

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 517**

51 Int. Cl.:

B28B 1/00 (2006.01)

B33Y 30/00 (2015.01)

B29C 64/00 (2007.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2019 PCT/IB2019/056053**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2020 WO20016768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2019 E 19761964 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022 EP 3823801**

54 Título: **Mezcla cementosa para una impresora 3D y uso en dicha impresora**

30 Prioridad:

17.07.2018 IT 201800007262

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.11.2022

73 Titular/es:

HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)

Berliner Strasse 6

69120 Heidelberg, DE

72 Inventor/es:

RAMPINELLI, FLAVIO,;

ROSSINO, CHIARA y

PALOMBA, MARTINA

74 Agente/Representante:

GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 927 517 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla cementosa para una impresora 3D y uso en dicha impresora

5 La presente invención se refiere a una mezcla cementosa para una impresora 3D y al uso de la misma, más específicamente para la producción de productos terminados de geometría compleja, mediante un aparato de impresión 3D.

10 La presente invención se encuentra dentro del campo de las mezclas o composiciones cementosas para ser utilizadas, mediante tecnologías de impresión 3D, en la producción de productos tridimensionales, en particular por medio de impresión 3D por extrusión. La mecatrónica ha alcanzado un alto nivel de penetración en diversos sectores industriales, en los que la producción robótica ya es un proceso consolidado desde hace varios años. La fabricación aditiva (AM, *Additive Manufacturing*) se está volviendo cada vez más importante en el campo de la creación rápida de prototipos. Existen varios ejemplos sobre el uso de esta tecnología para la producción de piezas complejas, especialmente en el caso de objetos para los que no es necesaria una producción en un gran número de copias, no solo por ejemplo para implantes dentales o joyería, sino también para la producción de boquillas de cromo-cobalto para combustible, impresas por General Electric para los nuevos motores a reacción LEAP del grupo Airbus A320 [1].

20 Esta tecnología es particularmente ventajosa cuando los productos se pueden obtener directamente del modelo digital, con un uso absolutamente reducido de material de soporte adicional que inevitablemente se desperdicia después de terminar el objeto.

25 Diversas técnicas en el campo de la fabricación aditiva permiten el uso de diferentes materiales, como resinas termoplásticas que pueden fundirse/endurecerse en un intervalo limitado de temperaturas, resinas fotorreticulables que se endurecen mediante un rayo láser o polvos metálicos que se funden utilizando un rayo láser y se endurecen inmediatamente después del paso del láser.

30 El Comité Técnico Internacional sobre Fabricación Aditiva ASTM F42 define la fabricación aditiva como el "proceso de unión de materiales para crear objetos a partir de datos de modelos 3D, usualmente capa por capa, a diferencia de los procedimientos de producción sustractivos" (esta definición es objeto de la armonización ISO de conformidad con ISO 17296-1) [2].

35 Los materiales a base de cemento también han sido introducidos en el campo de la fabricación aditiva. Se trata de materiales que se comportan de forma completamente diferente respecto del resto de los materiales mencionados anteriormente y usualmente son utilizados en este tipo de tecnologías. Las características requeridas para que una mezcla o composición de cemento sea utilizada como material para AM debe tener claramente en cuenta la tipicidad del proceso de impresión.

40 Las tecnologías de fabricación aditiva en el sector del cemento se pueden utilizar en varios campos, incluyendo la arquitectura, la construcción, el arte y el diseño. Estas tecnologías han suscitado recientemente un interés creciente en la industria de la construcción, interés que deriva principalmente de la posibilidad de ofrecer una mayor libertad en el diseño de formas complejas, con potenciales ventajas estéticas y funcionales, reduciendo tiempos y costes de producción [3]. Sin embargo, antes de imprimir cualquier objeto, se debe crear un modelo 3D utilizando el software adecuado. El modelo 3D se divide en un cierto número de capas que luego corresponden a las diferentes capas de deposición proporcionadas por el proceso de AM. Estas etapas requieren habilidades específicas, que no son comunes en la construcción industrial, ya que un error en la fase de implementación del modelo 3D conduce inevitablemente a un error en la producción.

50 Entre las técnicas existentes que aplican la tecnología de fabricación aditiva, la impresión 3D por extrusión parece ser la que presenta un mayor potencial de desarrollo en la industria de la construcción. Esta técnica generalmente proporciona al menos un cabezal de impresión en el que se monta una boquilla, generalmente presurizada. El cabezal de impresión se alimenta con una mezcla cementosa y es accionado por motores en puntos precisos del espacio, siguiendo un modelo 3D del objeto a imprimir.

55 La velocidad con la que se extrude el material a través de la boquilla y la velocidad con la que se mueve el cabezal de impresión en el espacio son algunos de los parámetros de diseño que determinan la resolución final de la impresión. La boquilla está pilotada para trazar las trayectorias en el espacio que permiten reproducir el objeto, representado digitalmente. A medida que el material sale de la boquilla, se coloca sobre la superficie del objeto en construcción y luego se procede a la construcción del objeto en sí mismo en forma de una sucesión de capas superpuestas, en dirección vertical, hasta que se ha construido todo el objeto.

60 De manera conceptual, todo el proceso de impresión se puede dividir en cinco etapas:

65 - Creación del modelo de los objetos en CAD 3D;

- Seccionamiento del modelo en capas;
- Conversión del mapa de cada capa en instrucciones para la máquina;
- Formación del objeto mediante el depósito de capas sucesivas de material cementoso;
- Recuperación del objeto.

5 El objeto, diseñado como un modelo CAD 3D, se convierte en un archivo en formato STL y se corta en capas del espesor deseado. A continuación, se genera la trayectoria de impresión de cada capa para crear un archivo de impresión en código G. La preparación del material cementoso implica mezclar y colocar el propio material en un recipiente adecuado. Una vez que el material fresco ha sido introducido en el recipiente, puede ser transportado
10 a través de un sistema de bomba-tubería-boquilla para imprimir filamentos cementosos que, de este modo, pueden construir el objeto deseado, capa por capa. Este proceso tiene la ventaja de permitir la deposición de material solo en los espacios proporcionados por el modelo 3D, a diferencia de las tecnologías de construcción tradicionales, y la posibilidad de crear objetos de múltiples materiales. Sin embargo, la desventaja de este procedimiento, por otro lado, podría ser la necesidad de identificar una técnica de soporte adecuada para crear
15 objetos complejos.

La impresión 3D de materiales cementosos, mediante el uso de la técnica de extrusión, apareció por primera vez en 2007, gracias al equipo de investigación de la Universidad de Loughborough (Reino Unido) [4]. Este grupo de investigación presentó por primera vez el potencial del uso de materiales cementosos en la fabricación aditiva,
20 enfocándose en algunos aspectos críticos, tales como la producción de objetos de gran tamaño, la complejidad de las formulaciones, la necesidad de identificar las propiedades reológicas y mecánicas correctas de los mismos durante la impresión y el curado, la necesidad de asegurar una adherencia suficiente de las capas intermedias. El resultado de estos estudios condujo a la creación de una impresora 3D para materiales cementosos, que extrude una mezcla con altos rendimientos bajo el control del ordenador. Esta impresora 3D permite producir
25 objetos como componentes estructurales complejos, paneles de revestimiento curvos y elementos arquitectónicos particulares.

Las principales características para evaluar si un material cementoso es apto como material para la impresión por extrusión 3D, ahora ampliamente identificadas y definidas, son las siguientes [5]:

- Capacidad de extrusión: es decir, la característica que permite que el material fluya fácilmente a través de la boquilla. Esta característica está controlada por el correcto equilibrio entre potencia de bombeo, caudal de extrusión y geometría de la boquilla;
- Tiempo de procesabilidad del material (tiempo abierto): es decir, el tiempo que transcurre desde la preparación del material hasta que es demasiado viscoso para ser extrudido correctamente en el proceso de impresión 3D;
- Edificabilidad: es decir, la capacidad del material en estado fresco de soportar el peso de las capas superiores, que es una propiedad que depende de la reología del material, pero también de la adherencia entre las capas.

40 Se debe encontrar el equilibrio adecuado para obtener la formulación correcta ya que estas características son antitéticas. Por ello, es fundamental identificar los aditivos adecuados, así como la correcta dispersión de los agregados en la matriz de cemento, con el fin de optimizar la formulación.

45 Otros ejemplos significativos en el campo de la extrusión de AM aplicada al sector del cemento son los siguientes:

- Universidad de South California: ha desarrollado una tecnología de fabricación denominada Elaboración de Contornos (CC, *Contour Crafting*), que utiliza el control por ordenador para crear superficies lisas y precisas, tanto planas como de cualquier forma [6]. Aunque la técnica se basa en la "extrusión de materiales por AM", este es un procedimiento híbrido que combina un proceso de extrusión para la formación de las superficies del objeto y un proceso de llenado (vertido o inyección) para construir el núcleo del objeto, también utilizando materiales industriales estándar [7]. El proceso de extrusión únicamente construye los bordes exteriores (círculos) de cada nivel del objeto. Después de la extrusión completa de cada sección cerrada de una capa dada, si es necesario, el material de llenado se puede verter para llenar la zona definida por los bordes extrudidos. La aplicación de la tecnología CC en la construcción de edificios se efectúa mediante una estructura de caballetes que soporta la boquilla y la desplaza sobre dos carriles paralelos instalados en el sitio de construcción [8];
- WinSun: es una compañía que utiliza grandes impresoras 3D que extruden una mezcla cementosa de secado rápido y materiales reciclados [9]. La tecnología se basa en la técnica de extrusión por AM y utiliza un diseño CAD como modelo. Un ordenador controla un brazo extrusor mecánico para depositar el material cementoso, que es tratado con endurecedores para que cada capa sea lo suficientemente sólida como para soportar la siguiente, produciendo una pared a la vez. Posteriormente, las piezas se unen entre sí, directamente en el sitio de construcción;
- Universidad Tecnológica de Eindhoven: este grupo de investigación ha estudiado un nuevo modelo de

tecnología de impresión 3D de hormigón que, al igual que otras máquinas (tales como la impresora Contour Crafting), parece una grúa. Por lo tanto, se trata de una máquina no portátil, con un cabezal de impresión ajustable, con mezclado de hormigón, una bomba y un volumen de impresión de $11 \times 5 \times 4 \text{ m}^3$.

5 A lo largo de los años, se han desarrollado formulaciones cementosas específicas para ser impresas con impresoras 3D adecuadas y algunas de ellas también han sido patentadas. En este sentido, en lo que respecta a formulaciones a base de cemento, se pueden mencionar los documentos de patente CN104310918, CN201510838044A, WO2017/050421A1, US2014/0252672A1. Con respecto a la tecnología de extrusión aplicada a este sector, las patentes/solicitudes de patente más significativas son fruto de los centros de investigación mencionados anteriormente, y se pueden citar a modo de ejemplo las patentes US7641461B2, US7837378B2, US7878789B2, US 7753642B2 y la solicitud EP18180993.0 no publicada aún. EL documento de patente WO2013037792A1 divulga un producto cementoso de bajo espesor. Le, T.T. et al en "Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete (Diseño de mezcla y propiedades frescas para hormigón para impresión de alto rendimiento" en Materials and Structures (2012) 45, páginas 1221-1232 divulgan resultados experimentales relacionados con el diseño de mezcla y propiedades frescas de un hormigón de agregados finos reforzado con fibras de alto rendimiento para imprimir hormigón.

Aunque se han desarrollado formulaciones/mezclas cementosas específicas para ser impresas por impresoras 3D, se siente particularmente la necesidad de identificar composiciones de cemento que resuelvan los problemas relacionados con las siguientes especificidades:

- la mezcla cementosa a imprimir por 3D por extrusión debe ser extrudible y edificable en estado fresco;
- la impresora 3D para mezclas cementosas debe tener características especiales que no se encuentran en las impresoras actualmente en el mercado;
- 25 - las mezclas cementosas del estado de la técnica presentan una resistencia mecánica deficiente a plazos cortos, es decir 24 horas.

Con el fin de solucionar los problemas técnicos considerados anteriormente, los objetivos de la presente invención son:

- identificar mezclas cementosas específicas, optimizadas en términos de capacidad de extrusión y edificabilidad simultáneas en estado fresco, a fin de reproducir con precisión un modelo 3D;
- identificar mezclas cementosas específicas caracterizadas por una resistencia mecánica mejorada en plazos cortos, es decir, 24 horas;
- 35 - rediseñar e imprimir, con un filamento plástico, algunas partes de una impresora 3D para adaptarla al procesamiento/impresión de las mezclas cementosas deseadas.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención se refiere a una mezcla cementosa para una impresora 3D que comprende a) cemento o aglutinante hidráulico, b) adición hidráulica latente, c) material de carga, d) agregados, e) aditivos, f) agua, estando dicha mezcla caracterizada por que:

el componente c) es decir, el material de carga, de conformidad con la norma UNI EN 12620-1:2008, seleccionada entre materiales de carga calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, preferentemente calcáreos, solos o en mezcla, tiene un tamaño de partícula tal que al menos el 90% en peso del material de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

el componente d) está presente en una cantidad que varía del 25% al 50% en peso, con respecto al peso total de la mezcla cementosa, y está compuesto por agregados calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, de conformidad con la norma UNI EN 206:2014, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior a 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula con un diámetro superior a 0,2 mm, preferentemente con un diámetro superior a 0,6 mm, y una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro inferior o igual a 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

el componente e) comprende aditivos superfluidificantes, modificadores de la reología, agentes reductores de la contracción, agentes hidrófobos y mezclas de los mismos, estando dicha mezcla cementosa caracterizada por un valor de viscosidad que varía de 80.000 Pa·s a 150.000 Pa·s, medido a una velocidad de cizallamiento de $0,01 \text{ s}^{-1}$ y a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

La viscosidad se mide por un procedimiento reológico, con un reómetro de velocidad de cizallamiento controlada modelo Haake Rotovisco RV1 con cilindros coaxiales, utilizando un cilindro y una paleta (4 palas), que tienen un diámetro de 41 y 22 mm respectivamente. Los materiales de la presente invención se caracterizaron utilizando un procedimiento por etapas variando la velocidad de cizallamiento desde un valor mínimo igual a $0,01 \text{ s}^{-1}$ hasta un valor máximo de 10 s^{-1} y a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La duración total de la prueba, realizada a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, es de 30 minutos en los que se recopilan los datos puntuales a las velocidades deseadas.

65 La mezcla cementosa para una impresora 3D de acuerdo con la invención comprende preferentemente:

a) del 10% al 70% en peso de cemento o aglutinante hidráulico, preferentemente seleccionado entre cemento Portland, cemento de sulfoaluminato y/o cemento aluminoso y/o cemento natural de fraguado rápido, solos o mezclados entre sí;

b) de 0,5% a 25% en peso, preferentemente del 0,5% a 20% en peso, de una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que varía de 3500 cm²/g a 6500 cm²/g, determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010, preferentemente de 4000 cm²/g a 5000 cm²/g;

c) del 10% al 50% en peso, preferentemente del 15% al 40% en peso, de un material de carga, seleccionado entre materiales de carga calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, preferentemente materiales de carga calcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula tal que al menos el 90% en peso del material de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

d) del 25% al 50% en peso, de agregados calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior a 1 mm, estando compuesto dicho componente d) por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula superior a 0,2 mm, preferentemente con un diámetro superior a 0,6 mm, y una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro inferior o igual a 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

e) del 0,01% al 1,5% en peso, preferentemente del 0,2% al 1,0% en peso, de un aditivo superfluidificante seleccionado entre policarboxilatos superfluidificantes de base acrílica, lignosulfonatos, naftalenosulfonatos, compuestos melamínicos o vinílicos, más preferentemente éteres policarboxílicos; del 0,01% al 5,0% en peso, preferentemente del 0,10% al 0,50% en peso, de un aditivo modificador de la reología, preferentemente celulosa, más preferentemente hidroximetilcelulosa; del 0,01% al 2,0% en peso, preferentemente del 0,1% al 1,0% en peso, de almidón modificado; del 0,0% al 1,0% en peso, preferentemente del 0,3% al 0,6% en peso, de un agente reductor de la contracción, del 0,05% al 0,5%, preferentemente del 0,10% al 0,30% de un aditivo hidrófobo seleccionado entre silicona o derivados de silano y/o mezclas de los mismos, preferentemente un alquiloxisilano,

en la que la relación en peso de aglutinante/agregado varía de 0,5 a 2,0, preferentemente de 0,62 a 1,36, estando compuesto el aglutinante por los componentes a) y b) de la mezcla cementosa, y dicha mezcla tiene un valor de viscosidad que varía de 80.000 Pa·s a 150.000 Pa·s, medido a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹ y a una temperatura de 20 °C.

Los porcentajes indicados anteriormente son porcentajes en peso con respecto al peso total de la mezcla cementosa en forma de polvo, es decir, excluyendo el agua.

En la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención la relación en peso de agua/aglutinante está dentro del intervalo de 0,25 a 0,8, preferentemente del 0,4 a 0,6, en la que el aglutinante está compuesto por los componentes a) y b) de la mezcla cementosa de acuerdo con la invención.

En la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención, la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo está dentro del intervalo del 17% al 20%, preferentemente del 17,5% al 19,3%.

La mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención se caracteriza sorprendentemente por un equilibrio óptimo de las propiedades de interés: garantiza al mismo tiempo, de hecho, una buena capacidad de construcción, extrusión y tiempo de procesabilidad, por lo que es particularmente adecuada para la deposición por impresión 3D por extrusión. También se caracteriza por una resistencia mecánica mejorada en plazos cortos, es decir, 24 horas.

Esta optimización se ha logrado sorprendentemente gracias a la combinación específica de aditivos adecuados, una dispersión precisa de los agregados con dimensiones específicas en la matriz de aglutinante y un intervalo de viscosidad específico.

Debe recordarse, de hecho, que desde un punto de vista reológico los parámetros relevantes van en direcciones exactamente opuestas: el material en estado fresco debe tener una viscosidad que garantice que se extruda correctamente, pero al mismo tiempo que le permita sostenerse durante el proceso de impresión, para garantizar la realización del objeto 3D diseñado.

Por consiguiente, a fin de coexistir, la capacidad de extrusión y la edificabilidad requieren un compromiso correcto en términos de propiedades reológicas, ya que tienen una influencia opuesta en estos dos parámetros.

El concepto de edificabilidad no debe ser confundido con el de la resistencia en verde, definida como la resistencia del material cementoso sin endurecer a fin de mantener su forma original hasta que el material comience a fraguar y que los productos de hidratación proporcionen una resistencia mecánica suficiente [10].

La mezcla cementosa descrita debe ser capaz de ser autoportante una vez que ha sido depositada (concepto de

edificabilidad) durante todo el proceso de moldeo capa por capa. Esta propiedad, como ya ha sido mencionado, depende principalmente del comportamiento reológico del material y, al mismo tiempo, de la adherencia entre las capas. La mezcla cementosa para impresión 3D aún más preferida de acuerdo con la presente invención está compuesta por:

- 5
- a) del 10% al 70% en peso de cemento o aglutinante hidráulico, seleccionado entre CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, preferentemente CEM I 52,5 R;
- 10 b) del 0,5% al 20% en peso de escoria granulada de alto horno, con una superficie específica que varía de 4000 cm²/g a 5000 cm²/g, determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010;
- c) del 15% al 40% en peso de un material de carga calcáreo, solo o mezclado, que tiene un tamaño de partícula tal que al menos el 90% en peso del material de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- 15 d) del 25% al 50% en peso de agregados calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, solos o en mezcla, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior a 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula superior a 0,2 mm, preferentemente de diámetro superior a 0,6 mm, y una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro inferior o igual a 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- 20 e) del 0,2% al 1,0% en peso de un aditivo superfluidificante a base de éter policarboxílico; del 0,10% al 0,50% en peso de un aditivo modificador de la reología que es hidroximetilcelulosa; del 0,1% al 1,0% en peso de almidón modificado; del 0,3% al 0,6% en peso de un agente reductor de la contracción, del 0,1% al 0,30% de un aditivo hidrófobo seleccionado entre derivados de silicona o silano y/o mezclas de los mismos, preferentemente un alquiloilsilano, más preferentemente un trietoxisilano;

25 en la que la relación en peso del aglutinante/agregado varía de 0,62 a 1,36, en la que el aglutinante está compuesto por los componentes a) y b), y dicha mezcla cementosa tiene un valor de viscosidad que varía de 80.000 Pa·s a 150.000 Pa·s, medido a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹ y a una temperatura de 20 °C.

30 En la presente divulgación, el término "cemento o aglutinante hidráulico" se refiere a un material en forma de polvo que, en el caso de mezclarse con agua, forma una pasta que endurece por hidratación y que, después del endurecimiento, mantiene su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua. El cemento o aglutinante hidráulico de la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención se selecciona preferentemente entre cemento Portland, cemento de sulfoaluminato y/o cemento aluminoso y/o cemento natural de fraguado rápido. Estos cementos también se pueden utilizar mezclados entre sí. El cemento Portland de acuerdo con la presente invención es cemento Portland de resistencia I 42,5 o 52,5, con una clase de resistencia inicial ordinaria (N) o alta (R), de conformidad con la norma EN 197-1:2011. El cemento preferido es el CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, incluso más preferido CEM I 52,5 R.

40 En la presente divulgación, el término "adición hidráulica latente" significa una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente una escoria granular de alto horno (GGBS: "ground grain ground slag"), que tiene una superficie específica que varía de 3500 cm²/g a 6500 cm²/g, preferentemente de 4000 cm²/g a 5000 cm²/g, determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010. La adición hidráulica latente se añade a la formulación para mejorar la procesabilidad del material. Cuando está presente, este tipo de adición forma parte del aglutinante, por lo que el aglutinante en la relación de aglutinante/agregado y agua/aglutinante viene dada por la suma del cemento o aglutinante hidráulico y la adición hidráulica latente (o GGBS).

50 En la presente divulgación, el término "material de carga" se define de conformidad con la norma UNI EN 12620-1:2008 como un agregado, caracterizado por tener un tamaño de partícula tal que aproximadamente el 90% del material de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm. Éste se puede agregar a los materiales de construcción para dotarlos de diversas propiedades. El material de carga de acuerdo con la presente invención se selecciona entre materiales de carga calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, preferentemente calcáreos, solos o en mezcla.

55 En la presente divulgación, el término "agregado" se refiere a agregados calcáreos, silíceos o silico-calcáreos que son productos conocidos y comúnmente disponibles. Los agregados para uso en composiciones cementosas se definen en la norma UNI EN 206:2014 como un constituyente mineral granular natural, artificial, regenerado o reciclado, apto para uso en hormigón.

60 Los agregados se utilizan normalmente para obtener una mayor resistencia, una menor porosidad y una disminución de la eflorescencia. En la presente invención, los agregados tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo de menos de 1 mm.

65 Los agregados en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención también comprenden una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro que varía de 0,00 mm a 0,20 mm. Este intervalo de tamaño de partícula se puede observar en la ficha técnica de esta fracción, que comercialmente se denomina "Impalpable".

Esta fracción tiene por lo tanto un tamaño de partícula con un diámetro inferior o igual a 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm. Los agregados en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención están por lo tanto compuestos por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula con un diámetro superior a 0,2 mm, preferentemente con un diámetro superior a 0,6 mm, y una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro inferior o igual a 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm.

En la presente divulgación, el término "aditivos" se refiere a diferentes tipos de aditivos que, en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención, permiten obtener una mezcla cementosa optimizada para la impresión 3D. Combinados con la dispersión y el tamaño específicos de los agregados, garantizan, de hecho, un efecto sinérgico de buena tasa de construcción, capacidad de extrusión, tiempo de procesabilidad, procesabilidad y desarrollo de propiedades mecánicas. El agente superfluidificante es un aditivo que se agrega para mejorar la procesabilidad del producto sin aumentar el contenido de agua. Entre estos, se prefiere un aditivo superfluidificante policarboxilado de base acrílica, dosificado de acuerdo con la temperatura de la mezcla, la temperatura ambiente y el grado de fluidez requerido en la formulación. Otros posibles aditivos superfluidificantes son los sulfonatos de lignina, los sulfonatos de naftaleno, la melamina o los compuestos vinílicos, siendo los más preferidos los éteres policarboxílicos. Un aditivo adicional en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención es el "modificador de la reología", es decir, una sustancia que, si está presente en una composición cementosa, es capaz de modificar las propiedades reológicas en estado fresco y la adhesión al sustrato. Este aditivo se añade a este tipo de formulaciones para aumentar la viscosidad del producto con el fin de evitar la segregación. Los derivados de celulosa tales como celulosa, más preferentemente hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroximetilpropilcelulosa, carboximetilcelulosa son modificadores de la reología preferidos de acuerdo con la presente invención. La mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención también puede comprender, como aditivos, derivados del almidón utilizados para influir en la consistencia de los morteros y mejorar la procesabilidad de la formulación. Estos compuestos son almidones químicos modificados con grupos éter que se aplican en la industria de la construcción, en particular en yesos a base de aljez, cemento y cal. Otro aditivo preferido para agregar es el agente reductor de la contracción, también conocido como SRA, que incluye una amplia variedad de glicoles y polioles y es responsable de reducir la deformación por contracción a lo largo de la vida útil del producto endurecido. Otro aditivo a añadir a la mezcla es el agente hidrófobo que reduce la absorción de agua del producto, mejorando su durabilidad. Esta mayor durabilidad del producto terminado se debe por lo tanto a la presencia del agente hidrófobo que limita la acción del agua y de los eventuales agentes atmosféricos. A fin de conseguir este efecto, las moléculas en la base de este aditivo son principalmente a base de siliconas, silanos y/o mezclas de los mismos, preferentemente a base de alquiloxisilano, más preferentemente trietoxioctilsilano.

Un objeto de la presente invención también se refiere al uso de las mezclas cementosas de acuerdo con la presente invención como material de extrusión en una impresora 3D. Otro objeto de la presente invención también se refiere a un proceso de impresión 3D que comprende las siguientes etapas:

- preparación de la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención;
- alimentación de la mezcla cementosa a un aparato de impresión 3D;
- extrusión de la mezcla cementosa desde la impresora 3D por medio de una extrusora monotornillo;
- impresión del modelo 3D mediante la deposición de capas consecutivas de mezcla cementosa;

la relación entre el diámetro máximo de los agregados de la mezcla cementosa y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora que varía de 0,02 a 0,8, preferentemente de 0,3 a 0,8.

Un objeto de la presente invención también se refiere a un aparato adecuado para implementar el proceso de impresión de un objeto 3D alimentado con una mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención, comprendiendo dicho aparato un tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas, una extrusora de tornillo, un tubo flexible que conecta el tanque a la extrusora y un sistema de bombeo, en el que la extrusora es una extrusora monotornillo provista de una cámara de extrusión y una boquilla circular, la diferencia entre el diámetro interno de la cámara de extrusión y el diámetro del tornillo varía de 1,25 mm a 3,33 mm.

Más específicamente, el aparato mencionado anteriormente forma parte de una impresora 3D, con la que se produce un objeto, previamente diseñado mediante un software específico, utilizando la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención. Dicho aparato comprende un tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas, una extrusora de tornillo y un tubo flexible que conecta el tanque a la extrusora. El sistema de bombeo puede ser cualquier sistema de bombeo conocido en la técnica, pero preferentemente en el presente aparato se usa un pistón para empujar la mezcla cementosa, contenida dentro del tanque de suministro. La mezcla cementosa se alimenta, de este modo, a través de un tubo flexible a la extrusora monotornillo montada en el cabezal de impresión. La extrusora está provista de una boquilla circular.

Más específicamente, en el proceso de impresión 3D de acuerdo con la presente invención, la mezcla cementosa es alimentada mediante un tubo flexible a una extrusora de una impresora 3D que permite producir

un elemento extrudido posicionado en la zona de impresión de la misma.

5 Esta extrusora se compone de tres partes, es decir, un tornillo, una boquilla y el cuerpo de la extrusora; en particular, el tornillo y la boquilla pueden ser intercambiables dependiendo de la formulación a procesar. La extrusora se caracteriza por un tornillo que tiene una altura que varía de 35 a 140 mm, preferentemente de 40 a 80 mm, un paso que varía de 7 a 30 mm, preferentemente de 8 a 22 mm, y un ángulo de hélice que varía de 12° a 43°, preferentemente de 14° a 26°, una boquilla con un diámetro que varía de 2 a 30 mm, preferentemente de 7 a 20 mm, y una altura de la boquilla que varía de 5 a 50 mm, preferentemente de 10 a 40 mm.

10 La extrusora mencionada anteriormente permite depositar mezclas cementosas de acuerdo con la presente invención, y específicamente mezclas que comprenden agregados que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior a 1 mm y un valor de viscosidad que varía de 80.000 Pa·s a 150.000 Pa·s, medido a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹ y a una temperatura de 20 °C.

15 Además, la relación entre el diámetro máximo de los agregados y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora (referida a la diferencia entre el diámetro interno de la cámara de extrusión y el diámetro del tornillo (holgura de vuelo) debe variar de 0,02 a 0,8, preferentemente debe variar de 0,3 a 0,8.

20 Esta relación discrimina la capacidad de extrusión de agregados con un valor determinado del diámetro máximo dentro de la propia extrusora.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un producto terminado con una geometría compleja obtenido mediante impresión 3D con un aparato alimentado con la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención.

25 En las figuras adjuntas:

- la Figura 1 es una representación esquemática de una extrusora para extrudir la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención;
- 30 - la Figura 2 es una reproducción fotográfica del tanque presurizado, vacío y lleno de mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención;
- la Figura 3 es una reproducción fotográfica del producto terminado de geometría compleja obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1;
- 35 - las Figuras 4A y 4B son una reproducción fotográfica de los componentes principales que conforman el aparato para llevar a cabo el proceso de impresión 3D.

40 Como se ha indicado anteriormente, los componentes principales del aparato para llevar a cabo el proceso de impresión 3D, al que se alimenta la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención, para su posterior extrusión y depósito, son los siguientes:

- 1) tanque de suministro cilíndrico, gas presurizado;
- 2) tubo flexible que conecta el tanque a la extrusora;
- 3) extrusora de tornillo;
- 45 4) boquilla con salida circular.

El dispositivo de extrusión se puede montar en cualquier tipo de máquina o robot que pueda recibirlo, de forma que se combine el proceso de extrusión con las ventajas específicas relativas a la cinemática de la máquina/robot.

50 Más específicamente:

La Figura 4 muestra el tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas (1) que contiene un pistón que empuja el fluido, es decir, la mezcla cementosa. La presión es suministrada por aire a presión, conectado directamente al tanque y regulado por un manómetro.

55 El tubo de plástico flexible (2) que conecta el sistema de bomba-tanque (1) a la extrusora (3) se caracteriza por una sección circular, con un diámetro interno de 20 mm y una longitud que varía de 1,5 a 3 m.

60 La extrusora monotornillo (3) ha sido optimizada para su aplicación con la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención y se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

Todas las partes de la extrusora están fabricadas en ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y a su vez se imprimen mediante una impresora 3D capaz de procesar materiales poliméricos. La única excepción con respecto a las partes plásticas de la extrusora es el eje metálico.

65

El tornillo se imprimió con un orificio en el que se encoló el eje y se montó un cojinete en el tornillo para limitar la fricción. El tornillo se imprimió en posición vertical para asegurar la adherencia a la superficie de la zona de impresión durante el proceso; se proporcionan estructuras de soporte (en forma de triángulo) para que el tornillo que tiene la geometría deseada pueda imprimirse correctamente. Las velocidades de rotación soportadas por el tornillo varían de 90 a 180 rpm.

El diámetro de la boquilla es de 10 mm y la boquilla está diseñada para ser intercambiable y en forma de cono para reducir la fricción de la mezcla cementosa. El diámetro de la boquilla puede variar dependiendo de la formulación, razón por la cual se concibió como intercambiable.

Los parámetros de impresión se pueden controlar con varios tipos de software. Este software permite dividir el objeto diseñado en secciones regidas por la resolución de impresión a obtener. En particular, el objeto a imprimir se diseña mediante la creación de un modelo digital en 3D mediante una aplicación CAD, y posteriormente se divide en capas mediante el citado software, para posteriormente proporcionar instrucciones a la máquina y establecer la trayectoria (capa a capa) que la boquilla debe seguir para construir el objeto. El software para dividir el objeto en capas ha sido creado en general para gestionar materiales como el plástico o el metal y, por lo tanto, no permite controlar directamente algunos parámetros importantes, como por ejemplo la tasa de tornillo.

Con el fin de controlar la tasa de tornillo (y por lo tanto el caudal del material extrudido), se siguió un enfoque similar al modelo de control de extrusión de plástico. El primer paso es calcular el caudal requerido para imprimir el objeto. Este es el producto de la altura de la capa extrudida, el diámetro de la boquilla y la velocidad del cabezal de impresión. Por lo tanto, una vez conocido el valor del caudal, se puede calcular la velocidad de rotación del tornillo utilizando las siguientes ecuaciones de un modelo de extrusora monotornillo:

$$\begin{cases} Q = A * N + B * \frac{\Delta P}{\mu} \\ Q = k * \frac{\Delta P}{\mu} \end{cases}$$

en las que N es la velocidad de rotación del tornillo en rpm, ΔP es el aumento de presión dentro de la cámara de extrusión, μ es la viscosidad de la mezcla cementosa (suponiendo que, en condiciones de alto esfuerzo de flujo, se comporta como un fluido newtoniano), A y B son funciones de la geometría de la extrusora y k es función de la geometría de la boquilla.

El tornillo es movido por el mismo motor que empuja la rosca de polímero hacia la extrusora para los materiales poliméricos. La rotación del motor debe asegurar un caudal suficiente para suministrar el polímero a la extrusora y, por lo tanto, su caudal depende del diámetro de la rosca. Suministrando al software el valor correcto de este diámetro, se puede definir la velocidad del motor de la extrusora de tornillo.

En el caso de las mezclas cementosas objeto de la presente invención, se debe imponer al software un valor del diámetro de la rosca muy superior al de una rosca plástica, para utilizar correctamente la boquilla con el diámetro deseado y obtener el caudal adecuado necesario para imprimir materiales de este tipo. Este recurso es necesario para imponer la velocidad de rotación correcta (rpm) en el tornillo de extrusora. También es posible cambiar el diámetro de la rosca para aumentar el caudal y, por lo tanto, la velocidad de impresión.

Los ejemplos proporcionados a continuación pretenden demostrar la eficacia o no de las composiciones cementosas de acuerdo con la presente invención, cuando se procesan por medio de un aparato de impresión 3D.

Ejemplo 1

Se preparó una formulación de una mezcla cementosa con la composición que se muestra en la siguiente Tabla 1 utilizando una mezcladora Hobart, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- los componentes sólidos se mezclaron durante 1 minuto y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- luego se añadió agua durante 1 minuto a una velocidad de 140 rpm;
- luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 285 rpm y posteriormente durante 1 minuto a una velocidad de 322 rpm;
- se interrumpió la mezcla durante 45 segundos para recoger cualquier material remanente en las paredes del recipiente;
- luego se mezclaron todos los componentes durante 1 minuto a una velocidad de 322 rpm y luego durante 1 minuto a una velocidad de 240 rpm.

Tabla 1. Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 1

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	18,13%
GGBS	17,50%
Material de Carga Calcáreo	32,88%
Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	20,0%
Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	10,0%
Aditivo superfluidificante	0,49%
Modificador de la reología 1	0,3%
Modificador de la reología 2	0,2%
Agente reductor de la contracción	0,35%
Agente hidrófobo	0,15%
Agua/aglutinante	0,52
Mezcla cementosa de agua/polvo total	18,55%
Aglutinante/agregado	1,19

El cemento es un cemento del tipo cemento I 52,5 R de la planta de Rezzato. La GGBS incluida en la formulación constituye la adición hidráulica latente y es una escoria granular de alto horno (GGBS: "ground grain ground slag"), que tiene una superficie específica igual a 4450 cm²/g (determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6:2010), suministrada por la compañía Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (escoria granular molida de alto horno).

El material de carga calcáreo es un material de carga de alta pureza, comercializado por Omya Spa bajo el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los agregados silico-calcáreos fueron agregados en dos fracciones, una primera fracción con un tamaño de partícula de 0,00 a 0,200 mm y una segunda fracción con un tamaño de partícula de 0,60000 a 1,000 mm.

El aditivo superfluidificante está basado en éter policarboxílico, denominado Melflux 2641 F, y comercializado por BASF. El modificador de la reología 1 es una hidroximetilcelulosa denominada "Tylose MH 60004 P6" comercializada por ShinEtsu. El modificador de la reología 2 es un almidón modificado con grupos éter, comercializado bajo el nombre Aqualon ST2000 de Ashland.

El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuwendis; esta es una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales.

El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más precisamente un oxisilano de alquilo, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

Estos cinco aditivos están en forma sólida.

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,52, el porcentaje referente a la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo es del 18,55%, mientras que la relación de aglutinante/agregado es igual a 1,19 (en la que el aglutinante está compuesto por cemento y la adición hidráulica latente GGBS).

Al final de la mezcla, la mezcla cementosa que tiene la composición indicada en la Tabla 1 se caracterizó por medio de un reómetro Haake RotoVisco RV1, con cilindros coaxiales, a una temperatura de 20 °C. La prueba permitió caracterizar la viscosidad del material dentro de un intervalo de velocidad de cizallamiento de 0,01 a 10 s⁻¹, usando un procedimiento por etapas. Cada etapa se mantuvo durante 30 segundos y la duración total de la prueba fue de 30 minutos. La viscosidad de la mezcla cementosa medida a un valor de esfuerzo cortante de 0,01 s⁻¹ es igual a 100.000 Pa·s.

Al final de la mezcla, el mortero fue insertado en el tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas (como se muestra en la Figura 2) con la ayuda de una espátula y se dispuso para llenar completamente el recipiente reduciendo el aire atrapado en el material tanto como sea posible. El tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas fue preparado de este modo para ser conectado a la extrusora montada en la máquina de impresión, utilizando el tubo descrito anteriormente. La presión del tanque se fijó en 5,0 bar (500 kPa).

La mezcla preparada como se indicó anteriormente se extruyó utilizando una trayectoria en espiral de tres capas que tiene una geometría derivada de un octágono. El modelo 3D a imprimir era un elemento octogonal, inscrito

en una circunferencia de 23,6 cm de diámetro y 25 cm de alto. El modelo se imprimió con éxito (como se muestra en la Figura 3) en una sola sesión de impresión, aplicando los siguientes parámetros de impresión:

- 5 Presión en el tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas: 5,0 bar (500 kPa);
- Diámetro de rosca impuesto: 10 mm;
- Altura de la capa: 7,0 mm;
- Velocidad de impresión: 25 mm/s;
- Velocidad de rotación del tornillo: 38,4 rpm;
- 10 Espacio libre de vuelo: 1,5 mm
- Relación entre el diámetro máximo del agregado y la distancia entre el tornillo y la pared interior de la extrusora: 0,67.

La resistencia mecánica a la compresión a las 24 horas fue igual a 5,88 MPa, según rampa de carga descrita en EM 196-1-2016.

Ejemplo 2

Se preparó una formulación de una mezcla cementosa con la composición que se muestra en la siguiente Tabla 2 utilizando una mezcladora Hobart, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 20 - los componentes sólidos se mezclaron durante 1 minuto y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- luego se añadió agua durante 1 minuto a una velocidad de 140 rpm;
- luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 285 rpm y posteriormente durante 1 minuto a una velocidad de 322 rpm;
- 25 - se interrumpió la mezcla durante 45 segundos para recoger cualquier material que quedara en las paredes del recipiente;
- luego se mezclaron todos los componentes durante 1 minuto a una velocidad de 322 rpm y luego durante 1 minuto a una velocidad de 240 rpm.

Tabla 2. Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 2

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	18,13%
GGBS	17,50%
Material de carga calcáreo	32,88%
Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	10,0%
Arena silico-calcárea (0,20-0,350 mm)	10,0%
Arena silico-calcárea (0.600-1.000 mm)	10,0%
Aditivo superfluidificante	0,49%
Modificador de la reología 1	0,3%
45 Modificador de la reología 2	0,2%
Agente reductor de la contracción	0,35%
Agente hidrófobo	0,15%
Agua/aglutinante	0,52
50 Mezcla cementosa de agua/polvo total	18,55%
Aglutinante/agregado	1,19

El cemento es un cemento del tipo cemento I 52,5 R de la planta de Rezzato. La GGBS incluida en la formulación constituye la adición hidráulica latente y es una escoria granular de alto horno (GGBS: "ground grain ground slag"), que tiene una superficie específica igual a 4450 cm²/g (determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6:2010), suministrada por la compañía Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (escoria granular molida de alto horno).

El material de carga calcáreo es un material de carga de alta pureza, comercializado por Omya Spa con el nombre comercial de Omyacarb 2-AV.

Los agregados silico-calcáreos se agregaron en dos fracciones, una primera fracción con un tamaño de partícula de 0,00 a 0,200 mm y una segunda fracción con un tamaño de partícula de 0,60000 a 1,000 mm.

El aditivo superfluidificante está basado en éter policarboxílico, denominado Melflux 2641 F, y comercializado por BASF. El modificador de la reología 1 es una hidroximetilcelulosa denominada "Tylose MH 60004 P6" comercializada por ShinEtsu. El modificador de la reología 2 es un almidón modificado con grupos éter, comercializado bajo el nombre Aqualon ST2000 de Ashland.

5

El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuvendis; esta es una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales.

10

El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más precisamente un oxisilano de alquilo, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

Estos cinco aditivos están en forma sólida.

15

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,52, el porcentaje referente a la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo es del 18,55%, mientras que la relación de aglutinante/agregado es igual a 1,19 (en la que el aglutinante está compuesto por cemento y la adición hidráulica latente GGBS).

20

Al final de la mezcla, la mezcla cementosa de la composición indicada en la Tabla 2 se caracterizó por medio de un reómetro Haake RotoVisco RV1, de cilindros coaxiales, a una temperatura de 20 °C. La prueba permitió caracterizar la viscosidad del material dentro de un intervalo de velocidad de cizallamiento de 0,01 a 10 s⁻¹, usando un procedimiento por etapas. Cada etapa se mantuvo durante 30 segundos y la duración total de la prueba fue de 30 minutos. La viscosidad de la mezcla cementosa medida a un valor de esfuerzo cortante de 0,01 s⁻¹ es igual a 100.000 Pa·s.

25

Al final de la mezcla, el mortero se insertó en el tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas (como se muestra en la Figura 2) con la ayuda de una espátula y se dispuso para llenar completamente el recipiente reduciendo el aire atrapado en el material tanto como sea posible. El tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas fue preparado de este modo para ser conectado a la extrusora montada en la máquina de impresión, utilizando el tubo descrito anteriormente. La presión del tanque se fijó en 5,0 bares (500 kPa).

30

La mezcla preparada como se indicó anteriormente se extrudió utilizando una trayectoria en espiral de tres capas que tiene una geometría derivada de un octágono. El modelo 3D a imprimir era un elemento octogonal, inscrito en una circunferencia de 23,6 cm de diámetro y 25 cm de alto. El modelo se imprimió con éxito en una sola sesión de impresión, aplicando los siguientes parámetros de impresión:

35

Presión en el tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas: 5,0 bar (500 kPa);

Diámetro de rosca impuesto: 10 mm;

Altura de la capa: 7,0 mm;

Velocidad de impresión: 25 mm/s;

40

Velocidad de rotación del tornillo: 38,4 rpm;

Espacio libre de vuelo: 1,5 mm

Relación entre el diámetro máximo del agregado y la distancia entre el tornillo y la pared interior de la extrusora: 0,67.

45

La resistencia mecánica a la compresión a las 24 horas fue igual a 5,01 MPa, según rampa de carga según se describe en EM 196-1-2016.

Ejemplo Comparativo 3

50

Se preparó una formulación de una mezcla cementosa con la composición que se muestra en la siguiente Tabla 3 usando una mezcladora Hobart, de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Tabla 3. Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 3

55

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	15,0%
GGBS	15,0%
Material de carga calcáreo	27,9%
Arena silico-calcárea (0,200-0,350 mm)	8,0%
Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	18,1%
Arena silico-calcárea (1,000-1,500 mm)	15,0%
Aditivo superfluidificante	0,55%

60

65

Modificador de la reología 1	0,22%
Modificador de la reología 2	0,23%
Agua/aglutinante	0,54
Mezcla cementosa de agua/polvo total	16,20%
Aglutinante/agregado	0,73

5

10 El cemento es un cemento del tipo cemento I 52,5 R de la planta de Rezzato. La GGBS incluida en la formulación constituye la adición hidráulica latente y es una escoria granular de alto horno (GGBS: "ground grain ground slag"), que tiene una superficie específica igual a 4450 cm²/g (determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6:2010), suministrada por la compañía Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (escoria granular molida de alto horno).

15 El material de carga calcáreo es un material de carga de alta pureza, comercializado por Omya Spa bajo el nombre comercial de Omyacarb 2-AV.

20 Los agregados silico-calcáreos se agregaron en tres fracciones, una primera fracción con un tamaño de partícula de 0,200 a 0,350 mm, una segunda fracción con un tamaño de partícula de 0,600 a 1.000 mm y una tercera fracción con un tamaño de partícula de 1.000 a 1.500 mm. El aditivo superfluidificante está basado en éter policarboxílico, denominado Melflux 2641 F, y comercializado por BASF. El modificador de la reología 1 es una hidroximetilcelulosa denominada "Tylose MH 60004 P6" comercializada por ShinEtsu. El modificador de la reología 2 es un almidón modificado con grupos éter, comercializado bajo el nombre Aqualon ST2000 de Ashland. Estos tres aditivos están todos en forma sólida.

25

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,54, el porcentaje referente a la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo es del 16,20%, mientras que la relación de aglutinante/agregado es igual a 0,73 (en la que el aglutinante está compuesto por cemento y la adición hidráulica latente GGBS).

30 Al final de la mezcla, la mezcla cementosa de la composición indicada en la Tabla 3 se caracterizó mediante un reómetro Haake RotoVisco RV1, mediante el procedimiento ya descrito en el Ejemplo 1. La viscosidad de la mezcla cementosa medida a un valor de esfuerzo cortante de 0,01 s⁻¹ es igual a 100.000 Pa·s.

35 Al final de la mezcla, el mortero se insertó en el tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas que se conectó a la extrusora montada en la máquina de impresión, como se describe en el Ejemplo 1. La presión del tanque se fijó en 5,0 bares (500 kPa).

40 La mezcla preparada como se indicó anteriormente se extruyó utilizando una trayectoria en espiral de tres capas que tiene una geometría derivada de un octágono. El modelo 3D a imprimir era un elemento octogonal, inscrito en una circunferencia de 23,6 cm de diámetro y 250 cm de alto.

45 El modelo se imprimió aplicando los mismos parámetros de impresión indicados para el Ejemplo 1, en el que, sin embargo, el valor de la relación entre el diámetro máximo del agregado y la distancia entre el tornillo y la pared interior de la extrusora es igual a 1,0.

50 La mezcla preparada como se indicó anteriormente no era procesable. Aunque teniendo un valor de viscosidad incluido dentro del intervalo proporcionado por la presente invención, la formulación, de hecho, proporciona un diámetro máximo de los agregados fuera del límite máximo del intervalo provisto por la misma y también una relación entre el diámetro máximo del agregado y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora no está incluida dentro del intervalo proporcionado por la invención.

El valor de la resistencia mecánica a la compresión a las 24 horas fue igual a 3 MPa, de acuerdo con la rampa de carga descrita en EM 196-1-2016.

55 Bibliografía:

[1] "Additive manufacturing - Turning manufacturing inside out (Fabricación aditiva: volteando por completo la fabricación)", Peter Wray, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 93, No. 3, 2014.

[2] ASTM Standard F2792 - 12a.

60 [3] S. Lim, R.A. Buswell, T.T. Le, S. Austin, A.G. Gibb, T. Thorpe, "Development in construction-scale additive manufacturing process (Desarrollo en el proceso de fabricación aditiva a escala de construcción)", 2012, Automation Construction, 21:262268.

[4] R.A. Buswell, R.C. Soar, A.G.F. Gibb, A. Thorpe, "Freeform construction: mega-scale rapid manufacturing for construction (Construcción de forma libre: fabricación rápida a mega-escala para la construcción)", 16, 2007, Automation in Construction, p. 224-231.

65

- [5] T.T. Le, S.A. Austin, S. Lim, R.A. Buswell, A.G.F. Gibb, T. Thorpe, "Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete (Diseño de mezclas y propiedades frescas para hormigón de impresión de alto rendimiento)", 45, 2012, Materials and Structures, p. 1221-1232.
- 5 [6] B. Khoshnevis, D. Hwang, K.T. Yao, Z. Yeh, "Mega-Scale fabrication by contour crafting (Fabricación a mega-escala mediante elaboración de contornos)", Industrial and Systems Engineering International Journal, Vol. 1, No. 3, 301-320, 2006
- [7] D. Hwang, B. Khoshnevis, "Concrete wall fabrication by contour crafting (Fabricación de muros de hormigón mediante elaboración de contornos)", actas del XXI Simposio Internacional de Automatización y Robótica en la Construcción (ISARC 2004), Jeju, Corea del Sur, 2004.
- 10 [8] B. Khoshnevis, "Automated construction by contour crafting-related robotics and information technologies (Construcción automatizada mediante robótica relacionada con la elaboración de contornos y tecnologías de la información)", Automation in Construction, Vol.13, No. 1, 5-19., 2004.
- [9] Frankson, Lies, "Printing your dream house: innovations in construction (Imprimiendo la casa de tus sueños: innovaciones en la construcción)", IMIESA, Vol. 40, No. 4, 33-34, 2015.
- 15 [10] Hüsken G., Brouwers H.J.H, "On the early-age behavior of zero-slump concrete (Sobre el comportamiento a edades tempranas del hormigón de cero asentamiento)", Cement and Concrete Research 42 (2012) 501-510.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una mezcla cementosa para una impresora 3D que comprende a) cemento o aglutinante hidráulico, b) adición hidráulica latente, c) material de carga, d) agregados, e) aditivos, f) agua, estando dicha mezcla **caracterizada por** que:
- 10 el componente c) es decir, el material de carga de conformidad con la norma UNI EN 12620-1:2008, seleccionada entre materiales de carga calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, preferentemente calcáreos, solos o en mezcla, tiene un tamaño de partícula tal que al menos 90% en peso del material de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- 15 el componente d) está presente en una cantidad que varía del 25% al 50% en peso, con respecto al peso total de la mezcla cementosa, y está compuesto por agregados calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, de conformidad con la norma UNI EN 206:2014, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior a 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula con un diámetro superior a 0,2 mm, preferentemente con un diámetro superior a 0,6 mm, y una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro inferior o igual a 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- 20 el componente e) comprende aditivos superfluidificantes, modificadores de la reología, agentes reductores de la contracción, agentes hidrófobos y mezclas de los mismos, estando dicha mezcla cementosa **caracterizada por** un valor de viscosidad que varía de 80.000 Pa·s a 150.000 Pa·s, medido a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹ y a una temperatura de 20 °C.
- 25 2. La mezcla cementosa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- 30 a) del 10% al 70% en peso de cemento o aglutinante hidráulico, preferentemente seleccionado entre cemento Portland, cemento de sulfoaluminato y/o cemento aluminoso y/o cemento natural de fraguado rápido, solos o mezclados entre sí;
- 35 b) de 0,5% a 25% en peso, preferentemente del 0,5% a 20% en peso, de una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que varía de 3500 cm²/g a 6500 cm²/g, determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010, preferentemente de 4000 cm²/g a 5000 cm²/g;
- 40 c) del 10% al 50% en peso, preferentemente del 15% al 40% en peso, de un material de carga, seleccionado entre materiales de carga calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, preferentemente materiales de carga calcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula tal que al menos el 90% en peso del material de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- 45 d) del 25% al 50% en peso, de agregados calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior a 1 mm, estando compuesto dicho componente d) por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula superior a 0,2 mm, preferentemente con un diámetro superior a 0,6 mm, y una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro inferior o igual a 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- 50 e) del 0,01% al 1,5% en peso, preferentemente del 0,2% al 1,0% en peso, de un aditivo superfluidificante seleccionado entre policarboxilatos superfluidificantes de base acrílica, lignosulfonatos, naftalenosulfonatos, compuestos melamínicos o vinílicos, más preferentemente éteres policarboxílicos; del 0,01% al 5,0% en peso, preferentemente del 0,10% al 0,50% en peso, de un aditivo modificador de la reología, preferentemente celulosa, más preferentemente hidroximetilcelulosa; del 0,01% al 2,0% en peso, preferentemente del 0,1% al 1,0% en peso, de almidón modificado; del 0,0% al 1,0% en peso, preferentemente del 0,3% al 0,6% en peso, de un agente reductor de la contracción, del 0,05% al 0,5%, preferentemente del 0,10% al 0,30% de un aditivo hidrófobo seleccionado entre silicona o derivados de silano y/o mezclas de los mismos, preferentemente un alquilo-silano,
- 55 en la que la relación en peso de aglutinante/agregado varía de 0,5 a 2,0, preferentemente de 0,62 a 1,36, estando compuesto el aglutinante por los componentes a) y b) de la mezcla cementosa, y dicha mezcla tiene un valor de viscosidad que varía de 80.000 Pa·s a 150.000 Pa·s, medido a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹ y a una temperatura de 20 °C.
- 60 3. La mezcla cementosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso de agua/aglutinante varía de 0,25 y 0,8, preferentemente de 0,4 a 0,6, estando compuesto el aglutinante por los componentes a) y b) de la mezcla cementosa.
- 65 4. La mezcla cementosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo está dentro del intervalo del 17% al 20%, preferentemente del 17,5% al 19,3%.

5. La mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente a) de la mezcla se selecciona entre CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, preferentemente CEM I 52,5 R.
- 5 6. La mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente b) de la mezcla es escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que varía de 3500 cm²/g a 6500 cm²/g, determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010, preferentemente de 4000 cm²/g a 5000 cm²/g.
- 10 7. La mezcla cementosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- a) del 10% al 70% en peso de cemento o aglutinante hidráulico, seleccionado entre CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, preferentemente CEM I 52,5 R;
- 15 b) del 0,5% al 20% en peso de escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que varía de 4000 cm²/g a 5000 cm²/g, determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010;
- c) del 15% al 40% en peso de un material de carga calcáreo, solo o mezclado, que tiene un tamaño de partícula tal que al menos el 90% en peso del material de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- 20 d) del 25% al 50% en peso de agregados calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, solos o en mezcla, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior a 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula superior a 0,2 mm, preferentemente de diámetro superior a 0,6 mm, y una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro inferior o igual a 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- 25 e) del 0,2% al 1,0% en peso de un aditivo superfluidificante a base de éter policarboxílico; del 0,10% al 0,50% en peso de un aditivo modificador de la reología que es hidroximetilcelulosa; del 0,1% al 1,0% en peso de almidón modificado; del 0,3% al 0,6% en peso de un agente reductor de la contracción, del 0,1% al 0,30% de un aditivo hidrófobo seleccionado entre derivados de silicona o silano y/o mezclas de los mismos, preferentemente un alquiloxisilano, más preferentemente un trietoxioctilsilano;
- 30 en la que la relación en peso de aglutinante/agregado varía de 0,62 a 1,36, en la que el aglutinante está compuesto por los componentes a) y b), y dicha mezcla cementosa tiene un valor de viscosidad que varía de 80.000 Pa·s a 150.000 Pa·s, medida a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹ y a una temperatura de 20 °C.
- 35 8. Uso de una mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, como material de extrusión en una impresora 3D.
- 40 9. Un proceso de impresión 3D que comprende las siguientes etapas:
- preparación de una mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 7;
 - alimentar la mezcla cementosa a un aparato de impresión 3D;
 - 45 - extrusión de la mezcla cementosa desde la impresora 3D por medio de una extrusora monotornillo;
 - imprimir el modelo 3D mediante la deposición de capas consecutivas de mezcla cementosa;
- la relación entre el diámetro máximo de los agregados de la mezcla cementosa y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora varía de 0,02 a 0,8, preferentemente de 0,3 a 0,8.
- 50 10. Un aparato adecuado para implementar el proceso de impresión de un objeto 3D alimentado con una mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo dicho aparato un tanque de suministro cilíndrico presurizado con gas, una extrusora de tornillo, una tubería flexible que conecta el tanque a la extrusora y un sistema de bombeo, en el que la extrusora es una extrusora monotornillo provista de una cámara de extrusión y una boquilla circular, la diferencia entre el diámetro interno de la cámara de extrusión y el diámetro del tornillo que varían de 1,25 mm a 3,33 mm.
- 55 11. El aparato de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la extrusora se **caracteriza por** un tornillo que tiene una altura que varía de 35 a 140 mm, preferentemente de 40 a 80 mm, un paso que varía de 7 a 30 mm, preferentemente de 8 a 22 mm, y un ángulo de hélice que varía de 12° a 43°, preferentemente de 14° a 26°, una boquilla con un diámetro que varía de 2 a 30 mm, preferentemente de 7 a 20 mm, y una altura que varía de 5 a 50 mm, preferentemente de 10 a 40 mm.
- 60
- 65

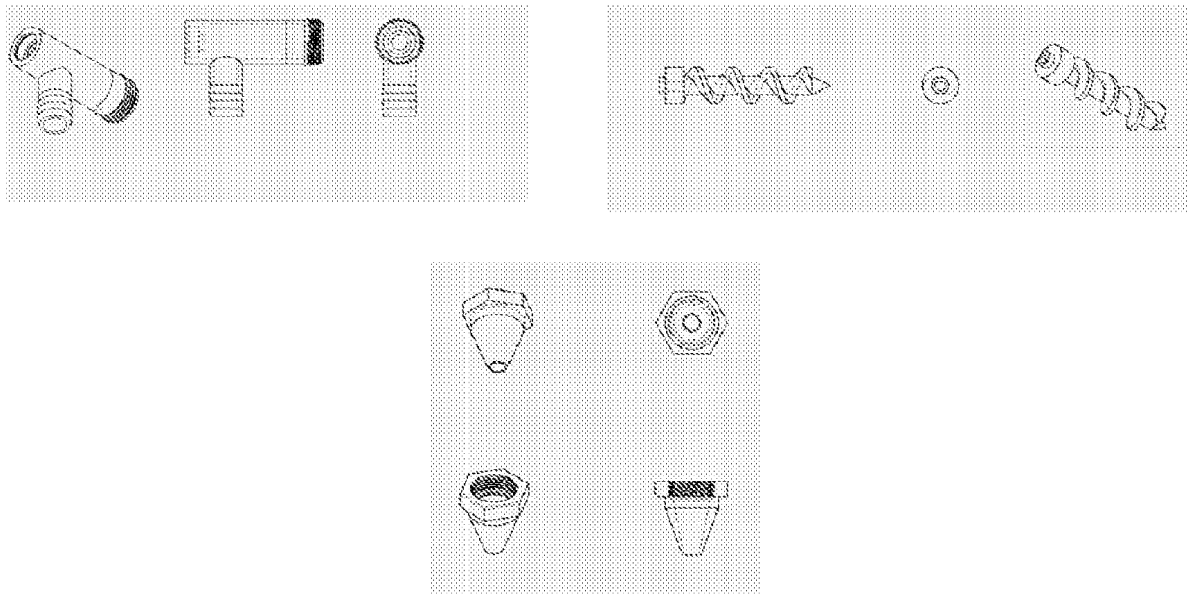


FIG. 1



FIG. 2

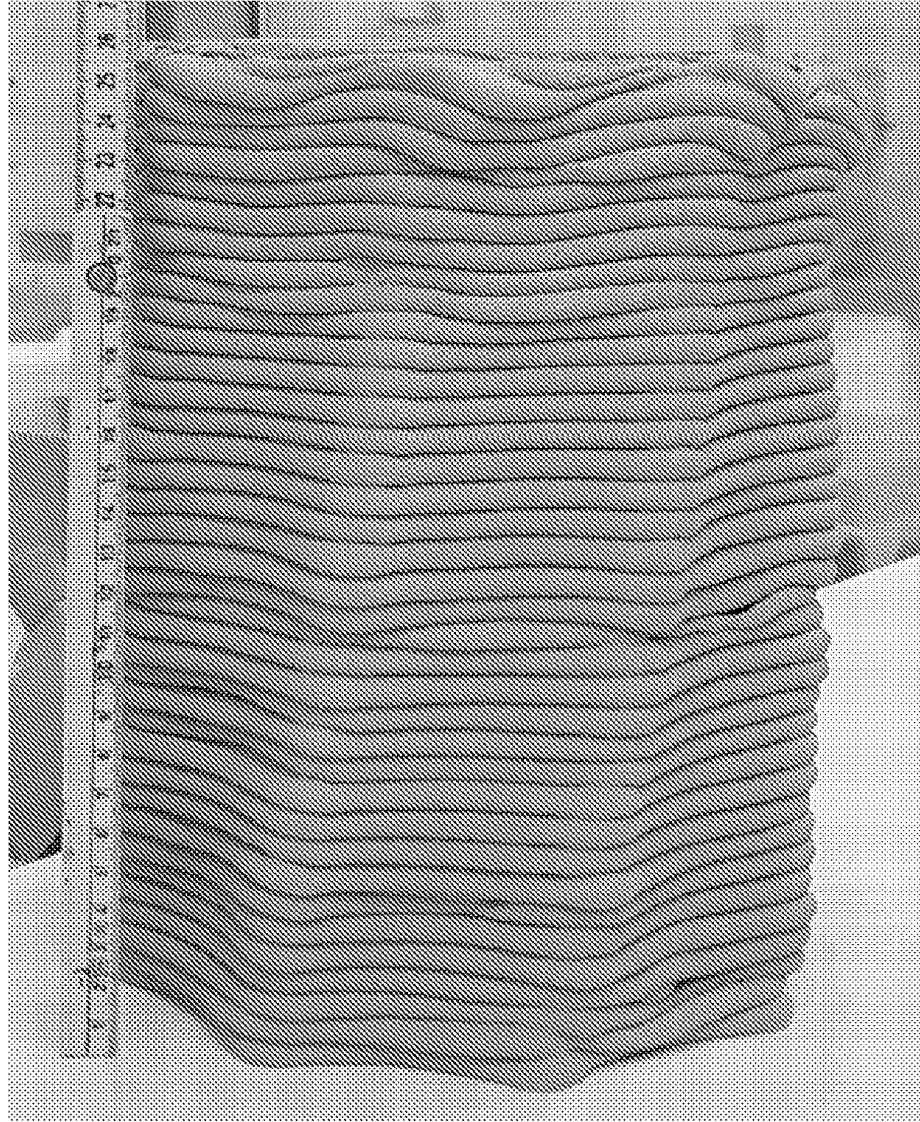


FIG. 3

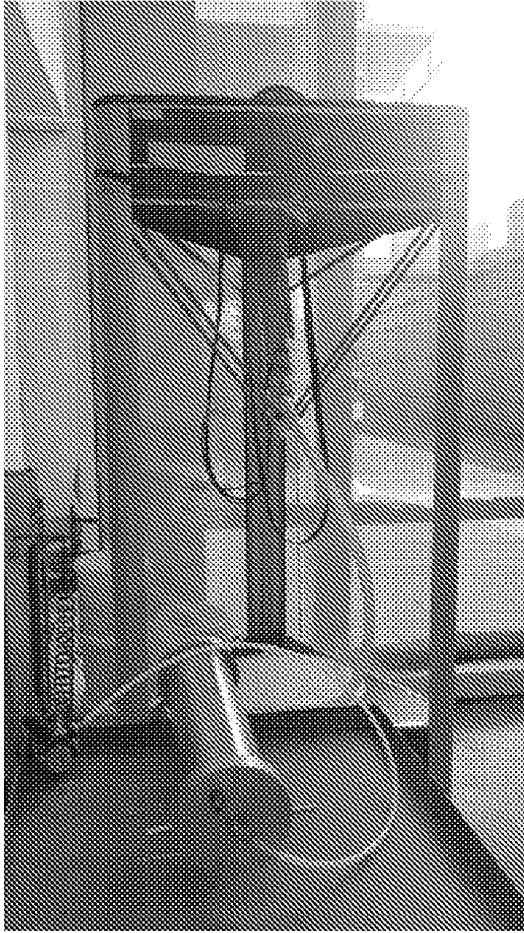


Fig. 4A

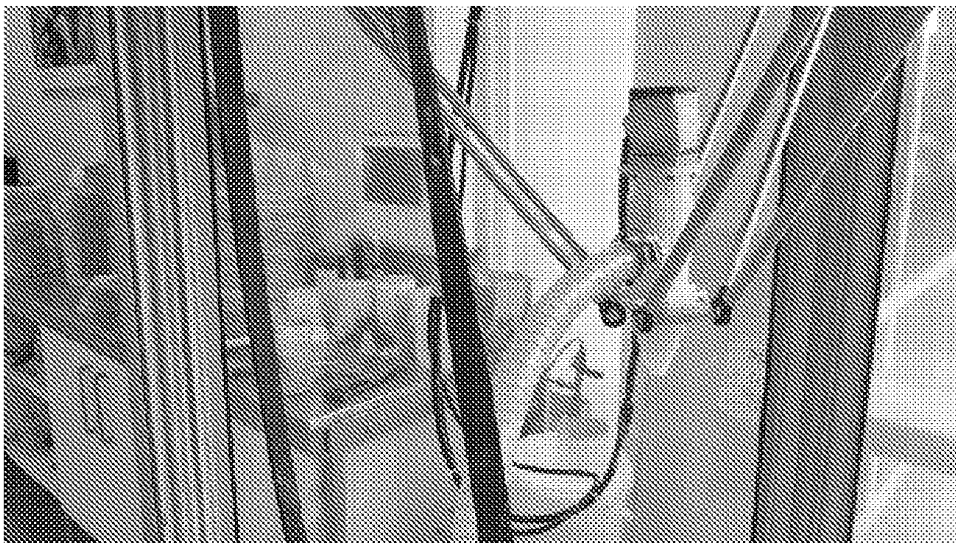


Fig. 4B