



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102017000020294
Data Deposito	23/02/2017
Data Pubblicazione	23/08/2018

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	22	F	9	24

Titolo

PROCEDIMENTO DI PRODUZIONE DI POLVERI METALLICHE STABILIZZATE, RELATIVE
POLVERI METALLICHE E USI DI QUESTI

TITOLO: PROCEDIMENTO DI PRODUZIONE DI POLVERI METALLICHE STABILIZZATE, RELATIVE POLVERI METALLICHE E USI DI QUESTI

A nome: Cavalli, Stefano; Via Mantova 2/E, 37019 Peschiera del Garda (VR), Italia

5 **Inventore:** Cavalli, Stefano

CAMPO DELLA TECNICA

L'invenzione riguarda la produzione di polveri metalliche stabilizzate tramite un
10 procedimento di un almeno parziale rivestimento delle particelle metalliche in superficie. In particolare, l'invenzione è diretta a polveri metalliche con particelle metalliche ad alta purezza con distribuzioni dimensionali piccate dei diametri nell'ordine $< 40 \mu\text{m}$, come per esempio nel caso di rame, e anche inferiore a 550 nm, per esempio nel caso di argento. Tali polveri possono essere ottenuti tramite la riduzione chimica di ioni metallici. Polveri metalliche
15 stabilizzate nel senso dell'invenzione, grazie alle loro ottime caratteristiche in termini di stabilità e scorrevolezza trovano applicazione nei più vari settori industriali, in particolare come inchiostri conduttrivi per stampanti.

STATO DELLA TECNICA

20 Lo stato dell'arte vede una crescente domanda di nano- e micropolveri metalliche ad alta purezza negli ultimi anni. Il mercato si sta dirigendo verso la domanda di polveri metalliche con dimensioni inferiori ai $40 \mu\text{m}$ (400 mesh) e con distribuzione dimensionale piccata. In particolare, si richiedono polveri piccate da 1, 2 e $20 \mu\text{m}$. In base alla loro composizione e morfologia (globulare, amorfa, dendritica, ...), le nano- e micropolveri metalliche vengono
25 utilizzate in un'ampia gamma di applicazioni.

Attualmente, si trovano in commercio nano- e micropolveri metalliche prodotte tramite atomizzazione ed elettrolisi, che non raggiungono però dimensioni inferiori ai $40-45 \mu\text{m}$ con granulometria piccata e non rispondono in pieno alle esigenze del mercato, per esempio sono soggetti al pericolo d'esplosione, all'ossidazione, all'agglomerazione delle particelle,
30 presentano un punto di fusione troppo alto e una scorrevolezza troppo bassa per certe applicazioni, come per esempio in inchiostri per stampanti. Inoltre, l'attuale processo di

produzione elettrolitico non riesce a fornire un prodotto in grado di coprire la domanda di polveri per sinterizzazione.

Il documento EP 0 650 945 A2 descrive polveri metalliche e ceramiche in cui le particelle vengono in superficie dotate di composti organici che abbassano la tendenza 5 all'agglomerazione, ma che non sono ancora ottimizzate per l'uso in tanti applicazioni, per esempio in inchiostri conduttiivi per stampanti.

ESPOSIZIONE DELL'INVENZIONE

L'invenzione si pone lo scopo di proporre un procedimento che è in grado di produrre polveri 10 metalliche con particelle di grandezze inferiori a 40 μm che mantengono nel tempo le loro dimensioni senza agglomerare, che sono elettricamente inerti, ma conduttiivi durante l'uso come ingrediente in inchiostri conduttiivi, che presentano un'elevata scorrevolezza, cioè un basso coefficiente di frizione.

Lo scopo viene raggiunto da un procedimento di produzione di polveri metalliche che 15 comprende le seguenti fasi:

- (a) la preparazione di una polvere metallica, preferibilmente con una distribuzione dimensionale delle particelle stretta, in cui il picco di una rappresentazione della frequenza di particelle con una certa dimensione in dipendenza della dimensione delle particelle si trova nell'intervallo inferiore a 40 μm , preferibilmente tra 0,5 e 20 5,0 μm , ancora più preferibilmente tra 1 e 3 μm ,
- (b) l' almeno parziale rivestimento delle particelle di detta polvere metallica in superficie con un prodotto di rivestimento scelto tra un prodotto d'ossidazione di acido ascorbico, un amido, un suo derivato, uno zucchero e/o un suo derivato, in particolare con acido deidroascorbico DHAA (dehydroascorbic acid) e/o acido 2,3-25 dicheto-L-gulonico DKGA (2,3-diketo-L-gulonic acid).

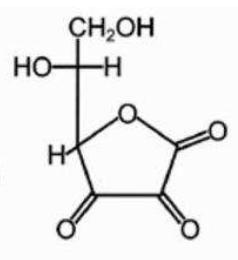
La dimensione come intesa in questa domanda, vantaggiosamente, corrisponde al diametro della particella oppure ai valori mesh delle particelle. Nel caso di particelle non perfettamente sferiche s'intende con diametro il diametro equivalente o diametro idraulico. I prodotti d'ossidazione sopra menzionati non fungono soltanto come legante del cluster di particelle di 30 metallo, ma anche come stabilizzante dello stesso. Lo stabilizzante permette una certa

cristallizzazione delle particelle e abbassa il punto di fusione della polvere. Le particelle o i piccoli cluster da esse formate restano isolate tra esse/essi. Si notano bassi coefficienti di frizione e quindi un'elevata scorrevolezza, una caratteristica molto importante per l'uso delle polveri metalliche in inchiostri per stampanti. Le polveri metalliche secondo l'invenzione non sono esplosive grazie all'assenza di campi elettrici, non si ossidano e risultano dimensionalmente stabili anche per stocaggi di 60 giorni. I prodotti d'ossidazione isolano le particelle grazie alla resistenza elettrica dei prodotti d'ossidazione stessi. Le polveri risultano elettricamente inerti ma conducono, per esempio, se sono ingredienti di un inchiostro sotto le condizioni di stampaggio.

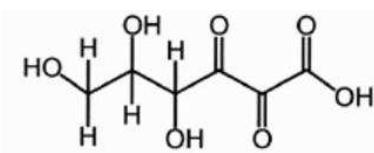
10 In una variante preferita dell'invenzione, il rivestimento comprende inoltre polivinilpirrolidone (PVP) e/o sostanze cerose. Il PVP e le sostanze cerose aiutano a fissare il prodotto d'ossidazione di acido ascorbico, l'amido, il suo derivato, lo zucchero e/o il suo derivato meglio sulla superficie della particella. A tale scopo, il bagno descritto nella quarta rivendicazione comprende inoltre dal 5 al 20 % in peso rispetto al peso del solvente PVP e/o 15 sostanze cerose. L'impiego dipende dalla morfologia della particella e serve anche per compattare la struttura nel caso si desideri una struttura massiva detta capillare e non a pendolo.

Derivati di amidi e zuccheri, come intesi in questa domanda, sono preferibilmente i loro prodotti d'ossidazione.

20 Le suddette caratteristiche sono state osservate in particolare per i prodotti d'ossidazione di acido ascorbico DHAA e DKGA, rappresentate dalle formule seguenti rispettivamente (I) e (II):



(I)



(II)

È da aspettarsi che molecole simili, cioè molecole caratterizzate da una pluralità di gruppi chetonici e idrossilici, sono altrettanto idonee come stabilizzanti di polvere metalliche.

Vantaggiosamente, la rappresentazione della frequenza di particelle con una certa dimensione in dipendenza della dimensione delle particelle presenta un unico picco. Il concetto della preferita distribuzione dimensionale stretta può essere espressa come un valore basso di una larghezza normalizzata della distribuzione delle grandezze delle particelle calcolato secondo la formula

$$(D_{90}-D_{10})/D_{50} \quad (1)$$

in cui D è il diametro delle particelle, misurato, per esempio, secondo ASTM B822, o come una bassa larghezza a metà altezza (Full Width at Half Maximum, FWHM), il relativo fattore di parametro (shape factor) della distribuzione secondo la formula (1) è preferibilmente compreso nell'intervallo da 1,05 a 0,95.

Il procedimento secondo l'invenzione per la stabilizzazione di polveri metalliche garantisce un mantenimento delle dimensioni della polvere metallica impiegata durante il post-trattamento con un bagno stabilizzante.

Lo stato dell'arte conosce diversi metodi per ottenere polveri metalliche con una distribuzione dimensionale stretta cioè per controllare la distribuzione dimensionale, come, per esempio descritto, nella domanda di brevetto europea EP 0 650 945 A2 oppure nell'articolo "Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC" di Songping Wu pubblicato in Materials Letters 61 (2007) 1125-1129. Altri metodi di produzione prevedono, per esempio, la vagliatura di polveri con una distribuzione dimensionale più larga per ottenere frazioni con distribuzioni dimensionali più strette.

La riduzione chimica di ioni metallici si è rivelata particolarmente idonea per ottenere polveri metalliche a distribuzione dimensionale stretta dove inoltre la scelta dell'agente riducente permette ottenere scarti non pericolosi, utilizzare reagenti economici e separare facilmente le polveri dalla soluzione di riduzione, per esempio con centrifugazione e successivo lavaggio del solido separato, senza complesse estrazioni della polvere dalla soluzione.

A seconda del metodo di produzione è disponibile un'ampia gamma di morfologie delle particelle. Possono essere per esempio globulari, oppure anche dendritiche se prodotte con

una riduzione elettrochimica. Si conoscono anche polveri poliedriche, sferiche, cubiche, o ad asticella. La granulometria viene regolata, come già noto nello stato dell'arte citato, con la scelta del pH, della concentrazione dei reagenti e anche con il tipo di riducente impiegato. La temperatura incide soltanto sulla kinetica della reazione.

- 5 Le polveri ottenute secondo l'invenzione hanno ottime caratteristiche superficiali, un'elevata purezza, un basso contenuto di ossigeno e una granulometria piccata.

In una variante molto vantaggiosa dell'invenzione, la preparazione della fase (a) avviene tramite la riduzione di ioni metallici in soluzione acquosa con agenti riducenti, scelti preferibilmente tra zuccheri, come glucosio $C_6H_{12}O_6$, acido ascorbico $C_6H_8O_6$ e ipofosfite di

10 sodio NaH_2PO_2 .

Dal glucosio, attraverso l'acido ascorbico all'ipofosfite aumenta il potenziale redox. La scelta dell'agente riducente permette influenzare la dimensione delle particelle di metallo che si vogliono produrre: maggiore è il potenziale redox, maggiore è la velocità di reazione, minore sarà la dimensione media delle particelle ottenute. Agenti riducenti diversi comportano tempi

15 di reazione diversi.

Vantaggiosamente, il rapporto molare tra ioni metallici (metallo) e agente riducente varia da 0,2 a 0,8, preferibilmente è di circa 0,8. La concentrazione dell'agente riducente nella soluzione di riduzione, vantaggiosamente, varia tra 5 e 0,1 M.

Preferibilmente, il metallo delle polveri metalliche e dei rispettivi ioni metallici è scelto tra rame, argento, stagno, zinco, nichel, alluminio e cromo e miscele di questi, preferibilmente tra rame e argento, più preferibilmente è rame. Il rame è particolarmente idoneo per l'uso in inchiostri conduttori. Anche la disponibilità di polveri di cromo risulta di rilevante importanza a seguito di recenti normative internazionali che impongono la cessazione della cromatura per via elettrochimica e della cromatura per hot spray o cold spray.

- 25 Vantaggiosamente, il procedimento secondo l'invenzione, è - in funzione dell'agente riducente - applicabile a tutti i metalli con un potenziale redox 0,4 V minore rispetto al potenziale dell'agente riducente scelto tenendo conto anche dell'influenzabilità del potenziale redox tramite il pH.

In una variante molto preferita dell'invenzione, la polvere metallica ottenuta nella fase (a) viene prima della fase (b) isolata, preferibilmente tramite centrifugazione e lavaggio del

30

precipitato ottenuto durante la centrifugazione, e successivamente sottoposta alla fase (b). La fase (b) avviene vantaggiosamente tramite l'immersione della polvere metallica isolata in un bagno contenente detto prodotto di rivestimento scelto tra detto prodotto d'ossidazione di acido ascorbico, un amido, un suo derivato, uno zucchero e/o un suo derivato, in particolare 5 acido deidroascorbico DHAA (dehydroascorbic acid) e/o acido 2,3-dicheto-L-gulonico DKGA (2,3-diketo-L-gulonic acid). Preferibilmente, la polvere metallica rivestita almeno parzialmente in superficie di detto prodotto d'ossidazione viene essiccata.

La centrifugazione viene preferibilmente eseguita con una centrifuga assoluta, come una centrifuga che comprende un piatto che gira ad alte velocità in modo tale da accumulare le 10 sostanze solide, cioè la polvere metallica, sul bordo del piatto. Preferite velocità variano da 3.000 a 6.000 giri/min.

Il solvente del bagno stabilizzante è preferibilmente acqua, ma sono ipotizzabili anche altri solventi polari o miscele di solventi. Il rapporto tra stabilizzante e metallo è importante come anche la quantità di solvente che determina il grado di dispersione delle polveri. Più è il 15 solvente, più disperse saranno le particelle di metallo, più piccoli verranno i cluster di polveri in fase di una successiva disidratazione.

Preferibilmente, l'essiccazione della polvere metallica stabilizzata avviene utilizzando il principio dell'aerografia tramite l'uso di un atomizzatore (spray dryer) a gas caldo, ad aria, a vapore d'acqua o a ghiaccio secco (CO₂ compressa a temperature inferiori o uguali a -78°C) o 20 tramite liofilizzazione o crioessiccamento, o tramite il trattamento di un film della polvere metallica ancora inumidita di detto bagno con radiazione infrarossa. La polvere inumidita può essere paragonata a uno slurry. Vantaggiosamente, lo spessore del film è inferiore a 0,5 mm. Preferibilmente, la temperatura alla superficie della polvere durante il trattamento radiazione infrarossa è compresa nell'intervallo tra 50 e 60°C. Atomizzatori o nebulizzatori idonei sono, 25 per esempio, nebulizzatori (airbrush) a effetto Venturi che sono disponibili sul mercato presso diversi fornitori. La distribuzione dei composti organici, cioè dei prodotti d'ossidazione di cui sopra, è regolata dalla carica negativa superficiale (potenziale Z o elettrocinetico) della particella metallica che attrae a se la molecola stabilizzante con cui realizza un legame attraverso i suoi gruppi idrossilici e chetonici (per esempio tramite forze 30 van der Waals). Questa distribuzione sulla superficie delle particelle, a conoscenza

dell'inventore, poi non è influenzata dal tipo di essiccazione scelto. Le molecole distribuite sulle superfici delle particelle possono avere interazioni con molecole stabilizzanti che si trovano su altre particelle.

Nel procedimento di produzione di polveri metalliche stabilizzate secondo l'invenzione, il rapporto in peso tra prodotto di rivestimento e polvere di metallo nel bagno stabilizzante si trova nell'intervallo di 0,0005 a 0,2. Preferibilmente, la quantità del prodotto di rivestimento nel bagno corrisponde a 0,01 a 0,2 % in peso del peso del solvente impiegato e la quantità della polvere di metallo varia da 10 a 15 % in peso del peso del solvente.

Un secondo aspetto dell'invenzione concerne una polvere metallica, preferibilmente con una distribuzione dimensionale delle particelle stretta, in cui il picco di una rappresentazione della frequenza di particelle con una certa dimensione in dipendenza della dimensione delle particelle si trova nell'intervallo inferiore a 40 μm , preferibilmente tra 0,5 e 5,0 μm , ancora più preferibilmente tra 1 e 3 μm , in cui la purezza metallica è superiore a 99,5 % (w/w) e in cui le particelle sono almeno parzialmente rivestite di un prodotto di rivestimento scelto tra un prodotto d'ossidazione di acido ascorbico, un amido, un suo derivato, uno zucchero e/o un suo derivato, in particolare con acido deidroascorbico DHAA (dehydroascorbic acid) e/o acido 2,3-dicheto-L-gulonico DKGA (2,3-diketo-L-gulonic acid). La purezza metallica si riferisce al contenuto in altri metalli e non al contenuto in tracce di altre impurità. Sono raggiungibili valori di purezza metallica fino a 99,9999 % (w/w). Preferibilmente, la quantità di prodotto d'ossidazione è inferiore a 3 $\mu\text{g/g}$ di metallo, in particolare nel caso del rame. Il rapporto molare tra prodotto d'ossidazione ovvero stabilizzante e metallo è uguale o inferiore a $0,5-1,5 \times 10^{-6}$). Vantaggiosamente, detta polvere metallica stabilizzata comprende oltre al metallo e a detti prodotti d'ossidazione come sopra definiti altri componenti, se presenti, in quantità inferiori a 1 % in peso riferito al peso totale della polvere metallica stabilizzata. Tra gli altri componenti ci sono, per esempio, tracce di solvente. Vantaggiosamente, la polvere metallica è scelta tra polvere di rame, argento, stagno, zinco, nichel, alluminio e cromo e miscele di questi, preferibilmente tra polvere di rame e polvere d'argento, molto preferibilmente è una polvere di rame. Per il rivestimento sono ipotizzabili miscele tra i vari prodotti di rivestimento indicati.

Un ulteriore aspetto dell'invenzione riguarda l'uso della polvere metallica secondo l'invenzione o della polvere metallica ottenuta con il procedimento secondo l'invenzione come ausiliario per la sinterizzazione, nella stampa 3D, come catalizzatore, come metal clay (argilla metallica) nella gioielleria, come pigmento o in inchiostri conduttori, come thick film, 5 nella saldatura, nella saldo-brasatura, in formulazioni antivegetative, in processi elettrochimici, come filler in lubrificanti industriali, come riempitivi per materiali plastiche, resine e ceramiche, per utensili diamantati, per spazzole di carbone, nel plating, in applicazioni nell'industria della disinfezione e sterilizzazione. Un uso molto preferito, in particolare per polveri di rame, è quello come componente di un inchiostro conduttivo per 10 stampanti. Polveri di argento sono particolarmente idonee nell'elettrochimica per il plating e come disinfettante nella purificazione delle acque e come agente antibatterico in applicazioni nell'industria della disinfezione e sterilizzazione.

L'invenzione concerne in un altro aspetto l'uso di prodotti d'ossidazione di acido ascorbico, di amidi e di loro derivati, di zuccheri e/o di loro derivati come stabilizzante di polveri 15 metalliche.

Un ultimo aspetto dell'invenzione riguarda un inchiostro, in particolare un inchiostro conduttivo, per stampanti che comprende la polvere metallica secondo l'invenzione o la polvere metallica ottenuta dal procedimento secondo l'invenzione. Le suddette polveri metalliche sono particolarmente idonee come inchiostri grazie al basso coefficiente di frizione 20 e quindi l'alta scorrevolezza.

Le caratteristiche descritte per un aspetto dell'invenzione possono essere trasferite, mutatis mutandis, su ogni altro aspetto dell'invenzione.

25 Gli scopi e i vantaggi detti verranno meglio evidenziati durante la descrizione di un preferito esempio di esecuzione dell'invenzione data a titolo indicativo, ma non limitativo.

Varianti dell'invenzione sono oggetto delle rivendicazioni dipendenti. La descrizione del preferito esempio di esecuzione del procedimento secondo l'invenzione viene data a titolo esemplificativo e non limitativo con riferimento agli allegati disegni.

DESCRIZIONE DI PREFERITI ESEMPI DI ESECUZIONE

Una polvere di rame esemplare ottenuta con il procedimento secondo l'invenzione ha le seguenti caratteristiche:

Tabella 1

Distribuzione delle grandezze delle particelle*		Caratteristiche fisiche	
< 2,2 μm	100 %	produzione tramite	riduzione chimica in soluzione acquosa
< 1,9 μm	85,1 %	densità (umida)/(secca)	3,95 g/cm^3 / 3,82 g/cm^3
< 1,7 μm	52,9 %	colore	fucsia-rosso
< 1,5 μm	27,6 %	forma	poliedrica
Purezza**		matrice	acquosa
Cu	(99,8 \pm 0,2) %	* misurata con microscopio elettronico a scansione	
Al, Fe, Pb, Cd	< 0,05 %	** misurata con spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente	

5

Una polvere di argento esemplare ottenuta con il procedimento secondo l'invenzione ha le seguenti caratteristiche:

Tabella 2

Distribuzione delle grandezze delle particelle*		Caratteristiche fisiche	
< 10 μm	100 %	produzione tramite	riduzione chimica in soluzione acquosa
< 1000 nm	80 %	densità (umida)/ (secca)	---
< 400 nm	60 %	colore	grigio
< 200 nm	20 %	forma	irregolare
Purezza**		matrice	polvere secca
Ag	(99,7 \pm 0,2) %	* misurata con microscopio elettronico a scansione	
Al, Fe, Pb, Cd	< 0,005 %	** misurata con spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente	

Di seguito si descrive in forma esemplare la produzione di polvere di rame con un diametro medio di particelle di circa 2 μm da $\text{Cu}(\text{OH})_2$ secondo la fase (a) del procedimento secondo l'invenzione:

5

Tabella 3

Ingrediente	Massa
NaOH	750 g
acido ascorbico	3300 g
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1535 g
H_2O	3882 g
massa totale soluzione	9468 g
Volume totale soluzione	7146 ml
Cu (2 μm) prodotto per ciclo	1000 g

Si pesano le quantità necessarie di acqua, NaOH, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e acido ascorbico. Si mette l'acqua in una vasca e si immergono un pH-metro e un termometro. NaOH e acido ascorbico vengono aggiunti lentamente alternati e vengono dispersi bene, soprattutto l'idrossido di sodio. La 10 temperatura sale di molto (70-80°C). Se la temperatura sale troppo, si aspetta che la soluzione si raffreddi per non farla arrivare mai a ebollizione. Una volta aggiunte le intere quantità di NaOH e acido ascorbico, il pH viene aggiustato, sempre con acido ascorbico oppure NaOH, a circa 6. Senza aspettare l'abbassamento della temperatura, si aggiunge a più riprese il Cu(OH)₂. La reazione è fortemente esotermica e produce un gas come sottoprodotto. Dopo 15 l'aggiunta di Cu(OH)₂, la temperatura sale fino a 70-85°C e non dovrebbe scendere sotto i 70°C e per motivi di sicurezza non salire sopra i 95°C. Se l'effervescenza è troppo marcata, basta agitare vigorosamente per farla sparire. La soluzione all'inizio si presenta di colore verde. Quando parte la reazione (dopo 1 min circa), si ha un incremento della temperatura e la soluzione si presenta di color marrone. Si fa riposare la soluzione una notte intera. La 20 soluzione si presenta nera con un precipitato marrone.

La polvere metallica viene separata tramite centrifugazione in una centrifuga assoluta come descritto durante l'esposizione dell'invenzione, e il solido separato viene lavato con acqua. Si ottiene una polvere metallica che presenta i seguenti valori: $D_{50} = 1,812 \mu\text{m}$, $D_{20} = 0,912 \mu\text{m}$ e $D_{10} = 0,694 \mu\text{m}$.

Altri metodi per produrre polveri metalliche idonee si trovano per esempio nel sopra citato articolo di Songping Wu.

La polvere di rame così separata viene dispersa in acqua in una quantità che corrisponde ai 13 % p/p rispetto al peso del solvente. L'acqua contiene lo stabilizzante DKGA in una 5 concentrazione che corrisponde allo 0,01 – 0,2 % p/p rispetto al peso del solvente. Dopo circa 30 min la dispersione viene sottoposta a un'essiccazione tramite un nebulizzatore a effetto Venturi, uno spray dryer, in una camera calda. Altri metodi di essiccazione sono stati proposti durante l'esposizione dell'invenzione.

In fase esecutiva, al procedimenti di produzione di polvere metallica stabilizzata, alla relativa 10 polvere metallica, ai suoi usi e all'inchiostro, oggetto dell'invenzione, potranno essere apportate ulteriori modifiche o varianti esecutive non descritte. Qualora tali modifiche o tali varianti dovessero rientrare nell'ambito delle rivendicazioni che seguono, si dovranno ritenere tutte protette dal presente brevetto.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento di produzione di polveri metalliche comprendente le seguenti fasi:

(a) preparazione di una polvere metallica in cui il picco di una rappresentazione della frequenza di particelle con una certa dimensione in dipendenza della dimensione delle particelle si trova nell'intervallo inferiore a 40 μm , preferibilmente tra 0,5 e 5,0 μm , ancora più preferibilmente tra 1 e 3 μm ,

(b) almeno parziale rivestimento delle particelle di detta polvere metallica in superficie con un prodotto di rivestimento scelto tra un prodotto d'ossidazione di acido ascorbico, un amido, un suo derivato, uno zucchero e/o un suo derivato, in particolare con acido deidroascorbico DHAA (dehydroascorbic acid) e/o acido 2,3-dicheto-L-gulonico DKGA (2,3-diketo-L-gulonic acid), in cui il rivestimento comprende opzionalmente inoltre polivinilpirrolidone (PVP) e/o sostanze cerose.

15 2) Procedimento di produzione di polveri metalliche secondo la rivendicazione 1 **caratterizzato dal fatto** che detta preparazione della fase (a) avviene tramite la riduzione di ioni metallici in soluzione acquosa con agenti riducenti, scelti preferibilmente tra zuccheri, come glucosio $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, acido ascorbico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ e ipofosfite di sodio NaH_2PO_2 .

20 3) Procedimento di produzione di polveri metalliche secondo una delle rivendicazioni 1 o 2 **caratterizzato dal fatto** che il metallo delle polveri metalliche e degli rispettivi ioni metallici è scelto tra rame, argento, stagno, zinco, nichel, alluminio e cromo e miscele di questi, preferibilmente tra rame e argento, più preferibilmente è rame.

25 4) Procedimento di produzione di polveri metalliche secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti **caratterizzato dal fatto** che
(i) la polvere metallica ottenuta nella fase (a) viene prima della fase (b) isolata, preferibilmente tramite centrifugazione e lavaggio del precipitato ottenuto durante la centrifugazione, e successivamente

(ii) sottoposta alla fase (b) che avviene tramite l'immersione della polvere metallica isolata in un bagno contenente detto prodotto di rivestimento scelto tra prodotto d'ossidazione di acido ascorbico, un amido, un suo derivato, uno zucchero e/o un suo derivato, in particolare acido deidroascorbico DHAA (dehydroascorbic acid) e/o acido 2,3-dicheto-L-gulonico DKGA (2,3-

5 diketo-L-gulonic acid); e che

(iii) la polvere metallica rivestita almeno parzialmente in superficie viene essiccatata.

5) Procedimento di produzione di polveri metalliche secondo la rivendicazione 4 **caratterizzato dal fatto** che l'essiccazione avviene

- 10 (i) utilizzando il principio dell'aerografia tramite l'uso di un atomizzatore a gas caldo, ad aria, a vapore d'acqua o a ghiaccio secco,
- (ii) tramite liofilizzazione o crioessiccamento, o
- (iii) tramite il trattamento di un film della polvere metallica ancora inumidita di detto bagno con radiazione infrarossa.

15

- 6) Procedimento di produzione di polveri metalliche secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti **caratterizzato dal fatto** che detta polvere metallica presenta in una rappresentazione della frequenza di particelle con una certa dimensione in dipendenza della dimensione delle particelle un picco unico con una larghezza a metà altezza (Full Width at Half Maximum, FWHM) inferiore a 2 μm o che valori calcolati secondo la formula ($D_{90} - D_{10}/D_{50}$) corrispondono a valori tra 1,05 e 0,95.

- 20 25 7) Procedimento di produzione di polveri metalliche secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 6 **caratterizzato dal fatto** che il rapporto in peso tra prodotto di rivestimento e polvere di metallo è nell'intervallo di 0,0005 a 0,2 e che la quantità del prodotto di rivestimento nel bagno corrisponde a 0,01 a 0,2 % (p/p) e la quantità della polvere di metallo varia da 10 a 15 % (p/p) riferito al peso del solvente.

- 30 8) Polvere metallica in cui il picco del grafico di una rappresentazione della frequenza di particelle con una certa dimensione in dipendenza della dimensione delle particelle si trova

nell'intervallo inferiore a 40 μm , preferibilmente tra 0,5 e 5,0 μm , ancora più preferibilmente tra 1 e 3 μm , in cui la purezza metallica è superiore a 99,5 % e in cui le particelle sono almeno parzialmente rivestite di un prodotto di rivestimento scelto tra prodotti d'ossidazione di acido ascorbico, un amido, un suo derivato, uno zucchero e/o un suo derivato, in particolare con 5 acido deidroascorbico DHAA (dehydroascorbic acid) e/o acido 2,3-dicheto-L-gulonico DKGA (2,3-diketo-L-gulonic acid), e in cui la quantità di prodotto di rivestimento è preferibilmente inferiore a 3 $\mu\text{g/g}$ di metallo, e in cui detta polvere metallica comprende preferibilmente oltre al metallo e detto prodotto di rivestimento altri componenti, per esempio solventi, in quantità inferiori a 1 % in peso riferito al peso totale della polvere metallica 10 rivestita.

9) Uso della polvere metallica secondo la rivendicazione 8 o della polvere metallica ottenuta dal procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7 come ausiliario per la sinterizzazione, nella stampa 3D, come catalizzatore, come metal clay (argilla metallica) nella 15 gioielleria, come pigmento o in inchiostri conduttori, come thick film, nella saldatura, nella saldo-brasatura, in formulazioni antivegetative, in processi elettrochimici, come filler in lubrificanti industriali, come riempitivi per materiali plastiche, resine e ceramiche, per utensili diamantati, per spazzole di carbone, nel plating, in applicazioni nell'industria della disinfezione e sterilizzazione.

20 10) Inchiestro per stampanti comprendente la polvere metallica secondo la rivendicazione 8 o la polvere metallica ottenuta dal procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7.

25 Per incarico

Il Mandatario

Vera Ute Barbara Munchow
(N° iscr. 1399B)