla temperatura di ebollizione, ma il processo risulta difficilmente gestibile e troppo aggressivo. Data la natura distruttiva del processo è importante che la temperatura dell'oggetto da lavorare sia omogenea e poco sopra la temperatura di ebollizione dell'acido acetico; questo permette al vapore dell'acido acetico di condensare comunque sul pezzo, ma di trovare anche la temperatura ideale per poter svolgere la rifinitura in tempi relativamente rapidi e in modo controllabile, avendo in questa maniera un risultato ripetibile.

Pertanto il metodo secondo l'invenzione prevede di portare a contatto il vapore di acido acetico con il pezzo riscaldato ad una temperatura operativa di poco superiore a quella di ebollizione dell'acido, in modo da poter operare nelle condizioni di massima resa del trattamento, ossia tempo di trattamento relativamente breve e massima possibilità di controllo dell'intensità dell'azione dell'acido sulla superficie del pezzo.

Le condizioni di trattamento preferite sono una temperatura di esercizio di circa 120°C, ossia una temperatura di poco superiore alla temperatura di ebollizione dell'acido acetico alla pressione atmosferica, ed una pressione di esercizio da 100 a 400 kPa, quindi il trattamento deve avvenire in una camera di trattamento chiusa a tenuta ermetica.

Per realizzare in modo ottimale queste condizioni, con riferimento alla figura 2, il pezzo o i pezzi da lavorare vengono posizionati, sospesi o appoggiati su supporti, nella camera che viene ermeticamente chiusa. La camera e il pezzo (o i pezzi) vengono progressivamente riscaldati fino al raggiungimento della temperatura operativa o di processo pari a circa  $120^{\circ}$ , sfogando l'aria in modo controllato per mantenere la pressione atmosferica al suo interno. Raggiunta la temperatura operativa viene immesso l'acido acetico che rapidamente passa in fase vapore. In alternativa, il volume necessario di acido acetico può essere immesso nella camera prima di avviare il riscaldamento. In questo caso il vapore si forma gradualmente man mano che il riscaldamento procede. In entrambi i casi, a regime, la pressione operativa è compresa tra 100 e 400kPa.

Il tempo per raggiungere le condizioni operative di inizio trattamento è compreso tra 10 e 20 minuti, a seconda del mezzo riscaldante impiegato.

Una volta raggiunte le condizioni operative, viene attivata una ventilazione interna alla camera per creare un'adeguata agitazione del vapore e dell'aria in essa contenuti. In questo modo si possono assicurare condizioni uniformi di temperatura all'interno della camera di trattamento e una omogenea distribuzione del vapore sulla superficie del pezzo in lavorazione.

Il tempo di trattamento, ossia di contatto tra il vapore di acido acetico e la superficie del pezzo in lavorazione, varia da 5 a 15 minuti, di preferenza intorno a 10 minuti. Tempi di trattamento troppo lunghi, oltre i 15 minuti, comportano una inaccettabile degradazione della geometria del pezzo.

Il volume di acido acetico utilizzato è tale per cui non tutto il liquido si trasforma in vapore durante la lavorazione in modo che rimanga sempre una fase liquida sul fondo della camera. Tale volume non dipende dal numero o dalla dimensione degli oggetti sottoposti al trattamento, ma piuttosto dalla temperatura operativa e dal volume della camera. Un valore del volume di acido acetico impiegato, riutilizzabile per numerosi cicli di trattamento ottimizzando l'operazione di recupero, è compreso tra 400ml e 1litro.

Di preferenza, comunque, il volume di acido acetico immesso nella camera di trattamento è in eccesso rispetto a quello sperimentalmente richiesto per tenere conto

del fatto che una parte di esso, non determinabile, è assorbito dai pezzi in lavorazione e per essere quindi sicuri che la concentrazione del vapore sia quella desiderata, ovvero che ci sia saturazione dell'intero volume di lavoro. Inoltre, la presenza di una fase liquida di acido acetico sul fondo della camera assicura l'instaurarsi di un equilibrio tra liquido e vapore e quindi una temperatura certa della fase vapore, in quanto il calore fornito serve solo a vaporizzare il liquido evitando la situazione in cui si formi vapore surriscaldato.

Trascorso il tempo di trattamento prefissato, la pressione all'interno della camera di trattamento è compresa tra 100 e 400 kPa. Dapprima si deve provvedere ad una rapida riduzione della pressione fino alla pressione atmosferica.

La necessità di far decrescere velocemente la pressione fino ad arrivare a circa la pressione atmosferica deriva dal fatto che, nel caso in cui essa scenda lentamente (ad esempio facendo raffreddare la camera chiusa solamente per convezione con l'aria esterna) si formerebbero bolle sul pezzo lavorato dovute alla fuoriuscita dell'acido dall'interno del pezzo. Una riduzione rapida della pressione (in un tempo ragionevolmente compreso tra 10 e 60 secondi), invece, "congela" la condizione del pezzo, in quando l'acido acetico rimane dentro il pezzo temporaneamente, per poi fuoriuscirne al termine della lavorazione, con fenomeni diffusivi, sottoponendo il pezzo ad un trattamento di essiccazione o riscaldamento in forno.

La sovrappressione presente nella camera viene vantaggiosamente sfruttata per avviare la fase di recupero dell'acido acetico che avviene in due stadi, un primo stadio che prevede lo scarico della fase liquida e un secondo stadio che prevede lo scarico della fase vapore. Nel primo stadio la pressione esistente nella camera spinge l'acido acetico liquido presente nel fondo di essa verso un serbatoio di raccolta dopo essere raffreddato in un dispositivo di scambio termico facente parte di un'unità di recupero dell'acido acetico.

Ciò si ottiene aprendo un condotto di scarico pescante dal fondo della camera che mette in comunicazione la camera con l'unità di recupero del liquido.

Una volta che la pressione nella camera di trattamento è stata circa equilibrata con la pressione atmosferica, il metodo prevede lo stadio di scarico del vapore caldo di acido acetico ancora presente, vapore che deve essere fatto uscire prima di poter

aprire la camera per recuperare i pezzi lavorati e per recuperare l'acido acetico in modo da poterlo riutilizzare in cicli di trattamento successivi.

Per la rimozione del vapore caldo di acido acetico è prevista l'immissione di aria nella camera in modo da spingere il vapore fuori di essa attraverso il condotto di scarico e il dispositivo di scambio termico, che in questa fase funge da condensatore. La temperatura operativa del condensatore è mantenuta la più bassa possibile, in particolare a circa 18°C, ossia poco al di sopra della temperatura di fusione dell'acido acetico (17°C). Il condensato prodotto viene raccolto in un serbatoio dedicato e al termine della fase di condensazione viene trasferito nel serbatoio principale.

L'aria contenente quantità residue di acido acetico trascinato, prima di essere scaricata nell'atmosfera, viene sottoposta ad una fase di abbattimento dell'acido acetico in una idonea unità di abbattimento onde evitare l'immissione di acido nell'ambiente.

Terminata la fase di recupero dell'acido acetico, è prevista una fase di raffreddamento della camera e di lavaggio delle pareti interne di essa. Infatti, al termine della fase di recupero dell'acido acetico la camera si trova ancora a temperatura elevata e con una certa piccola percentuale di acido acetico condensato per lo più sulle pareti che si stanno raffreddando. Per poter aprire in sicurezza la macchina, è opportuno che la temperatura scenda circa alla temperatura ambiente in tempi ragionevolmente brevi e sia priva di acido acetico.

Il lavaggio è effettuato con acqua, preferibilmente tamponata a pH neutro, ad una temperatura compresa tra 5 e 15°C. L'acqua di lavaggio viene fatta circolare nella camera fino a quando la camera raggiunge la temperatura desiderata, vicina a quella ambiente.

Prima dell'apertura della camera, viene vantaggiosamente fatta circolare aria in essa per asciugare le pareti della camera e i pezzi trattati.

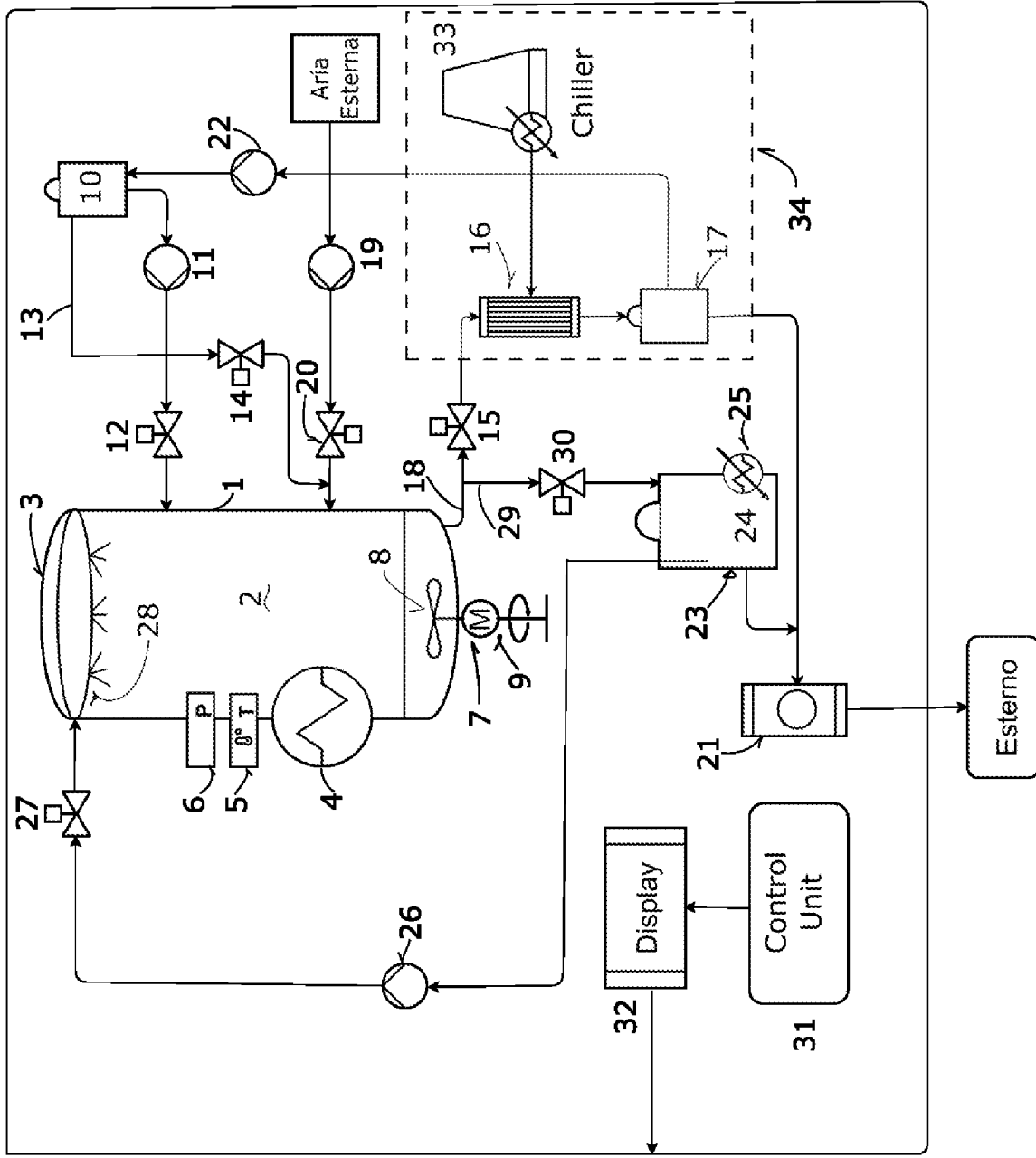
È consigliabile immettere i pezzi lavorati all'interno di un essiccatore ad una temperatura compresa tra i 45 e i 50 °C per almeno 12 ore. Questa fase ha la funzione di eliminare eventuali tracce di liquido di processo rimaste nella matrice polimerica.

### RIVENDICAZIONI

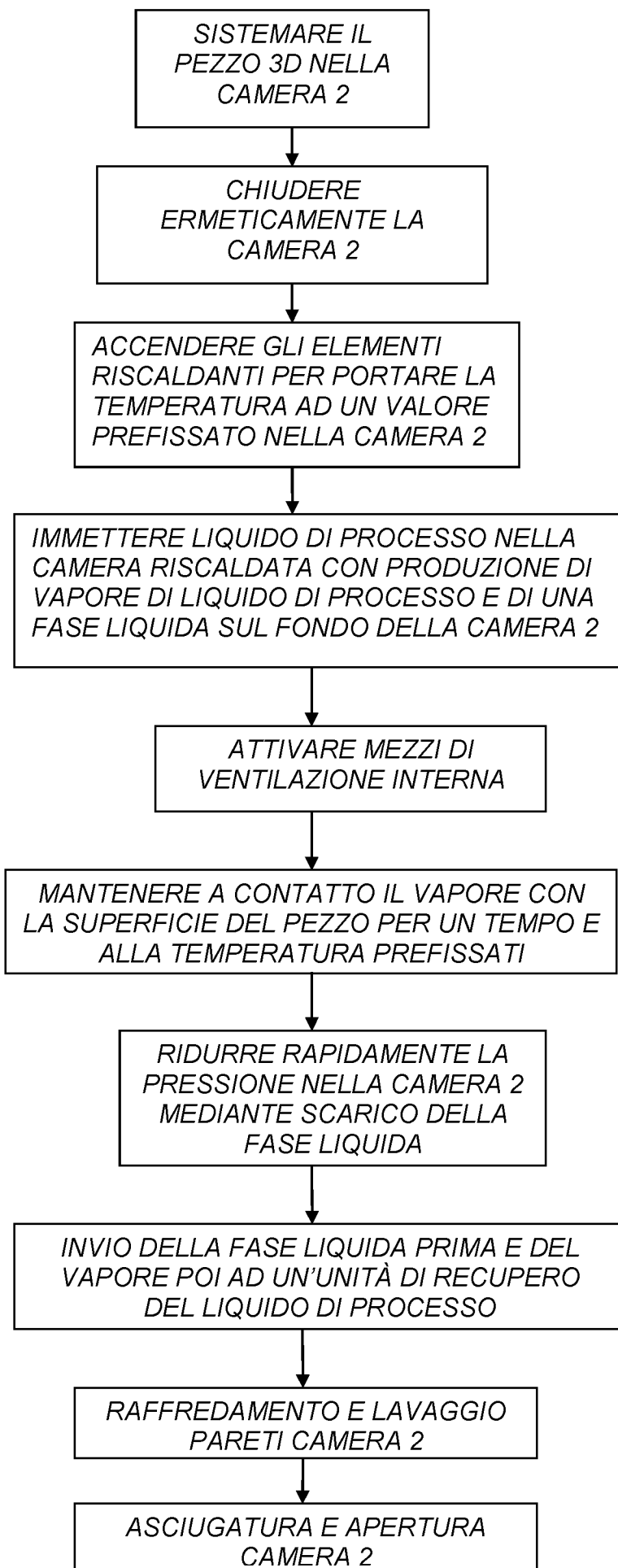
1. Apparecchiatura per la finitura superficiale di articoli in materiale poliammidico ottenuti mediante manifattura additiva, caratterizzato dal fatto di comprendere
  - una camera di trattamento (2) configurata per ricevere almeno un articolo e dotata di mezzi di chiusura ermetica (3);
  - mezzi riscaldanti (4) di detta camera ermeticamente chiusa, per portare la sua temperatura interna ad una temperatura di processo prefissata e per mantenerla a detta temperatura per tutta la durata del trattamento;
  - un serbatoio principale per un liquido di processo (10) in comunicazione di fluido con detta camera per immettere detto liquido di processo in detta camera una volta raggiunta detta temperatura operativa, per cui parte di detto liquido vaporizza ed il vapore formatosi viene a contatto con la superficie di detto articolo provocando il rammollimento di uno strato superficiale, mentre una parte di detto liquido rimane in fase liquida sul fondo di detta camera in equilibrio termodinamico con detto vapore;
  - mezzi di ventilazione interna (7) posti in detta camera per mantenere in agitazione l'atmosfera di vapore in essa formatosi, atti ad essere attivati al momento dell'immissione di detto liquido di processo entro detta camera;
  - un'unità di recupero del liquido di processo (34) comprendente mezzi scambiatori di calore (16) per raffreddare il liquido scaricato dal fondo di detta camera per effetto della sovrappressione in essa formatasi al termine della fase di contatto tra il vapore e la superficie dell'articolo e per condensare il vapore di detto liquido presente in detta camera.
2. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 1, in cui sono previsti mezzi (19) per immettere aria entro detta camera per trascinare il vapore del liquido di processo verso detti mezzi scambiatori di calore (16).
3. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui sono previsti mezzi di raffreddamento e lavaggio (23) delle pareti di detta camera comprendenti un serbatoio (24) refrigerato per un liquido di lavaggio e mezzi per l'erogazione (26, 28) di detto liquido sulle pareti di detta camera (2).

4. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detti mezzi erogatori di detto liquido di raffreddamento e lavaggio comprendono una pompa (26) e ugelli erogatori (28) posti nel cielo di detta camera (2) e rivolti verso dette pareti interne.
5. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto liquido di processo è acido acetico puro.
6. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta unità di recupero (34) del liquido di processo comprende un gruppo di refrigerazione (33) di un fluido termovettore di detti mezzi scambiatori di calore (16).
7. Metodo per la finitura superficiale di articoli in materiale poliammidico ottenuti mediante manifattura additiva, caratterizzato dal fatto di comprendere le fasi di
  - disporre almeno uno di detti articoli in una camera di trattamento e chiudere ermeticamente detta camera;
  - riscaldare detta camera e l'articolo in essa contenuto ad una temperatura prefissata di processo;
  - raggiunta detta temperatura prefissata, immettere entro detta camera un liquido di processo che in parte vaporizza e il vapore formatosi viene a contatto con la superficie di detto articolo penetrando in essa per abbassare la temperatura di transizione vetrosa del materiale almeno in uno strato superficiale di esso, causando in tal modo un rammollimento del materiale ed il suo scorrimento, una parte di detto liquido rimanendo sul fondo di detta camera come fase liquida in equilibrio termodinamico con detto vapore, ad una sovrappressione compresa tra 100 e 400 kPa e a detta temperatura di processo per un tempo di contatto prefissato;
  - trascorso detto tempo di contatto prefissato tra detto vapore e detto articolo, depressurizzare rapidamente detta camera, utilizzando detta sovrappressione per spingere detto liquido di fondo verso un'unità di recupero in cui viene raffreddato e raccolto;
  - scaricare il vapore presente in detta camera verso detta unità di recupero in cui il vapore viene condensato e raccolto.

8. Metodo secondo la rivendicazione 7, in cui, dopo detta fase di riduzione rapida della pressione, è prevista una fase di immissione di aria in detta camera per spingere il vapore verso detta unità di recupero in cui viene condensato e raccolto.
9. Metodo secondo la rivendicazione 7 o 8, comprendente la fase di far circolare in detta camera un liquido di raffreddamento e lavaggio delle pareti di essa prima di aprirla per rimuovere l'articolo trattato.
10. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 9, in cui detta temperatura prefissata è pochi gradi superiore alla temperatura di ebollizione di detto liquido di processo alla pressione atmosferica.
11. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 10, in cui detto liquido di processo è acido acetico puro.
12. Metodo secondo la rivendicazione 11, in cui detta temperatura prefissata di processo è circa 120°C.
13. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 12, in cui detto liquido di processo viene immesso in detta camera prima di procedere alla fase di riscaldamento fino alla temperatura di processo prefissata.



**Fig. 1**

FIG. 2