



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102015000085390
Data Deposito	18/12/2015
Data Pubblicazione	18/06/2017

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	04	B	28	34

Titolo

FORMULAZIONI GEOPOLIMERICHE E METODI ASSOCIATI PER LA REALIZZAZIONE DI STRUTTURE TRIDIMENSIONALI, IN PARTICOLARE NELLA FABBRICAZIONE DI PASTIGLIE FRENO

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"FORMULAZIONI GEOPOLIMERICHE E METODI ASSOCIATI PER LA REALIZZAZIONE DI STRUTTURE TRIDIMENSIONALI, IN PARTICOLARE NELLA FABBRICAZIONE DI PASTIGLIE FRENO"

di ITT ITALIA S.R.L.

di nazionalità italiana

con sede: CORSO EUROPA, 41/43

LAINATE (MI)

Inventori: COLOMBO Paolo, FRANCHIN Giorgia, ELSAYED Hamada Said Abdelwahab, SIN XICOLA Agustin

* * *

Settore Tecnico dell'Invenzione

La presente invenzione è relativa a formulazioni geopolimeriche e metodi associati per la realizzazione di strutture tridimensionali, in particolare nella fabbricazione di pastiglie o ceppi freno di veicoli.

Tecnica Nota

I geopolimeri consistono in una classe di materiali in genere ottenuti come risultato della reazione della polvere di un alluminosilicato con una soluzione silicatica alcalina in condizioni di temperatura e umidità vicine a quelle ambientali. Per la sintesi in laboratorio dei geopolimeri è comunemente usato il metacaolino ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) o caolino calcinato, ottenuto con l'attivazione termica di

argilla caolinite. I reagenti di base per ottenere leganti geopolimerici possono anche essere trovati in fonti naturali, ad esempio nei materiali pozzolanici, come la lava o le ceneri volanti di carbone. La maggior parte degli studi presenti in letteratura è stata condotta utilizzando materiali di scarto come rifiuti industriali o rocce sedimentarie, fonti di alluminosilicati.

Nel 1976 Davidovits suggerì che un singolo composto contenente sia alluminio che silicio, possibilmente di origine geologica, potesse essere fatto reagire in un processo di polimerizzazione in soluzione alcalina. I composti creati furono chiamati "geopolimeri" ("Solid-Phase Synthesis of a Mineral Blockpolymer by Low Temperature Polycondensation of Alumino-Silicate Polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and Characteristics" Joseph DAVIDOVITS, IUPAC Symposium on Long-Term Properties of Polymers and Polymeric Materials, Stockholm 1976, Topic III). Questi polimeri inorganici hanno una composizione chimica in qualche modo simile ai materiali zeolitici, ma sono normalmente solidi amorfi, non dotati quindi di una struttura cristallina e sono formati da unità ripetute ad esempio del tipo silico-ossido (-Si-O-Si-O-), silico-alluminato (-Si-O-Al-O-), ferro-silico-alluminato (-Fe-O-Si-O-Al-O-) o alluminio-fosfato (-Al-O-P-O-).

La reazione chimica che origina i geopolimeri è detta

di geopolimerizzazione e segue un processo con più passi, come segue:

1. La dissoluzione degli atomi di Si e Al del materiale dovuta a ioni idrossido in soluzione;
2. La riorientazione degli ioni precursori in soluzione;
3. La riorganizzazione in polimeri inorganici attraverso reazioni di policondensazione.

La rete del polimero inorganico è in generale una struttura di alluminosilicato tridimensionale altamente coordinato, con le cariche negative sui siti tetraedrici di alluminio trivalente $Al^{(III)}$, bilanciate dai cationi del metallo alcalino.

Questi materiali sono attualmente usati come impasti per sostituire i cementi come materiali da costruzione e per realizzare materiali compositi formati da una matrice geopolimerica in cui sono disperse in modo ordinato fibre organiche e che presentano buone caratteristiche meccaniche e di isolamento termico. Materiali di tali composizioni vengono ad esempio usati per costruire tubazioni di scarico di autoveicoli, ma non si prestano all'ottenimento di micro o macro strutture ordinate.

È anche noto da US2011/0217809 un inchiostro per realizzare elettrodi di celle solari contenente nano particelle di alluminio ed un polimero inorganico

silossanico che sostituisce il vetro sinterizzato; questo inchiostro, tuttavia, deve venire sinterizzato dopo la deposizione, ad esempio mediante raggi laser, per ottenere il componente solido desiderato. La sua applicazione resta pertanto confinata al campo della realizzazione di elettrodi di piccole dimensioni.

Sintesi dell'Invenzione

Scopo della presente invenzione è quello di fornire formulazioni e metodi per realizzare con precisione, rapidamente ed a basso costo sia micro che macro strutture solide tridimensionali per diverse applicazioni ed in particolare applicabili alla fabbricazione di parti di pastiglie freno di veicoli.

L'invenzione è dunque relativa a formulazioni e metodi per realizzare strutture solide tridimensionali come definiti nelle rivendicazioni annesse.

In particolare, la formulazione geopolimerica secondo l'invenzione include almeno un composto inorganico scelto in un primo gruppo consistente in: un composto contenente alluminio associato ad almeno un composto contenente silicio; un composto silico-alluminoso; un composto contenente polisilicati, polisiloso, polisilico-aluminati o polisialati; almeno un attivatore alcalino ed acqua.

Secondo una differente forma di realizzazione, la formulazione geopolimerica secondo l'invenzione include

almeno un composto inorganico scelto in uno secondo gruppo consistente in un ossido inorganico, preferibilmente di un metallo divalente o trivalente; ed un fosfato acido.

In entrambe le forme di realizzazione sopra enunciate, i componenti della formulazione sono presenti in proporzioni tali da subire una reazione di geopolimerizzazione e fornire al termine della reazione un geopolimero solido; ed, al contempo, la formulazione, prima e durante almeno una parte della reazione di geopolimerizzazione in cui non si sono ancora formati legami chimici tridimensionali, forma un fluido non-newtoniano viscoelastico, gelo reversibile.

Allo stato fluido, le formulazioni secondo l'invenzione presentano un limite o soglia di scorrimento iniziale maggiore od uguale a 20 Pa; e, ad un basso gradiente di velocità, ad esempio pari o inferiore a 0,1 1/s, le formulazioni secondo l'invenzione presentano una viscosità di almeno un ordine di grandezza superiore alla viscosità che le stesse formulazioni allo stato fluido presentano ad un alto gradiente di velocità, ad esempio pari o superiore a 100 1/s.

Secondo una prima forma di realizzazione, una formulazione secondo l'invenzione comprende metacaolino, una sostanza fonte di polisilicati, preferibilmente cenere volante, un polisilicato alcalino solubile ed una soluzione

alcalina acquosa mescolati in proporzioni tali che la formulazione allo stato fluido presenta a gradiente di velocità relativamente basso, pari o inferiore a 0,1 l/s, una viscosità maggiore di quattro ordini di grandezza alla viscosità che la stessa formulazione allo stato fluido presenta ad un gradiente di velocità relativamente alto, pari o superiore a 100 l/s.

Inoltre, tali formulazioni secondo questa prima forma di realizzazione, presentano allo stato fluido un limite o soglia di scorrimento iniziale maggiore di 20 Pa e preferibilmente pari o poco inferiore a 100 Pa; una viscosità misurata a gradiente di velocità di 0,1 l/s di circa 10^3 Pa*s; ed una viscosità misurata a gradiente di velocità di 30 l/s di compresa tra circa 5 e 20 Pa*s.

Le formulazioni secondo la prima forma di realizzazione dell'invenzione presentano un rapporto atomico Si:Al compreso tra 1:1 e 35:1, inclusi gli estremi di tale intervallo, e preferibilmente uguale a 2:1; un rapporto molare $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ compreso tra 0,20 e 0,28; un rapporto molare $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 3,5 e 4,5; un rapporto molare $\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ compreso tra 10 e 25; ed un rapporto molare tra $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 0,80 e 1,20; includendo nei suddetti intervalli anche gli estremi di ciascun intervallo.

Le formulazioni geopolimeriche secondo l'invenzione

possono includere anche almeno un riempitivo scelto nel gruppo consistente in: gomma, resine organiche, allumina, silicati, vetro, cariche minerali, fibre corte polimeriche o inorganiche; e/o agenti ritardanti la reazione di geopolimerizzazione mediante sequestro di acqua, comunemente utilizzati nelle formulazioni cementizie; e/o agenti gelificanti che possono essere qualsiasi sostanza capace di formare un gel reversibile in ambiente alcalino o acido.

L'invenzione è inoltre relativa a formulazioni di inchiostro per stampa 3D diretta includenti una formulazione geopolimerica allo stato fluido secondo quanto sopra specificato.

In particolare, una formulazione di inchiostro secondo l'invenzione può includere anche almeno un agente ritardante la reazione di geopolimerizzazione, preferibilmente scelto nel gruppo dei lignosulfonati, ancora più preferibilmente consistente in lignosulfonato di sodio, oppure nel gruppo degli zuccheri, come glucosio o saccarosio; l'agente ritardante essendo presente nella formulazione in una quantità compresa tra lo 0,1 ed il 5 % in peso sul totale.

Inoltre, una formulazione di inchiostro secondo l'invenzione può includere anche almeno un agente gelificante, preferibilmente scelto nel gruppo consistente

in: poliacrilati, preferibilmente sale sodico dell'acido poliacrilico; silice colloidale; silicati stratificati, come laponite, hectorite o bentonite; l'agente gelificante essendo presente nella formulazione in una quantità compresa tra lo 0,1 ed il 20 % in peso sul totale.

Inoltre, una formulazione di inchiostro secondo l'invenzione può includere anche almeno un agente fluidificante preferibilmente scelto nel gruppo dei polimeri idrosolubili, ad esempio poliacrilati, ancora più preferibilmente consistente in policarbossilato etere; l'agente fluidificante essendo presente nella formulazione in una quantità compresa tra lo 0,1 ed il 5 % in peso sul totale.

La presente invenzione è infine relativa ad un metodo per realizzare una struttura solida tridimensionale, comprendente le seguenti fasi:

- preparare una formulazione di inchiostro per stampa 3D diretta i cui componenti sono presenti in proporzioni tali da subire una reazione di geopolimerizzazione e formano un fluido non-newtoniano viscoelastico, gelo reversibile;

- utilizzare il materiale come inchiostro per uno strumento di stampa 3D diretta che preveda l'estrusione dell'inchiostro attraverso un ugello tramite l'applicazione di una determinata pressione, secondo la tecnica nota come

robocasting o "direct ink writing"; alternativamente, montare una testa di stampa dotata di una siringa di estrusione su di un sistema di movimentazione con controllo su tre o più assi;

- formare la struttura solida tridimensionale su un substrato montato su un supporto estrudendo in sequenza sul substrato filamenti di detto inchiostro e muovendo al contempo l'ugello o testa di stampa relativamente al supporto in modo da creare uno o più strati formati da uno o più filamenti disposti secondo una geometria prefissata;

- l'estrusione essendo eseguita in modo da sottoporre la formulazione di inchiostro ad un gradiente di velocità (o taglio) compreso tra 10 e 80 1/s e preferibilmente pari a 30 1/s.

Secondo una forma di realizzazione preferita del metodo dell'invenzione la fase di estrusione avviene estrudendo la formulazione di inchiostro in un liquido idrofobo, preferibilmente in un olio, ancora più preferibilmente in olio di girasole; avendo predisposto il substrato immerso nel liquido idrofobo.

Infine, secondo una forma di realizzazione, la composizione della formulazione di inchiostro è scelta in modo da ottenere dei filamenti che una volta solidificati si presentano densi, avendo una porosità inferiore al 10%; secondo una diversa forma di realizzazione, invece, la

composizione della formulazione di inchiostro è scelta in modo da ottenere dei filamenti che una volta solidificati si presentano porosi, esibendo una porosità maggiore del 10% e fino al 90%.

I metodi dell'invenzione possono anche comprendere una fase di riscaldamento della formulazione di inchiostro estrusa e solidificata condotta ad una temperatura tale da produrre la cristallizzazione del geopolimero presente nell'inchiostro, ad esempio un riscaldamento a 1.000°C per una o più ore.

Breve Descrizione dei Disegni

La presente invenzione sarà ora descritta più in dettaglio con riferimento agli esempi pratici non limitativi di attuazione seguenti e con riferimento alle figure da 1 a 10 dei disegni annessi, in cui:

- Le figure 1, 2 e 3 sono grafici che illustrano il comportamento reologico di una prima formulazione geopolimerica (in un sistema K-MK-FA) secondo l'invenzione;
- Le figure 4, 5 e 6 sono grafici che illustrano il comportamento reologico di una seconda formulazione geopolimerica (in un sistema Na-MK) secondo l'invenzione;
- Le figure 7 e 8 sono microfotografie di strutture tridimensionali solide (nel sistema Na-MK e nel

sistema K-MK-FA) realizzate secondo l'invenzione;
e

- Le figure 9 ed 10 illustrano gli spettri diffrattometrici delle formulazioni di figure 1-6 (nel sistema K-MK-FA e nel sistema Na-MK) sottoposte a trattamento termico ad alta temperatura (1000°C per 1 ora).

Descrizione Dettagliata

La presente invenzione si basa sulla prova sperimentale che formulazioni geopolimeriche possono essere dotate di proprietà viscoelastiche tali da poter essere usate per realizzare "inchiostri" aventi proprietà dinamiche e meccaniche adatte per la stampa tridimensionale (3D) diretta. Utilizzando tali formulazioni è pertanto possibile creare, su un substrato, componenti geopolimerici planari o che si sviluppano in altezza, di predeterminate dimensioni, geometria e periodicità, mediante stampa 3D diretta, che è una tecnica di costruzione di strutture strato per strato.

L'invenzione si basa dunque sull'uso di formulazioni geopolimeriche e di inchiostri geopolimerici che possono essere estrusi attraverso ugelli di deposizione, capillari o meno, in forma di filo e che subiscono subito dopo estrusione una rapida solidificazione che permette loro di mantenere la forma impartita dall'estrusione anche quando

sono presenti aperture nello strato sottostante, per cui i fili estrusi presentano tratti che non sono sostenuti per almeno una porzione della loro lunghezza.

Secondo i metodi dell'invenzione, inchiostri geopolimerici aventi proprietà viscoelastiche possono essere stampati con stampante 3D direttamente in aria, oppure in un mezzo liquido idrofobo, come olio; essi, subito dopo l'estrusione, subiscono una solidificazione per geopolimerizzazione con creazione di legami tridimensionali nel geopolimero. I componenti/artefatti risultanti dalla stampa presentano una porosità e caratteristiche meccaniche controllate e possono essere pertanto adattati per l'uso in acqua, per filtrazione dell'aria, per l'isolamento termico, o possono essere scalati per l'uso in architettura.

Le stampanti 3D adatte ad utilizzare le formulazioni dell'invenzione includono una testa di stampa dotata di un ugello di estrusione ed un supporto, avente un controllo su tre o più assi sull'ugello di estrusione e/o sul supporto sul quale viene piazzato il substrato su cui avviene la stampa; ad esempio è utilizzabile una stampante 3D dotata sulla testa di stampa di una siringa per alloggiare l'inchiostro/composizione di geopolimero.

L'inchiostro geopolimerico viene estruso attraverso la punta di un ugello, capillare o meno, rastremato nella direzione di estrusione, per formare un filamento

geopolimerico, che viene depositato su un substrato (ad esempio una lastra di vetro, plastica o metallo). Il substrato può essere supportato in aria oppure immerso in un mezzo liquido idrofobo come olio. L'estrusione avviene con una pressione ed una velocità di deposizione predeterminata. La pressione può essere applicata ad esempio tramite l'utilizzo di un pistone, di aria compressa, di una pompa peristaltica o di un meccanismo a vite. Dopo avere realizzato il primo strato della struttura da ottenere, l'ugello è sollevato in modo incrementale nella direzione z (cioè lungo la verticale) per generare lo strato successivo. Questo processo viene ripetuto fino a quando si forma la struttura desiderata.

In questo modo si possono ottenere reticoli periodici tridimensionali aventi una geometria semplice tetragonale, come quelli illustrati in figure 7 e 8, per esempio assemblati da una matrice di filamenti paralleli nel piano xy (cioè sul piano orizzontale) tale che il loro orientamento sia ortogonale agli strati immediatamente soprastanti e sottostanti ciascun strato o livello. In alternativa, la posizione in altezza dell'ugello può essere aumentata progressivamente in direzione z simultaneamente al movimento sul piano xy, ovvero mentre progredisce la stampa, per costruire oggetti/strutture tridimensionali aventi geometria a spirale. Alternativamente, le coordinate

X, Y, e Z possono essere variate in modo più libero, ad esempio tramite l'utilizzo di un braccio robotico come supporto della testa di stampa o del substrato, per realizzare strutture più complesse e non necessariamente composte di diversi strati.

La solidificazione del geopolimero si verifica subito dopo la deposizione del filamento sul substrato o su uno strato sottostante, già a temperatura ambiente, oppure mediante riscaldamento, da 50°C a 200°C, per diverse ore.

Le formulazioni geopolimeriche viscoelastiche e di inchiostro viscoelastico geopolimerico secondo l'invenzione, adatte all'estrusione attraverso un ugello, includono di preferenza: metacaolino, ceneri volanti e/o un'altra fonte di poli (silicati), poli (silossani), poli (silico-alluminati) o poli (sialati); un silicato alcalino solubile come silicati di sodio o di potassio; una soluzione acquosa alcalina come soluzioni di idrossido di potassio o di sodio. Le formulazioni secondo l'invenzione possono anche includere un agente ritardante, un agente gelificante, e acqua.

Per "agente ritardante" si intende qui e di seguito un composto od una miscela di composti in grado di ritardare per un tempo prefissato la reazione di geopolimerizzazione o almeno il suo completamento con legami tridimensionali, ad esempio per sequestro di acqua o altri meccanismi.

In alternativa, le formulazioni secondo l'invenzione possono essere preparate a partire da un ossido inorganico (preferibilmente quelli di metalli bivalenti o trivalenti) ed un fosfato acido; geopolimeri fosfato sono pertanto sintetizzati tramite reazioni acido-base.

I vari componenti delle formulazioni secondo l'invenzione sono presenti con concentrazioni compatibili con la reazione di geopolimerizzazione; in particolare, il rapporto atomico Si:Al può variare da 1:1 a 35:1.

Per quanto riguarda le formulazioni per formare geopolimeri a partire da metacaolino, i rapporti molari ottimali tra i vari componenti della formulazione sono quelli che seguono:

$$(Na_2O, K_2O) / SiO_2 = 0,20 - 0,28$$

$$SiO_2 / Al_2O_3 = 3,5 - 4,5$$

$$H_2O / (Na_2O, K_2O) = 10 - 25$$

$$(Na_2O, K_2O) / Al_2O_3 = 0,80-1,20$$

Un esempio di meccanismo chimico di geopolimerizzazione di una formulazione secondo l'invenzione può essere il seguente.

Una prima fase comporta la alcalinizzazione e la formazione di Al tetraivalente nei gruppi sialato laterali forniti ad esempio dal metacaolino; poi, la dissoluzione alcalina inizia con l'attacco da parte dei gruppi basici OH^- verso gli atomi di silicio, che sono così in grado di

estendere la loro sfera di valenza nello stato penta-
valente. Il successivo decorso della reazione può essere
spiegato dalla scissione dell'ossigeno nel gruppo silossano
Si-O-Si, la formazione di silanolo intermedio Si-OH, da un
lato, e del gruppo basico silosso Si-O⁻ dall'altro. Come la
reazione progredisce, la molecola di orto-sialato, che è
l'unità primaria nella geopolimerizzazione, viene isolata.
Il silosso basico Si-O⁻ reagisce con i cationi della
soluzione alcalina e forma legami terminali.

La fase successiva prevede la condensazione tra le
molecole orto-sialate, gruppi terminali reattivi e
idrossile alluminio OH-Al, con produzione di idrossidi
alcalini e la creazione di strutture ciclo-tri-sialate,
laddove i gruppi alcalini sono liberati e reagiscono di
nuovo con ulteriore policondensazione nella struttura poli-
sialato alcalina. In presenza di silicato alcalino solubile
come polisilossonato alcalino, si ha condensazione tra di-
silossanato e molecole orto-sialate, gruppi reattivi, Si-OH
e idrossile alluminio OH-Al, con creazione di una struttura
ciclica orto-sialato-disilosso, per cui i gruppi alcalini
sono liberati e reagiscono di nuovo. Ulteriore
policondensazione forma la struttura alcali-poli(sialato-
disilosso) tipico di geopolimeri.

La sequenza di reazioni chimiche indicate, una volta
iniziata, procede con una velocità che è sorprendentemente

compatibile con l'effettuazione di una stampa 3D diretta e che può dare luogo ad una struttura tridimensionale anche complessa, a patto di rispettare parametri di composizione che forniscano alla formulazione specifici parametri reologici necessari da una parte per la fattibilità della esecuzione della stampa 3D diretta e dall'altra parte per la creazione di strutture tridimensionali capaci di mantenere la forma impartita con l'estrusione fino al completamento della reazione di geopolimerizzazione.

Se necessario per applicazioni specifiche, le formulazioni dell'invenzione possono contenere, in aggiunta ai componenti base per la reazione di geopolimerizzazione sopra indicati, anche agenti ritardanti.

L'agente ritardante può essere, per esempio, ligninsolfonato, ligninsolfonato di sodio, uno zucchero come saccarosio o glucosio, o altri ritardanti noti impiegati nelle formulazioni di cementi, che impediscono il rilascio di acqua e quindi rallentano la reazione di geopolimerizzazione. Basse concentrazioni (dallo 0,1% al 5% in peso sul totale) sono in genere sufficienti per fornire una finestra di stampa sufficientemente lunga. La concentrazione dell'agente ritardante viene scelta in funzione del tempo di presa della sospensione geopolimerica e del tempo necessario per stampare l'oggetto/struttura tridimensionale desiderato/a.

Se necessario per applicazioni specifiche, le formulazioni dell'invenzione possono contenere, in aggiunta ai componenti base per la reazione di geopolimerizzazione sopra indicati, anche agenti gelificanti.

L'agente gelificante può essere, per esempio, poli-acrilato sale sodico o altre sostanze in grado di formare un gel fisico reversibile, in ambiente alcalino, come silice colloidale, silicati stratificati (laponite, hectorite, bentonite). Generalmente, la concentrazione dell'agente gelificante da adottare nelle formulazioni dell'invenzione è compresa tra lo 0,1% e 20% in peso sul totale a seconda delle proprietà reologiche da impartire alla sospensione geopolimerica.

La concentrazione di acqua nella sospensione geopolimerica dipende dalla concentrazione della soluzione di silicato alcalino e da quella della soluzione basica; la concentrazione di acqua influenza le proprietà reologiche della miscela in sospensione e le proprietà meccaniche finali degli oggetti/strutture da essa ottenute. In generale, secondo un aspetto dell'invenzione, il rapporto tra il contenuto molare di acqua e quello di ossido di sodio o potassio deve essere inferiore a 25, cioè deve valere la relazione

$$\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) < 25$$

e preferibilmente deve rimanere al di sotto di 17,5 per non

limitare la reazione di geopolimerizzazione e le proprietà meccaniche degli oggetti/strutture geopolimerici ottenuti.

Variando la velocità e la pressione di estrusione nel processo di stampa 3D diretta, una stessa formulazione viscoelastica secondo l'invenzione può essere utilizzata con una varietà di diametri di ugello. Tipicamente, una formulazione di inchiostro viene estrusa attraverso un ugello capillare sotto una pressione applicata tra circa 20 Pa e circa 1 kPa con velocità di deposizione che vanno da circa 1 mm/s fino a circa 50 mm/s. Ad esempio, il diametro della punta dell'ugello può essere compreso tra circa 0,1 mm e circa 5 mm. Un diametro della punta dell'ugello più grande può essere compreso tra circa 10 mm e 200 mm o più per specifiche applicazioni, ad esempio nel settore edile.

A causa della natura viscoelastica delle formulazioni secondo l'invenzione, esse mostrano una elevata viscosità (dell'ordine delle decine o centinaia di Pa*s) a basso "gradiente di taglio" o "gradiente di velocità" (denominato "shear rate" in linguaggio tecnico).

Qui e di seguito per "basso" si intende un gradiente di velocità/taglio ad esempio nell'ordine di circa $0,1 \text{ s}^{-1}$ (1/s) o meno).

Le formulazioni secondo l'invenzione mostrano inoltre una viscosità sostanzialmente ridotta durante l'estrusione attraverso l'ugello, laddove il gradiente di taglio è molto

più elevato e relativamente alto (dove per "alto" si intende qui e di seguito un gradiente di velocità/taglio ad esempio dell'ordine di $10-100 \text{ s}^{-1}$).

Le formulazioni geopolimeriche secondo l'invenzione presentano la caratteristica reologica di possedere una viscosità che si riduce di almeno un ordine di grandezza durante l'estrusione, un fenomeno denominato comportamento pseudo-plastico o "shear-thinning".

Per "ordine di grandezza" si intende qui e di seguito un intervallo di valori di una grandezza che si estende a partire da un determinato valore fino a dieci volte quel valore.

Ad esempio, tipicamente la viscosità (apparente) di una formulazione secondo l'invenzione durante l'estrusione è di circa $0,1 \text{ Pa per secondo (Pa*s)}$ o inferiore, mentre a basso gradiente di taglio (prima e dopo l'estrusione) la viscosità della medesima formulazione è di circa 2.000 Pa*s , con una differenza di ben quattro ordini di grandezza.

I filamenti estrusi vengono orientati in modo da formare una struttura geopolimerica a strato singolo o multistrato, costituita da filamenti interconnessi. I filamenti hanno tipicamente una larghezza (o diametro) nell'intervallo da circa $0,1 \text{ mm}$ a circa 5 mm , corrispondente alla dimensione dell'ugello utilizzato. Le

strutture così ottenute possono essere massicce o cave oppure possono avere una struttura reticolare. La spaziatura (o passo) tra i filamenti estrusi può variare da circa 0,1 mm a circa 10 mm od anche molto superiore in funzione della reologia della pasta e dello spessore del filamento. In generale, i reticoli formati da filamenti ottenuti per estrusione delle formulazioni di inchiostro per stampa 3D diretta secondo l'invenzione includono da 1 a 20 (o più) livelli o strati. Il reticolo può essere periodico (cioè ripetitivo) secondo una, due o tre dimensioni.

A causa delle diverse fasi in cui si articola la reazione di geopolimerizzazione delle formulazioni dell'invenzione, i filamenti estrusi presentano una struttura fisico-chimica che cambia nel tempo, passando da una struttura di pre-geopolimerizzazione (tipicamente durante l'estrusione) ad una struttura di post-geopolimerizzazione, ciascuna delle quali può avere differenti proprietà elastiche. La struttura di pre-geopolimerizzazione del filamento in fase di estrusione/appena estruso include un gel fisico ed una interazione debole tra le molecole contenenti atomi di silicio con nessuna reticolazione chimica tridimensionale. Tale struttura fisica si presenta come un gel avente un comportamento elastico e viscoso che è adatto per

l'estrusione attraverso l'ugello. Al contrario, la struttura post-geopolimerizzata del filamento include generalmente una reticolazione chimica tridimensionale e conferisce alla struttura le proprietà di un solido rigido.

Come detto, tipicamente, la geopolimerizzazione avviene a temperatura ambiente; in alternativa, le formulazioni di inchiostro per stampa 3D diretta secondo l'invenzione possono essere geopolimerizzate per riscaldamento a temperature comprese tra circa 50°C e circa 200°C per diverse ore.

Dopo geopolimerizzazione, la struttura ottenuta può essere trattata termicamente, ad esempio se è necessario modificare il suo pH o per migliorarne le proprietà meccaniche. Ad esempio, la struttura geopolimerizzata può essere riscaldata ad una temperatura compresa tra circa 300°C e circa 1.000°C in aria, per diverse ore, ad esempio per ottenere, come si vedrà, una ceramizzazione della struttura geopolimerica con formazione di una fase cristallina.

Formulazioni di inchiostro a base potassio di Metacaolino e ceneri volanti (sistemi K-MK-FA)

Un approccio possibile, qui fornito a scopo puramente esemplificativo e non limitativo, per creare un inchiostro viscoelastico del tipo K-MK-FA è il seguente.

Un primo passo è la preparazione di una soluzione di

KOH. Una volta che il KOH è completamente sciolto in acqua distillata, una soluzione di attivatori a base di silicati di potassio è preparata in un mixer. La soluzione viene preparata almeno 24 ore prima del suo uso in modo da permettere la completa dissoluzione del silicato nella soluzione basica. L'aggiunta dei reagenti avviene a temperatura ambiente, sotto continua agitazione, in questo ordine: acqua, ritardante, agente gelificante, metacaolino, ceneri volanti.

ESEMPIO 1

Una sospensione geopolimerica è stata preparata con i seguenti rapporti molari tra ossidi: $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 4$, $\text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0,25$ e $\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O} = 15,83$; sodio-ligninsolfonato è stato utilizzato come ritardante con una concentrazione di circa lo 0,6% in peso sul totale ed una sale sodico dell'acido poliacrilico è stato usato come gelificante con una concentrazione di circa il 6% in peso sul totale. Una soluzione 15M di KOH è stata preparata sciogliendo completamente KOH in acqua distillata. Una soluzione di attivatori a base di potassio (idrossido di potassio e silicato di potassio) è stata preparata in un mescolatore Ika-Werke Ost base, Staufen, Germania a 500 rpm, per 5 min, secondo il seguente rapporto in peso: 1,86:1 di soluzione di silicato su soluzione di KOH 15M. Dopo 24 ore, sodio-lignosolfonato e sale sodico di acido poliacrilico sono

stati aggiunti sotto agitazione a 500 rpm per 45 minuti, rispettivamente. Il metacaolino è stato aggiunto a temperatura ambiente e agitato a 800 rpm per 30 minuti, seguito dall'aggiunta di ceneri volanti e agitazione a 1.000 rpm per altri 30 min. È stata utilizzata una aggiunta del 50% in peso di ceneri volanti rispetto al metacaolino.

La formulazione finale dell'inchiostro esibisce, come mostrato dai grafici di figure 1 e 2, un pronunciato comportamento pseudoplastico o di "diradamento a taglio" ("shear-thinning"); l'inchiostro ha una viscosità elevata, dell'ordine di 10^3 Pa*s, ad un basso gradiente di velocità o "di taglio" (0,1 1/s) mentre il valore della viscosità diminuisce di quattro ordini di grandezza quando il gradiente di velocità o "gradiente di taglio" aumentata a 100 1/s.

Questo comportamento facilita il flusso della formulazione di inchiostro attraverso gli ugelli di deposizione fine ed a pressioni moderate. Ad esempio, quando la formulazione di inchiostro sopra citata è stata stampata attraverso un ugello 0,84 mm di apertura ad una velocità di estrusione di 6 mm/s, che corrisponde ad un gradiente di velocità stimato di circa 30 1/s, la viscosità era approssimativamente pari a circa 7 Pa*s; la stampa è avvenuta estrudendo la formulazione geopolimerica su un supporto o substrato immerso in olio di girasole. In queste

condizioni, la viscosità della formulazione di inchiostro è più di due ordini di grandezza inferiore a quella osservata a basso "shear rate" (0,1 1/s).

Come dimostrano i grafici di figure 1 e 2, inoltre, non solo la formulazione di inchiostro per stampa 3D diretta secondo l'invenzione mostra di subire il fenomeno della pseudoplasticità, ma possiede anche un limite o soglia di scorrimento iniziale ("yield stress") τ_y , tipico dei fluidi cosiddetti di Bingham, che deve essere superato/a in modo che l'inchiostro possa deformarsi e fluire; τ_y è stato stimato a ~20 Pa all'intersezione tra le curve G' e G'' (figura 2), che rappresentano lo "storage modulus" (G'), che descrive le proprietà elastiche della formulazione, e il "loss modulus", che descrive la viscosità della formulazione.

Da quanto sopra, è evidente che le formulazioni dell'invenzione sono formulazioni fluide geopolimeriche, cioè capaci di subire la reazione di geopolimerizzazione e fornire al termine un geopolimero solido e, al tempo stesso, hanno le caratteristiche reologiche di un fluido non-Newtoniano viscoelastico ed avente proprietà pseudo-plastiche.

Il grafico di figura 2 si è ottenuto mediante una prova di "strain sweep" o di "reologia oscillometrica" che permette di misurare i moduli G' e G'' .

Secondo Smay et al. e Schlordtil et al. [1,2] si possono determinare le condizioni di stabilità di un filamento di materiale viscoelastico statico non supportato. Per avere una deflessione minima (fino a <0,05 volte il diametro del filamento) la seguente equazione deve essere verificata:

$$G' \geq 0.35 \cdot \gamma \cdot (L/D)^4 \cdot D$$

dove G' è lo "storage modulus" della sospensione o "slurry" viscoelastica/o, γ è il peso specifico del geopolimero (GP) nel mezzo eventuale di stampa, (ad esempio per l'olio $\gamma = [\rho_{GP} - \rho_{olio}] \cdot g$ ove "g" è l'accelerazione di gravità $\sim 9,81 \text{ m/s}^2$ e ρ la densità), L è la lunghezza del tratto non supportato di filamento (distanza tra due punti di appoggio del filamento) e D è il diametro del filamento.

Nella formulazione del presente esempio di realizzazione si estrude un filamento di formulazione geopolimerica viscoelastica che ha un diametro di 0,84 mm e 2 mm di tratto non supportato ("spanning"). La formulazione geopolimerica ha una densità $\rho = 1,51 \text{ g/cm}^3$, che corrisponde ad un peso specifico in olio di girasole di $5,79 \cdot 10^3 \text{ N/m}^3$. Con questi valori, si ottiene un valore di $G' \geq 55 \text{ Pa}$. Il grafico di figura 2 evidenzia un valore di plateau di G' di $\sim 15,2 \text{ kPa}$, notevolmente superiore alla soglia richiesta di 55 Pa.

Schlordtil et al. ha anche proposto un modello che può

essere usato per descrivere dinamicamente la deformazione di una trave semplicemente appoggiata formata da un fluido viscoelastico, dando la seguente equazione per la deflessione in mezzzeria:

$$z(t) = \frac{1}{2} \sqrt{L(t)^2 - L_0^2}$$

dove $z(t)$ è la deflessione in mezzzeria (dipendente dal tempo), L_0 è la lunghezza iniziale del tratto di filamento non supportato e $L(t)$ è la lunghezza dipendente dal tempo del filamento non supportato, che può essere espresso come:

$$L(t) = L_0 \cdot \left(1 + \int_0^t \frac{\rho g L_0}{6\eta(t)} dt \right)$$

dove ρ è la densità della formulazione o "pasta" viscoelastica, g è l'accelerazione di gravità e $\eta(t)$ è la viscosità (in recupero verso la viscosità iniziale) dipendente dal tempo.

Nelle formulazioni e metodi dell'invenzione, il materiale geopolimerico in fase di reazione viene estruso ad alto gradiente di velocità ed a bassa viscosità; una volta depositato come filamento, la sua viscosità deve aumentare rapidamente (recupero) per minimizzare la deformazione $z(t)$. Tenendo conto che il filamento è immerso in olio e quindi riceve una spinta contro la forza di gravità fornita dalla legge di Archimede, si verifica, applicando la formula sopra indicata, che la viscosità della formulazione secondo l'invenzione è bassa all'inizio, ma aumenta di più di due ordini di grandezza nei primi ~5

secondi, così come si vede in figura 3, raggiungendo un valore di plateau. Questo risultato conferma che la sospensione ha una reologia appropriata per la stampa 3D, in quanto l'aumento della viscosità (che significa aumento della rigidità del sistema) si verifica in un brevissimo periodo di tempo, riducendo la deformazione delle strutture stampate, anche se non supportate.

Per una distanza di 2 mm di lunghezza non supportata del filamento e un diametro del filamento di 0,84 mm, la deflessione calcolata finale è di circa 0,25 mm, il che conferma che le geometrie desiderate possono essere stampate con buona precisione.

Effettuando secondo un aspetto dell'invenzione la stampa 3D diretta in olio anziché in aria si ottiene non solo un supporto "indiretto" del filamento in fase di estrusione, ma anche che l'olio reagisca con il KOH ancora presente tramite un processo di saponificazione, permettendo di ottenere componenti porosi e, quindi, più leggeri.

Utilizzando questo processo, si è realizzata una struttura tridimensionale definita da un reticolo composto da filamenti cilindrici di 0,84 mm di diametro con una distanza tra loro (passo) di 1,16 mm e formati in sei strati sovrapposti, come è visibile nelle micrografie delle figure 7 e 8.

I reticoli sono stati modellati in una struttura tetragonale, con distanza tra i filamenti pari a circa una volta il diametro del filamento, ottenendo una deformazione minima.

I reticoli hanno una porosità totale del $69,9 \pm 2,0$ %. Trattando la struttura geopolimerica reticolare ottenuta a 1.000 ° C per 1 h si evidenzia all'esame XRD (figura 9) una cristallizzazione della struttura con formazione della fase leucite.

Formulazioni di inchiostro a base sodio di meta caolino e ceneri volanti (Na-MK-FA)

Un secondo approccio possibile, qui fornito a scopo puramente esemplificativo e non limitativo, per creare un inchiostro viscoelastico del tipo Na-MK-FA è il seguente.

Un primo passo è la preparazione di una soluzione di NaOH. Una volta che la NaOH è completamente sciolta in acqua distillata si prepara una soluzione di attivazione di idrossido di sodio e silice pirogenica in un mescolatore. La soluzione di attivazione viene preparata almeno 24 ore prima dell'utilizzo per permettere alla silice di sciogliersi completamente nella soluzione basica. L'aggiunta dei reagenti avviene a temperatura ambiente sotto mescolamento continuo, in questo ordine: l'acqua, un agente gelificante, metacaolino, ceneri volanti.

ESEMPIO 2

Una sospensione geopolimerica viene preparata con i seguenti rapporti molari tra gli ossidi: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,263$ e $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 13,78$; come agente gelificante è stato utilizzato un sale sodico di acido poliacrilico con una concentrazione di circa il 7% in peso sul totale.

In questo esempio un agente ritardante non è necessario, in quanto la reazione di geopolimerizzazione si verifica più lentamente.

Una soluzione di NaOH 15M è stata preparata sciogliendo completamente NaOH in acqua distillata. Una soluzione di attivatori (idrossido di sodio e silice pirogenica) è stata preparata in un mescolatore Ika-Werke Ost base, Staufen, Germania a 500 rpm, per 5 min, secondo il seguente rapporto in peso: 0,28:1 di silice pirogenica rispetto a NaOH 15M. Dopo 24 ore è stato aggiunto il sale sodico dell'acido poliacrilico sotto agitazione a 1.000 rpm per 20 min. Il metacaolino stato aggiunto a temperatura ambiente e agitato a 1.000 rpm per 15 min.

La formulazione dell'inchiostro per stampa 3D diretta finale mostra (figure 4 e 5) un comportamento molto simile a quello riscontrato per la formulazione dell'esempio 1 a base K-MK-FA; la viscosità a gradiente velocità (gradiente di taglio) bassa (0,1 1/s) è dello stesso ordine di

grandezza (10^3 Pa*s) della formulazione precedente e subisce la stessa diminuzione di circa quattro ordini di grandezza a gradiente di velocità più elevati (100 1/s).

Quando la formulazione di inchiostro è stata stampata attraverso lo stesso ugello di 0,84 mm di diametro alla stessa velocità (6 mm/s), la sua viscosità è stata approssimativamente pari a circa 18 Pa*s, leggermente superiore alla formulazione dell'esempio 1 ma ancora nel campo di lavoro della stampante 3D.

Anche in questo caso, la formulazione Na-MK-FA secondo l'invenzione possiede anche un limite o soglia di scorrimento iniziale ("yield stress") τ_y , tipico dei fluidi cosiddetti di Bingham, che deve essere superato/a in modo che l'inchiostro possa deformarsi e fluire; τ_y è stato stimato a ~100 Pa all'intersezione tra le curve G' e G'' (figura 5).

La formulazione geopolimerica in pasta o "slurry" aveva una densità di $\rho = 1,36$ g/cm³, che corrisponde ad un peso specifico in olio di girasole di $4,32 \cdot 10^3$ N/m³. Con questi valori, si ottiene dall'equazione che descrive il modello teorico illustrata all'esempio 1 un valore di $G' \geq 41$ Pa. Il grafico (figura 5) evidenzia un valore di plateau di G' di ~28,5 kPa, notevolmente superiore alla soglia richiesta.

Il test di recupero della viscosità dipendente dal

tempo mostra una viscosità iniziale bassa che aumenta di due ordini di grandezza nei primi ~5 s, così come si vede in figura 6, raggiungendo un valore di plateau. Questo risultato conferma che la sospensione ha una reologia appropriata per la stampa 3D diretta.

Per una distanza di 2 mm di filamento non supportato e un diametro del filamento di 0,84 mm, la deflessione calcolata finale è di ~0,19 mm, il che conferma che la geometria desiderata può essere stampata con precisione utilizzando questa formulazione di inchiostro.

La stampa del reticolo di filamenti di geopolimero è effettuata, come nell'esempio 1, in bagno di olio di girasole, con gli stessi vantaggi discussi all'esempio 1.

I reticoli hanno una porosità totale del $69,8 \pm 2,0$ %.

Se trattato termicamente a 1.000 °C per 1 h, il geopolimero cristallizza come si mostra all'analisi XRD (figura 10) evidenziando la formazione di fasi nefelina.

Realizzazione e caratterizzazione dei metodi di misura

Le prove reologiche sulle formulazioni preparate degli esempi 1 e 2 sono state eseguite utilizzando un reometro a sforzo controllato (MCR302, Anton Paar GmbH, Austria), dotato di geometria a piatti piani paralleli di diametro 50 mm. Per il controllo della temperatura è stato impiegato un sistema di raffreddamento a celle Peltier. Sono stati eseguiti due tipi di test: 1) curva di flusso, con velocità

di taglio rampa da 0,1 1/s a 100 1/s; 2) Prova di sforzo "spazzata", con oscillazione che cresce logaritmicamente da 0,001% al 100% a 1 Hz di frequenza; 3) prova di recupero a stress costante sotto stress di recupero per 90 s.

Stampa 3D diretta di strutture geopolimeriche

Per la stampa 3D diretta è stata utilizzata una stampante commerciale per deposizione a fusione di modellazione per materiali polimerici (Powerwasp Evo, Wasp, Italia), modificata al fine di montare un estrusore a siringa. Sono stati usati ugelli conici di varie dimensioni (Nordson Italia Spa, Italia) montati sulla siringa. Un ugello con un diametro di 0,84 mm è stato utilizzato nei due esempi descritti stampando in un bagno d'olio non bagnante (olio di girasole). Il flusso di formulazione di inchiostro geopolimerico è stato avviato ed i reticoli sono stati stampati ad una velocità di 1.8-2.4 mm/s. I reticoli stampati sono stati definiti dalla larghezza filamento, spaziatura tra filamenti, superficie modellata totale, numero di strati, e dalla loro geometria. Reticoli di dimensioni $24 \times 24 \times 5,6 \text{ mm}^3$ sono stati stampati ove la lunghezza di estensione tra i centri di due filamenti contigui era 2 mm, e il diametro dei filamenti era 1 mm.

Analisi Morfologica

La morfologia dei filamenti e dei reticoli è stata studiata con uno stereoscopio ottico (Wild Heerbrugg, Tipo

376.788), accoppiato con una fotocamera digitale e mediante microscopia a scansione elettronica (FEI Quanta200 ESEM, Eindhoven, Paesi Bassi). La densità degli inchiostri geopolimerici è stata calcolata tramite la regola delle miscele. La densità reale del geopolimero dopo reazione è stata misurata tramite picnometro ad elio (Micromeritics AccuPyc 1330, Norcross, GA). La porosità totale dei reticoli è stata calcolata come rapporto tra la densità bulk e quella reale.

Composizione

La composizione dei geopolimeri dopo trattamento termico a 1.000°C è stata analizzata tramite diffrattometria a raggi X su polveri (D8 Advance, Bruker, Germany).

Conclusioni

Le prove sperimentali di cui agli esempi sopra esposti portano a concludere che sia perfettamente praticabile realizzare formulazioni geopolimeriche capaci, allo stato fluido, di costituire e comportarsi come inchiostri per stampa 3D diretta, quindi dotate di adatte caratteristiche viscoelastiche e reologiche e capaci, al contempo, di generare per geopolimerizzazione, in tempi rapidissimi, geopolimeri solidi sia amorfi, sia cristallini (se trattati termicamente ad alta temperatura), in modo che la struttura tridimensionale che viene formata passo-passo con la stampa

3D per estrusione di filamenti è autoportante, cioè in grado di mantenere la forma impartita al momento dell'estrusione, anche in mancanza di supporto diretto da parte del substrato o di uno strato sottostante.

Le formulazioni dell'invenzione possono inoltre possedere, allo stato solido geopolimerizzato, particolari caratteristiche meccaniche e/o isolanti, ad esempio per addizione di opportune cariche o additivi come gomma, resine organiche, allumina, silicati, vetro, cariche minerali, fibre corte polimeriche o inorganiche.

Esse si prestano particolarmente, nel campo della industria automobilistica, a realizzare lo strato isolante o "underlayer" (o parte di esso) presente nelle pastiglie freno tra il supporto metallico o "backplate" ed il blocco di materiale di attrito che compongono la pastiglia freno, in particolare per le pastiglie freno destinate ad impieghi gravosi e quindi soggette a forte riscaldamento in uso, grazie al fatto che i geopolimeri sono termicamente stabili alle temperature a cui possono essere sottoposte in uso le pastiglie freno.

Le formulazioni dell'invenzione si prestano anche a realizzare per stampa 3D diretta sul supporto metallico altre parti delle pastiglie freno di veicoli, come connettori e strati o rivestimenti puntiformi elettricamente isolanti destinati a ricoprire parti di

circuito elettrico, eventualmente serigrafato, o contatti elettrici.

Più in generale, le formulazioni geopolimeriche dell'invenzione si prestano a realizzare manufatti di qualsiasi tipo, anche di grosse dimensioni per edilizia, a patto di usare stampanti 3D appositamente realizzate in grandi dimensioni e, soprattutto, per realizzare elementi filtranti o supporti per catalizzatori, qualora si realizzino strutture tridimensionali dotate di alta porosità, cosa ottenibile già solo con la opportuna scelta della base alcalina e della quantità di acqua da utilizzare nella formulazione.

Gli scopi del trovato sono dunque pienamente raggiunti.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] J.E. Smay, J. Cesarano, and J. a. Lewis, "Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures," *Langmuir*, 18 [18] 5429-5437 (2002).
- [2] T. Schlördtl, F. Keppner, N. Travitzky, and P. Greil, "Robocasting of Alumina Lattice Truss Structures," *J. Ceram. Sci. Technol.*, 3 [2] (2012).

RIVENDICAZIONI

1. Formulazione geopolimerica includente come ingredienti: almeno un composto inorganico scelto in un primo gruppo consistente in un composto contenente alluminio associato ad almeno un composto contenente silicio, un composto silico-alluminoso, un composto contenente polisilicati, polisilosso, polisilico-alluminati o polisialati; almeno un attivatore alcalino; ed acqua; oppure almeno un composto inorganico scelto in uno secondo gruppo consistente in un ossido inorganico, preferibilmente di un metallo divalente o trivalente; ed un fosfato acido; i detti ingredienti essendo presenti in proporzioni tali da subire una reazione di geopolimerizzazione e fornire al termine della reazione un geopolimero solido; **caratterizzata dal fatto che** la formulazione, prima e durante almeno una parte della reazione di geopolimerizzazione in cui non si sono ancora formati legami chimici tridimensionali forma un fluido non-newtoniano viscoelastico gelo reversibile.

2. Formulazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che allo stato fluido presenta un limite o soglia di scorrimento iniziale maggiore od uguale a 20 Pa.

3. Formulazione secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzata dal fatto che allo stato fluido presenta ad

un basso gradiente di velocità, pari o inferiore a 0,1 1/s, una viscosità di almeno un ordine di grandezza superiore alla viscosità che la stessa formulazione allo stato fluido presenta ad un alto gradiente di velocità, pari o superiore a 100 1/s.

4. Formulazione secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che comprende metacaolino, una sostanza fonte di polisilicati, preferibilmente cenere volante, un polisilicato alcalino solubile ed una soluzione alcalina acquosa; in proporzioni tali che la formulazione allo stato fluido presenta a gradiente di velocità relativamente basso, pari o inferiore a 0,1 1/s, una viscosità maggiore di quattro ordini di grandezza alla viscosità che la stessa formulazione allo stato fluido presenta ad un gradiente di velocità relativamente alto, pari o superiore a 100 1/s.

5. Formulazione secondo la rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto che allo stato fluido presenta un limite o soglia di scorrimento iniziale maggiore di 20 Pa e preferibilmente pari o poco inferiore a 100 Pa; una viscosità misurata a gradiente di velocità di 0,1 1/s di circa 10^3 Pa*s; ed una viscosità misurata a gradiente di velocità di 30 1/s di compresa tra circa 5 e 20 Pa*s.

6. Formulazione secondo una delle rivendicazioni 4 o 5, caratterizzata dal fatto che presenta un rapporto

atomico Si:Al compreso tra 1:1 e 35:1, inclusi gli estremi di tale intervallo; un rapporto molare $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ compreso tra 0,20 e 0,28; un rapporto molare $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 3,5 e 4,5; un rapporto molare $\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ compreso tra 10 e 25; ed un rapporto molare tra $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 0,80 e 1,20; includendo nei detti intervalli anche gli estremi di ciascun intervallo.

7. Formulazione secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che include almeno un riempitivo scelto nel gruppo consistente in: gomma, resine organiche, allumina, silicati, vetro, cariche minerali, fibre corte polimeriche o inorganiche.

8. Formulazione di inchiostro per stampa 3D diretta, caratterizzata dal fatto che include una formulazione geopolimerica allo stato fluido secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

9. Formulazione di inchiostro per stampa 3D diretta secondo la rivendicazione 8, caratterizzata dal fatto che include inoltre almeno un agente ritardante la reazione di geopolimerizzazione, preferibilmente scelto nel gruppo consistente in: lignosulfonati, zuccheri; ancora più preferibilmente consistente in lignosulfonato di sodio, saccarosio o glucosio; l'agente ritardante essendo presente nella formulazione in una quantità compresa tra lo 0,1 ed il 5 % in peso sul totale.

10. Formulazione di inchiostro per stampa 3D diretta secondo la rivendicazione 8, caratterizzata dal fatto che include inoltre almeno un agente fluidificante preferibilmente scelto nel gruppo dei polimeri idrosolubili come i poliacrilati, ancora più preferibilmente consistente in policarbossilato etere; l'agente fluidificante essendo presente nella formulazione in una quantità compresa tra lo 0,1 ed il 5 % in peso sul totale.

11. Formulazione di inchiostro per stampa 3D diretta secondo la rivendicazione 8, caratterizzata dal fatto che include inoltre almeno un agente gelificante, preferibilmente scelto nel gruppo consistente in: poliacrilati, preferibilmente sale sodico dell'acido poliacrilico; silice colloidale; silicati stratificati come laponite, hectorite o bentonite; l'agente gelificante essendo presente nella formulazione in una quantità compresa tra lo 0,1 ed il 20 % in peso sul totale.

12. Metodo per realizzare una struttura solida tridimensionale, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi:

- preparare una formulazione di inchiostro per stampa 3D diretta secondo una delle rivendicazioni da 8 a 11;

- utilizzare la formulazione come inchiostro per uno strumento di stampa 3D diretta che preveda l'estrusione dell'inchiostro attraverso un ugello tramite l'applicazione

di una pressione prefissata, lo strumento di stampa 3D presentando un supporto ed avendo un sistema di movimentazione con controllo su tre o più assi per l'ugello e/o il supporto;

- formare la struttura solida tridimensionale su un substrato montato sul supporto estrudendo in sequenza sul substrato filamenti di detto inchiostro e muovendo al contempo l'ugello relativamente al supporto in modo da creare uno o più strati formati da uno o più filamenti disposti secondo una geometria prefissata;

- l'estrusione essendo eseguita in modo da sottoporre la formulazione di inchiostro ad un gradiente di velocità (o taglio) compreso tra 10 e 80 1/s e preferibilmente pari a 30 1/s.

13. Metodo secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che la fase di estrusione avviene estrudendo la formulazione di inchiostro in un liquido idrofobo, preferibilmente in un olio, ancora più preferibilmente in olio di girasole; avendo predisposto il substrato immerso nel liquido idrofobo.

14. Metodo secondo la rivendicazione 12 o 13, caratterizzato dal fatto che la composizione della formulazione di inchiostro è scelta in modo da ottenere dei filamenti che una volta solidificati si presentano densi, avendo una porosità inferiore al 10%.

15. Metodo secondo la rivendicazione 12 o 13, caratterizzato dal fatto che la composizione della formulazione di inchiostro è scelta in modo da ottenere dei filamenti che una volta solidificati si presentano porosi, esibendo una porosità maggiore del 10% e fino al 90%.

16. Metodo secondo una delle rivendicazioni da 12 a 15, caratterizzato dal fatto che comprende una fase di riscaldamento della formulazione di inchiostro estrusa e solidificata condotta ad una temperatura tale da produrre la cristallizzazione del geopolimero presente nell'inchiostro.

p.i.: ITT ITALIA S.R.L.

Rinaldo PLEBANI

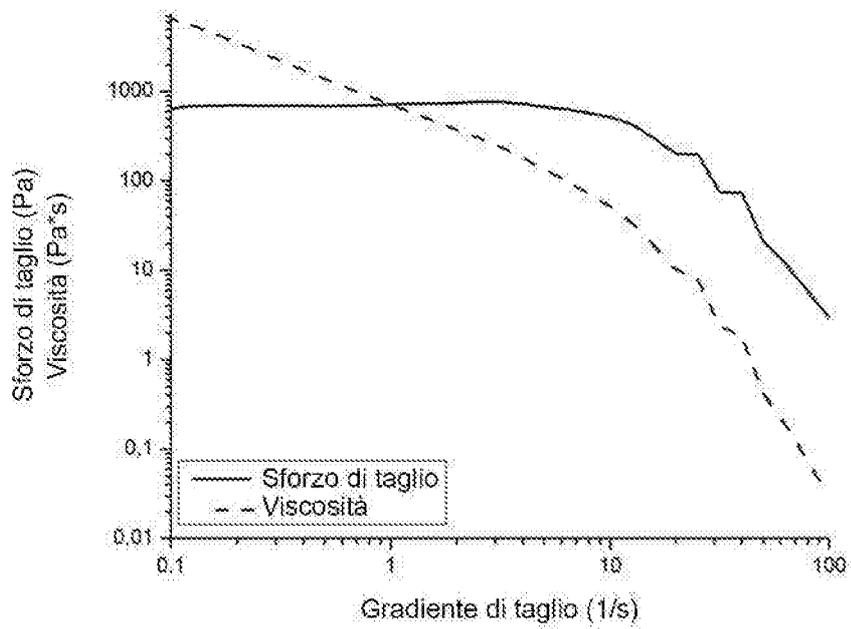


FIG. 1

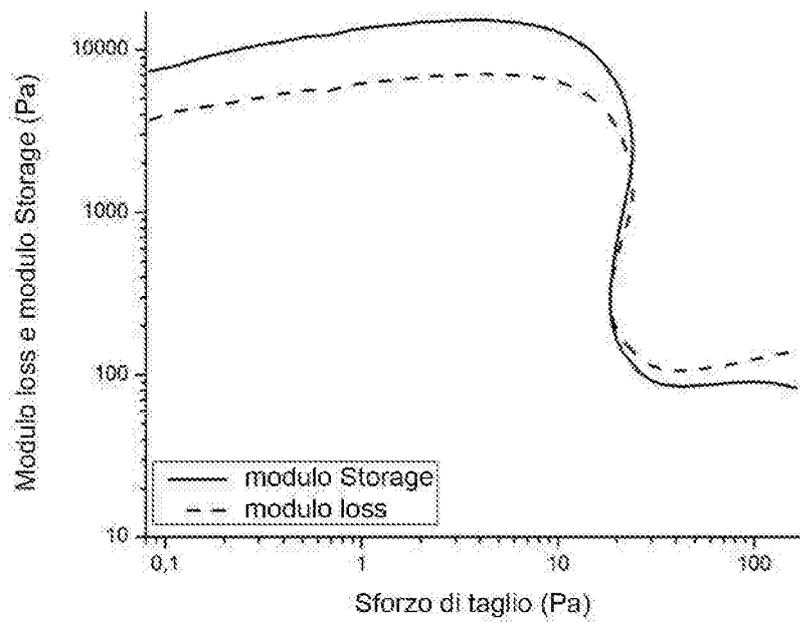


FIG. 2

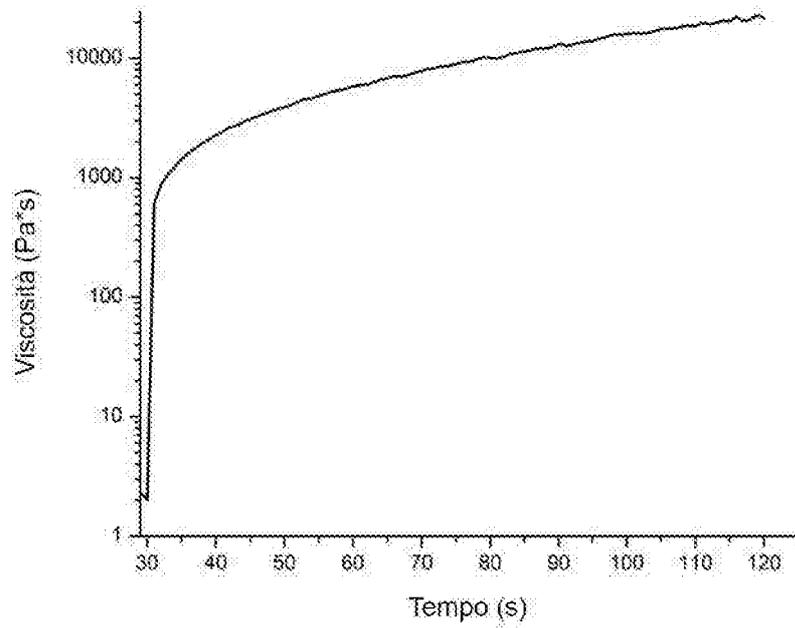


FIG. 3

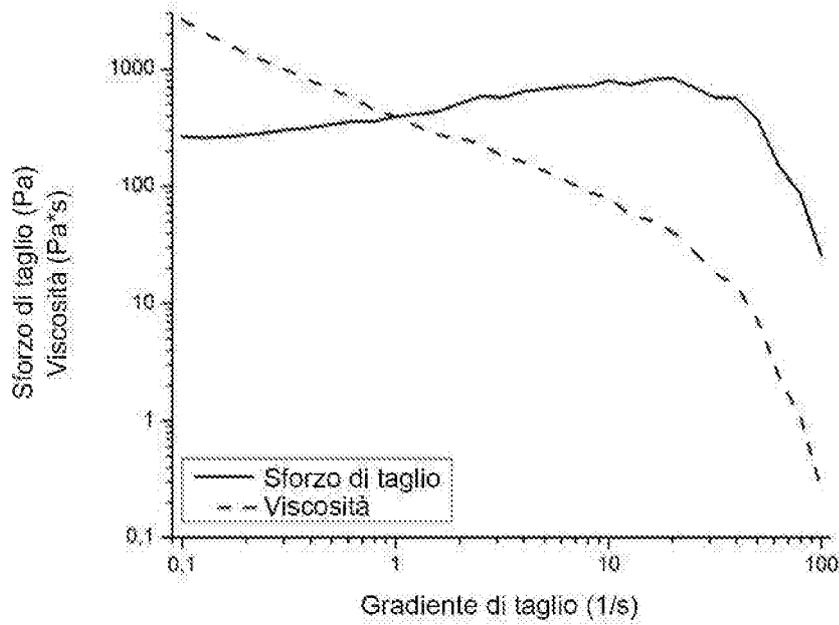


FIG. 4

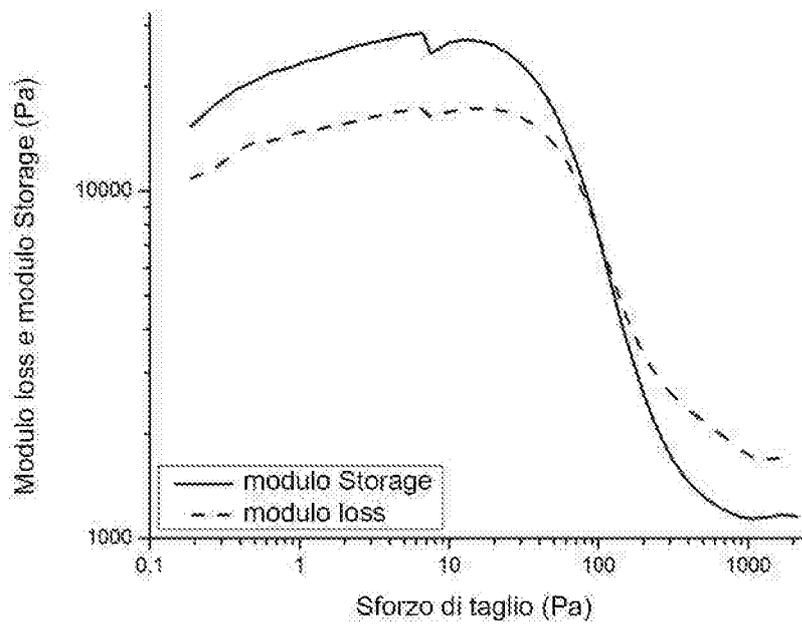


FIG. 5

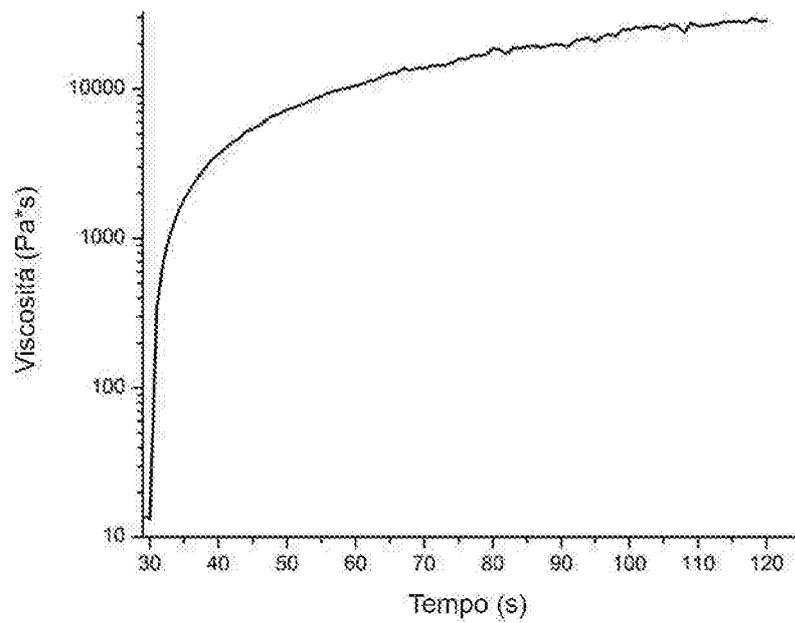


FIG. 6

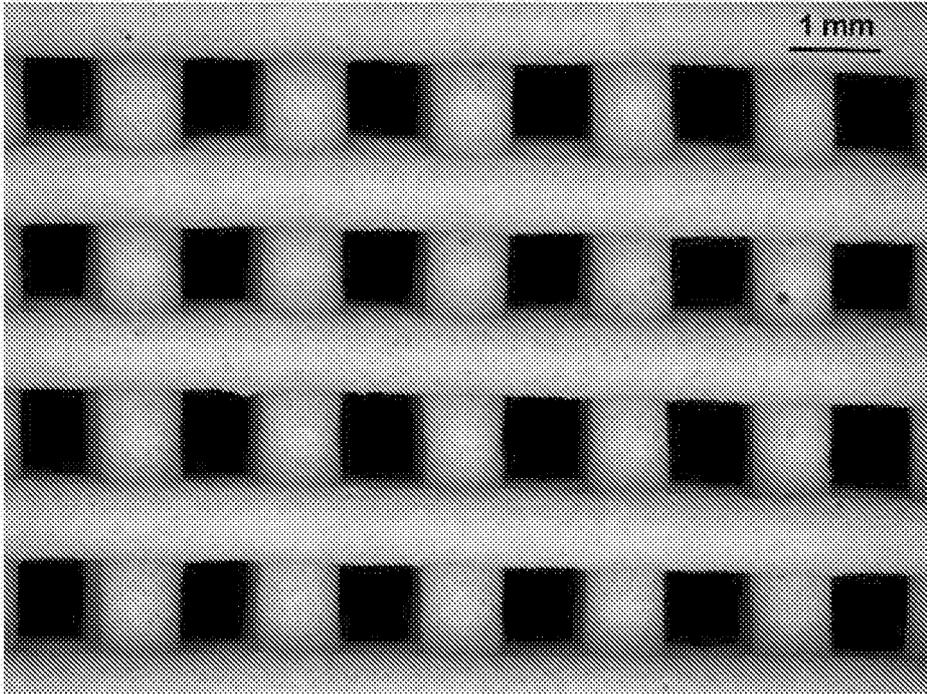


FIG. 7

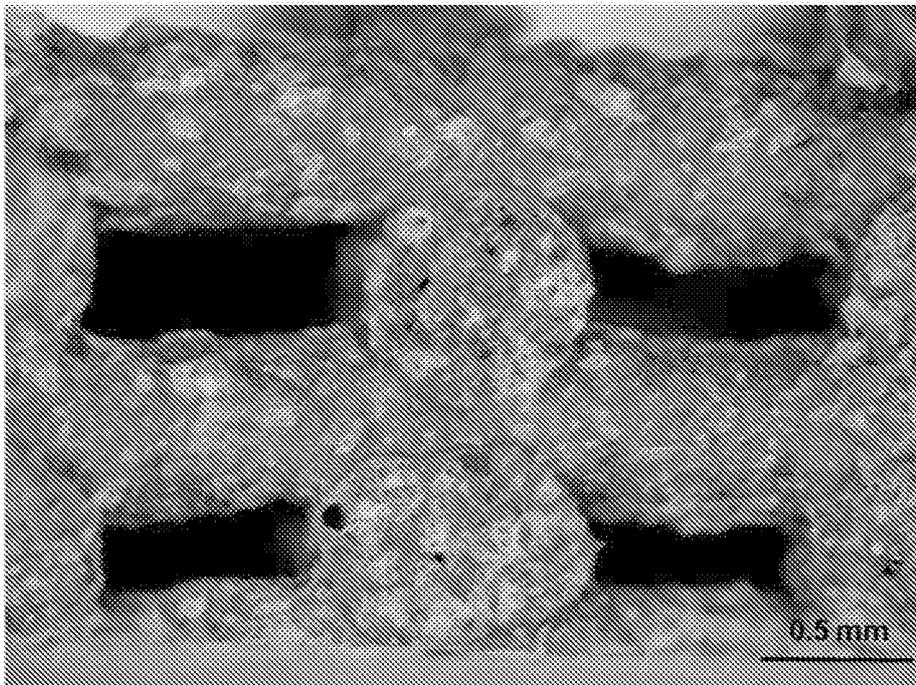


FIG. 8

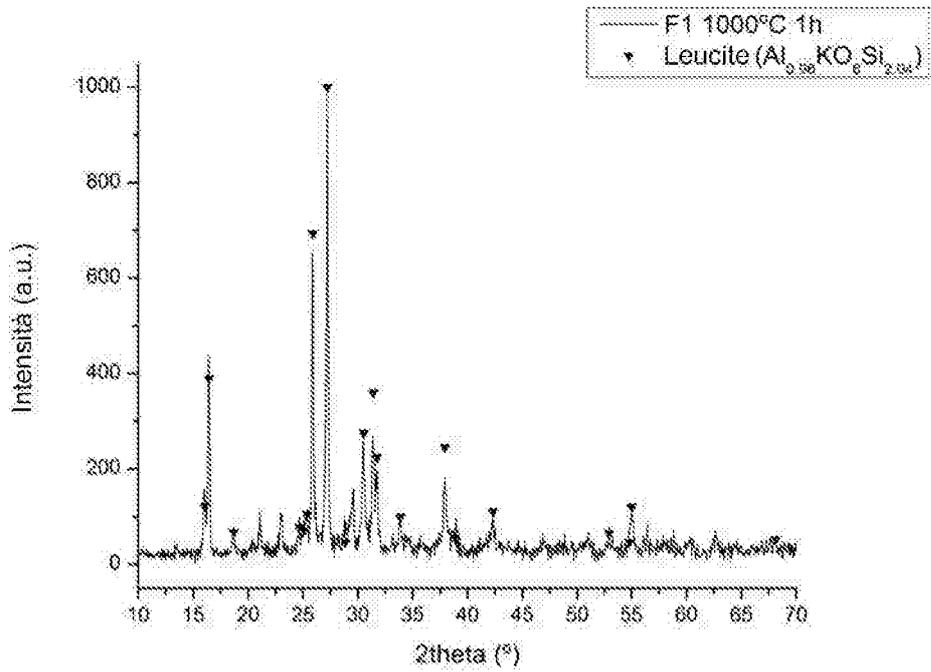


FIG. 9

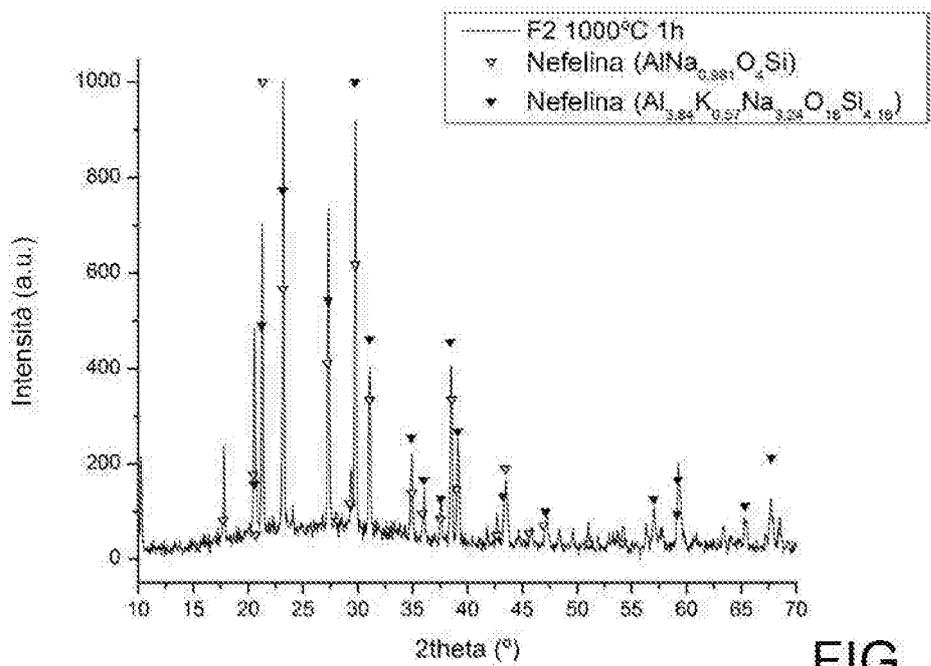


FIG. 10