

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 493**

51 Int. Cl.:

B28B 1/00 (2006.01)
B29C 64/106 (2007.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 30/00 (2015.01)
B33Y 70/00 (2010.01)
C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2019 PCT/IB2019/060857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20128791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2019 E 19836537 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023 EP 3898146**

54 Título: **Mezcla cementosa para una impresora 3D, con rendimiento mejorado y uso relacionado en dicha impresora**

30 Prioridad:

18.12.2018 IT 201800020080

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2024

73 Titular/es:

**HEIDELBERG MATERIALS AG (100.0%)
Berliner Straße 6
69120 Heidelberg, DE**

72 Inventor/es:

**ROSSINO, CHIARA;
RAMPINELLI, FLAVIO;
PALOMBA, MARTINA y
CIVIDINI, GIOVANNI**

74 Agente/Representante:

MENDIGUTÍA GÓMEZ, María Manuela

ES 2 963 493 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, con rendimiento mejorado y uso relacionado en dicha impresora

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

10 La presente invención se enmarca en el campo de las mezclas o composiciones cementosas para ser utilizadas, mediante tecnologías de impresión 3D, para la producción de productos tridimensionales, en particular mediante impresión por extrusión 3D.

15 La mecatrónica ha alcanzado un gran nivel de penetración en diversos sectores industriales, en los que la producción robótica ha sido un proceso consolidado desde hace varios años. La Fabricación Aditiva (*Additive Manufacturing*, AM) está adquiriendo cada vez más importancia en el campo de la creación rápida de prototipos. Hay ejemplos del 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 ejemplares, no sólo 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 pueden obtenerse 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 dentro de un intervalo limitado de temperaturas, resinas fotoreticulables que se endurecen por medio de un rayo láser o polvos metálicos que se funden mediante el uso de un rayo láser y se endurecen inmediatamente después del paso del láser.

30 El Comité Técnico Internacional de 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, generalmente capa por capa, a diferencia de los procedimientos de producción sustractiva”* (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 al resto de los materiales mencionados anteriormente y utilizados habitualmente en este tipo de tecnología. Las características requeridas para que una mezcla o composición de cemento se utilice como material para AM deben 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 diversos campos, incluidos la arquitectura, la construcción, el arte y el diseño. Estas tecnologías han despertado recientemente un creciente interés en la industria de la construcción, 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 de habilidades específicas, que no son comunes en la construcción industrial y un error en la fase de implementación del modelo 3D conduce inevitablemente a un error en la producción. Entre las técnicas existentes que aplican la tecnología de fabricación aditiva, la impresión 3D por extrusión parece ser la que tiene mayor potencial de desarrollo en la industria de la construcción. Esta técnica proporciona generalmente 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 en el 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 es 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 forma de una sucesión de capas superpuestas, en dirección vertical, hasta que se ha construido todo el objeto.

Conceptualmente, 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 depósito de capas sucesivas de material cementoso;
- Recuperación del objeto.

5

El objeto, diseñado como modelo CAD 3D, se convierte en un archivo de formato STL y se corta en capas del espesor deseado. Luego se genera la trayectoria de impresión de cada capa para crear un archivo de impresión G-Code. La preparación del material cementoso implica mezclar y colocar el propio material en un recipiente adecuado. Una vez introducido el material fresco en el recipiente, se puede transportar a través de un sistema

10

bomba-tubería-boquilla para imprimir filamentos cementosos, que así podrán construir, capa a capa, el objeto deseado. Este proceso tiene la ventaja de permitir la deposición de material sólo 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. La desventaja de este procedimiento, por otro lado, podría ser la necesidad de identificar una técnica de apoyo adecuada para crear objetos complejos.

15

20

La impresión 3D de materiales cementosos, mediante 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 AM, centrándose en algunos aspectos críticos, como la producción de objetos de gran tamaño, la complejidad de las formulaciones, la necesidad de identificar las correctas propiedades reológicas y mecánicas de los mismos durante la impresión y el curado, la necesidad de asegurar una adhesión 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 alto rendimiento bajo el control de un ordenador. Esta impresora 3D permite producir objetos como componentes estructurales complejos, paneles de revestimiento curvos y elementos arquitectónicos particulares.

25

- Las principales características para evaluar si un material cementoso es adecuado como un material para impresión por extrusión 3D, ahora ampliamente identificadas y definidas, son las siguientes [5]:
- Extrudabilidad: 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 para soportar el peso de las capas superiores, que es una propiedad que depende de la reología del material, pero también de la adhesión entre las capas.

30

35

Se debe encontrar el equilibrio adecuado para obtener la formulación adecuada, ya que estas características son antitéticas. Por este motivo, es fundamental identificar los aditivos adecuados, así como la correcta dispersión de los áridos en la matriz de cemento, para optimizar la formulación.

40

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

45

- Universidad del Sur de California: desarrolló una tecnología de fabricación llamada Elaboración de Contornos (*Contour Crafting*, CC) que utiliza control por ordenador para crear superficies suaves y precisas, tanto planas como de cualquier forma [6]. Aunque la técnica se basa en la extrusión de materiales AM, es un procedimiento híbrido que combina un proceso de extrusión para la formación de las superficies del objeto y un proceso de relleno (vertido o inyección) para construir el núcleo del objeto, utilizando también 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 determinada, si es necesario, se puede verter el material de relleno para rellenar el área definida por los bordes extrudidos. La aplicación de CC en la construcción de edificios se realiza mediante una estructura de caballete que porta la boquilla y la desplaza sobre dos carriles paralelos instalados en el sitio de construcción [8];
- WinSun: es una empresa que utiliza grandes impresoras 3D que extruden una mezcla de cemento de secado rápido y materiales reciclados [9]. La tecnología se basa en la técnica de extrusión AM y utiliza un diseño CAD como modelo. Un ordenador controla un brazo extrusor mecánico para depositar el material cementoso, que se trata 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 estudió un nuevo modelo de tecnología de impresión de hormigón 3D que, al igual que otras máquinas (como la impresora de Elaboración de Contornos), se asemeja a una grúa. Se trata por lo tanto de una máquina no portátil, con cabezal de impresión regulable, con mezclador de hormigón, bomba y un volumen de impresión de $11 \times 5 \times 4 \text{ m}^3$.

50

55

60

65

A lo largo de los años, se han desarrollado formulaciones cementosas específicas para imprimirlas con impresoras 3D adecuadas y algunas de ellas también han sido patentadas. A este respecto, en lo que respecta a formulaciones a base de cemento, se pueden mencionar los documentos de patente CN104310918, CN201510838044A, WO2017/050421A1, US2014/0252672A1. Respecto de la tecnología de extrusión aplicada a este sector, las patentes/solicitudes de patente más significativas son resultado de los centros de investigación antes mencionados, pudiendo citarse a modo de ejemplo las patentes US7641461B2, US7837378B2, US7878789B2 y US 7753642B2 y EP3421201A1.

Otros ejemplos de composiciones de cemento y su uso en impresión 3D se describen en los siguientes documentos: T.T. Le, S.A. et al. [05]: "Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete (Diseño de mezclas y propiedades frescas para hormigón de impresión de alto rendimiento)", MATERIALS AND STRUCTURES, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 45, no. 8, 19 de enero de 2012 (2012-01-19), páginas 1221-1232.; Gosselin C. et al.: "Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete - a new processing route for architects and builders (Impresión 3D a gran escala de hormigón de rendimiento ultra-alto: una nueva ruta de procesamiento para arquitectos y constructores)", MATERIALS AND DESIGN, ELSEVIER, ÁMSTERDAM, NL, vol. 100, 25 de marzo de 2016 (2016-03-25), páginas 102-109, y CN 108374675 A (CHINA COAL ENERGY RES INST CO LTD).

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

- la mezcla cementosa que se va a imprimir en 3D mediante extrusión debe ser extrudible y edificable en estado fresco;
- las mezclas cementosas del estado de la técnica presentan una resistencia mecánica deficiente en plazos cortos, es decir 24 horas;
- la mezcla cementosa debe prepararse correctamente en el menor tiempo posible para ser inmediatamente bombeada e impresa;
- La impresora 3D para mezclas cementosas debe tener características específicas que no se encuentran en las impresoras actualmente en el mercado.

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 extrudabilidad 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;
- identificar mezclas cementosas específicas caracterizadas por ser capaces de mezclarse de manera óptima sin maquinaria compleja, antes de la fase de bombeo, y aplicando una tensión de mezclado reducida, con la consiguiente reducción de los tiempos de preparación, demostrando sin embargo que son extrudibles/imprimibles;
- rediseñar e imprimir, con un filamento plástico, algunas partes de una impresora 3D para adaptarla al procesamiento/impresión de las mezclas cementosas deseadas.

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

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

el componente d) está presente en una cantidad que oscila entre el 10% y el 80% en peso, preferentemente entre el 25% y el 50% en peso, con respecto al peso total de la mezcla cementosa, y está compuesto por áridos 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 o igual a 2 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 que es tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

el componente e) comprende superplastificantes y al menos dos modificadores de la reología, y posiblemente agentes reductores de la contracción y agentes hidrófobos, estando dicha mezcla cementosa caracterizada por un valor de par de torsión que oscila entre 1.000 N·mm y 2.100 N·mm, medido mediante un viscosímetro rotacional, modelo Schleibinger Viskomat XL, con pala fija a una velocidad de rotación de 5

revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de 20 °C.

El par de torsión se mide mediante un procedimiento reológico, con un viscosímetro rotacional, modelo Schleibinger Viskomat XL a una velocidad de rotación controlada. El sistema de medición consiste en una pala fija, que tiene un diámetro de 145 mm, montada concéntricamente en un recipiente cilíndrico giratorio para muestras, que tiene un diámetro de 168 mm. Las mezclas cementosas de acuerdo con la presente invención se caracterizaron utilizando un procedimiento por etapas, variando la velocidad de rotación desde un valor mínimo de 5 rpm hasta un valor máximo de 60 rpm. La duración total de la prueba, realizada a una temperatura de 20 °C, es de 15 minutos durante los cuales se recogen los datos puntuales a las velocidades deseadas.

El problema técnico mencionado anteriormente de reducir la tensión de mezclado y los tiempos relativos se resuelve sorprendentemente mediante el sistema de aditivos específico (componente e) de acuerdo con la presente invención. También es especialmente relevante el aumento del tamaño máximo de partícula de los áridos. El par de agentes modificadores de la reología presentes en el componente e) de la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención permite reducir el sangrado del agua superficial y la presencia de partículas finas en la superficie de la mezcla cementosa, además de aumentar la viscosidad y uniformidad de la propia mezcla cementosa.

La relación entre el superplastificante y los dos modificadores de la reología, presentes simultáneamente, oscila entre 0,6 y 2,3, preferentemente entre 0,7 y 1,2.

La mezcla cementosa para una impresora 3D de acuerdo con la invención comprende o está compuesta preferentemente por:

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

b) del 0,5 al 25% en peso, preferentemente del 0,5 al 20% en peso, de una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica comprendida entre 3.500 cm²/g y 6.500 cm²/g, determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010, preferentemente de 4.000 cm²/g a 5.000 cm²/g;

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

d) del 10% al 80% en peso, preferentemente del 25% al 50% en peso, de áridos calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior o igual a 2 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 que es 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 0,05% al 0,8% en peso, de un superplastificante seleccionado entre superplastificantes tales como policarboxilatos de base acrílica, lignosulfonatos, sulfonatos de naftaleno, melamina o compuestos vinílicos, más preferentemente éteres policarboxílicos; del 0,009% al 0,5% en peso, preferentemente del 0,01% al 0,3% en peso, de un agente modificador de la reología que es una poliamida con un peso molecular que oscila de 2 × 10⁶ Da a 2 × 10⁷ Da, preferentemente de 2 × 10⁶ Da a 5 × 10⁶ Da; del 0,005% al 1,0% en peso, preferentemente del 0,008% al 0,50% en peso, de un aditivo modificador de la reología seleccionado entre celulosa o sus derivados, más preferentemente hidroximetilcelulosa; 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 0,0% al 0,5%, preferentemente del 0,05% al 0,30% y más preferentemente del 0,10% al 0,30% de un aditivo hidrófobo seleccionado entre silicona, derivados de silano y/o mezclas de los mismos, preferentemente un alquiloxisilano,

en la que la relación en peso de aglutinante/árido oscila entre 0,4 y 2,0, preferentemente entre 0,55 y 1,4, estando compuesto el aglutinante por los componentes a) y b) de la mezcla cementosa,

en la que la relación entre el superplastificante y los dos modificadores de la reología, presentes simultáneamente, oscila entre 0,6 y 2,3, preferentemente entre 0,7 y 1,2;

y dicha mezcla tiene un valor de par de torsión que oscila entre 1.000 N·mm y 2.100 N·mm, medido a una velocidad de rotación de 5 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de 20 °C.

Los porcentajes indicados anteriormente son porcentajes en peso respecto del 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 de 0,35 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.

5 En la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención los porcentajes referidos a la relación en peso total de agua/mezcla cementosa en forma de polvo están dentro del intervalo del 15% al 21%, preferentemente del 15,5% al 19,5%.

10 La mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención se caracteriza sorprendentemente por una tensión de mezclado reducida, durante la fase de preparación, y un equilibrio óptimo de las propiedades de interés: garantiza al mismo tiempo, de hecho, una buena edificabilidad, extrudabilidad y tiempo de procesabilidad, siendo así especialmente adecuado para su deposición por medio de impresión 3D por extrusión. Se caracteriza también por una resistencia mecánica mejorada en plazos cortos, es decir, 24 horas, teniendo sin embargo una resistencia mecánica de interés ya unas pocas horas después del empaquetado, es decir, a las 5-8 horas a 20 °C.

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

20 De hecho, vale la pena recordar que desde el punto de vista reológico los parámetros relevantes van en direcciones exactamente opuestas: el material en estado fresco debe tener una viscosidad que garantice su correcta extrusión, pero al mismo tiempo que le permita ser autoportante durante el proceso de impresión, para garantizar la creación del objeto 3D diseñado. Por consiguiente, a fin de coexistir, la extrudabilidad y la edificabilidad requieren un compromiso correcto en términos de propiedades reológicas, ya que tienen una influencia opuesta sobre estos dos parámetros.

30 El concepto de edificabilidad no debe confundirse con el de resistencia en verde, definida como la resistencia del material de cemento no endurecido para mantener su forma original hasta que el material comienza a fraguar y los productos de hidratación proporcionan suficiente resistencia mecánica [10]. La mezcla cementosa descrita debe ser capaz de ser autoportante una vez depositada (concepto de edificabilidad) durante todo el proceso de impresión capa a capa. Esta propiedad, como ya se ha mencionado, depende principalmente del comportamiento reológico del material y, al mismo tiempo, de la adherencia entre las capas.

35 La mezcla cementosa para impresión 3D aún más preferida de acuerdo con la presente invención comprende o está compuesta por:

- 40 a) del 10% al 70% en peso de aglutinante hidráulico o cemento, seleccionado entre CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, o cemento de sulfoaluminato solo o en una mezcla, preferentemente CEM I 52,5 R o cemento de sulfoaluminato, más preferentemente CEM I 52,5 R solo o en una mezcla con cemento de sulfoaluminato;
- b) del 0,5% al 20% en peso de escoria granulada de alto horno, con una superficie específica comprendida entre 4.000 cm²/g y 5.000 cm²/g, determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6:2010;
- 45 c) del 15% al 40% en peso de un material de relleno calcáreo que tiene un tamaño de partícula tal que el 90% en peso del material de relleno pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
- d) del 25% al 50% en peso de áridos calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, solos o en una mezcla, que tengan un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior o igual a 2 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 0,05% al 0,8% en peso de un superplastificante a base de éter policarboxílico; del 0,01% al 0,03% en peso de un aditivo modificador de la reología que es una poliamida con la amida sustituida con nitrógeno y que tiene un MW que oscila entre 2×10^6 Da y 5×10^6 Da; del 0,008% al 0,50% en peso de un aditivo modificador de la reología que es hidroximetilcelulosa; 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 trietoxioctilsilano;

60 en la que la relación en peso de aglutinante/árido oscila entre 0,55 y 1,4, estando compuesto el aglutinante por los componentes a) y b), en la que la relación entre el superplastificante y los dos modificadores de la reología, presentes simultáneamente, oscila entre 0,7 y 1,2; y dicha mezcla cementosa tiene un valor de par de torsión que oscila entre 1.000 N·mm y 2.100 N·mm, medido a una velocidad de rotación de 5 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de 20 °C.

65 En la presente descripción, 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 aglutinante hidráulico o cemento 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 clase de resistencia inicial ordinaria (N) o alta (R), de conformidad con la norma EN 197-1: 2011. El cemento preferido es CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, o cemento de sulfoaluminato, más preferentemente CEM I 52,5 R o cemento de sulfoaluminato o mezclas de los mismos, incluso más preferentemente CEM I 52,5 R solo o mezclado con cemento de sulfoaluminato.

En la presente descripción, el término “*adición hidráulica latente*” se refiere a una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente con propiedades puzolánicas o de hidratación latente (adiciones Tipo II de conformidad con EN 206:2013), más preferentemente escoria granular de alto horno (GGBS: “escoria molida de grano molido”) de conformidad con EN 15167-1:2006, que tiene una superficie específica que oscila entre 3.500 cm²/g y 6.500 cm²/g, preferentemente entre 4.000 cm²/g y 5.000 cm²/g, determinada de conformidad 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 adiciones forma parte del aglutinante, por lo que el aglutinante en la relación aglutinante/árido y agua/aglutinante viene dado por la suma del cemento o aglutinante hidráulico y la adición hidráulica latente (o GGBS).

En la presente descripción, el término “*material de relleno*” se define de conformidad con la norma UNI EN 12620-1: 2008 como un árido, caracterizado por tener un tamaño de partícula tal que aproximadamente el 90% del material de relleno pasa a través de un tamiz de 0,063 mm. Se puede añadir a los materiales de construcción para otorgarles diversas propiedades. El material de relleno de acuerdo con la presente invención se selecciona entre materiales de relleno calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, preferentemente calcáreos, solos o en una mezcla.

En la presente descripción, el término “*árido*” se refiere a áridos calcáreos, silíceos o silico-calcáreos que son productos conocidos y comúnmente disponibles. Los áridos para uso en composiciones cementosas se definen en la norma UNI EN 206: 2014 como un constituyente mineral granular natural, artificial, recuperado o reciclado adecuado para su uso en hormigón. Los áridos se utilizan normalmente para obtener una mayor resistencia, una menor porosidad y una disminución de las eflorescencias. En la presente invención, los áridos tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo menor o igual a 2 mm.

Los áridos en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención también comprenden una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro que oscila entre 0,00 mm y 0,20 mm. 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 áridos en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención se componen por lo tanto de 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 menor 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 descripción, 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 áridos, garantizan, de hecho, un efecto sinérgico con una buena velocidad de construcción, extrudabilidad, tiempo de procesabilidad, procesabilidad y desarrollo de propiedades mecánicas. El superplastificante es un aditivo que se añade para mejorar la procesabilidad del producto sin aumentar el contenido de agua. Entre estos, se prefiere un superplastificante 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 superplastificantes posibles son sulfonatos de lignina, sulfonatos de naftaleno, compuestos de melamina o vinilo, siendo los más preferidos los éteres policarboxílicos.

Un aditivo adicional en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención es el “agente 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 formulación para aumentar la viscosidad del producto con el fin de evitar la segregación. El agente modificador de la reología de acuerdo con la presente invención está compuesto por “un sistema modificador de la reología”, es decir, al menos dos agentes modificadores de la reología, comprendiendo dicho sistema: 1) agentes modificadores de la reología que tienen un comportamiento pseudoplástico, tales como polisacáridos de cadena larga o heteropolisacáridos de alto peso molecular con o sin grupos sustituyentes unidos a los grupos hidroxilo de los anillos de piranosa; y 2) polímeros de alto peso molecular.

Dichos agentes modificadores de la reología 1) son preferentemente derivados de celulosa tales como celulosa,

incluso más preferentemente hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroximetilpropilcelulosa, carboximetilcelulosa.

5 Los polímeros de alto peso molecular 2), también llamados estabilizadores poliméricos de alto peso molecular, son poliamidas, preferentemente poliamidas con la amida sustituida con nitrógeno, con un peso molecular comprendido entre 2×10^6 Da y 2×10^7 Da, preferentemente de 2×10^6 Da a 5×10^6 Da. El sistema modificador de la reología es capaz de mejorar el mezclado, reduciendo el propio tiempo de mezclado. Este comportamiento facilita el bombeo, asegurando un fácil deslizamiento y nivelación durante la etapa de alimentación a la bomba de la mezcla objeto de la presente invención. En particular, el par de agentes modificadores de la reología se pueden incluir en la presente formulación para reducir el sangrado del agua superficial y la presencia de partículas finas en la superficie del material preparado, y también para aumentar la viscosidad y uniformidad de la formulación cementosa.

15 El sistema también es capaz de conferir un comportamiento tixotrópico al material homogeneizado al cambiar su consistencia de líquida a sólida en poco tiempo, y viceversa, con una variación en el esfuerzo cortante. Este comportamiento también se refleja en el hecho de que el material es extrudible cuando se mueve, mientras que, una vez depositado, conserva su forma a la salida de la boquilla.

20 Dentro del alcance de la presente invención, el peso molecular de la poliamida se refiere al MW promedio en peso calculado con el procedimiento de la viscosidad intrínseca (A. Büyükyaç et al. "Synthesis of copolymers of methoxy polyethylene glycol acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid: Its characterization and application as superplasticizer in concrete (Síntesis de copolímeros de acrilato de metoxipoliétilenglicol y ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico: su caracterización y aplicación como superplastificante en hormigón)"; Cement and Concrete Research 39 (2009) 629-635).

25 La determinación del peso molecular de la poliamida de alto peso molecular se realizó mediante mediciones de la denominada viscosidad intrínseca:

$$30 \quad [\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \quad (1.1)$$

en la que η es la viscosidad de la solución de polímero (diluida), η_s es la del disolvente puro y c es la concentración en peso de polímero en solución.

35 La viscosidad intrínseca se obtiene con un procedimiento experimental que prevé la medición de la viscosidad a diferentes concentraciones. Los datos de la función se indican en una escala lineal con relación a la concentración, posteriormente se extrapola la recta de regresión lineal al valor $c = 0$, obteniendo así lo expresado por (1.1).

40 Como ya se ha especificado, si se conoce la viscosidad intrínseca, se puede estimar el peso molecular del polímero. De acuerdo con las teorías sobre soluciones poliméricas diluidas, de hecho, se puede escribir lo siguiente:

$$45 \quad [\eta] = KM_v^\alpha \equiv KM_w^\alpha \quad (1.2)$$

50 en la que M_v es el peso molecular viscométrico y es aproximadamente igual al peso molecular promedio en peso M_w . K y α son los coeficientes de Mark-Houwink, los cuales dependen del par polímero-disolvente y están tabulados para muchos polímeros.

Si se conocen los valores de los coeficientes de Mark-Houwink para el polímero de interés, (1.2) se invierte para proporcionar el peso molecular:

$$55 \quad M = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = KM_v^\alpha \equiv KM_w^\alpha \quad (1.3).$$

60 Otro aditivo preferido a añadir 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 durante toda la vida operativa del producto endurecido.

65

Un aditivo adicional que se puede añadir a la mezcla es el agente hidrófobo que reduce la absorción de agua del producto terminado, 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 posibles agentes atmosféricos. Para obtener este efecto, las moléculas en la base de este aditivo están basadas principalmente en silicona, silano y/o mezclas de los mismos, preferentemente a base de alquiloxisilano, incluso más preferentemente a base de trietoxioctilsilano.

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.

La presente invención se refiere además a un proceso de impresión 3D que comprende las siguientes etapas:

- preparación de la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención;
- alimentar la mezcla cementosa a un aparato de impresión 3D;
- extrusión de la mezcla cementosa desde el aparato 3D por medio de una extrusora adecuada para extrudir la mezcla;
- imprimir el modelo 3D mediante la deposición de capas consecutivas de mezcla cementosa;

Se divulga también 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 sistema de alimentación, una extrusora, un tubo flexible que conecta el sistema de alimentación a la extrusora equipada con una boquilla.

Más específicamente, el aparato antes mencionado 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 sistema de alimentación que comprende un sistema de bombeo, una extrusora y un tubo flexible que conecta el sistema de alimentación a la boquilla de la extrusora. El sistema de bombeo puede ser cualquier sistema de bombeo conocido en la técnica (bomba peristáltica, bomba de cavidad progresiva, etc.). Alternativamente, se puede usar un sistema de mezclado y bombeo continuo, en el que la mezcla cementosa se envía en continuo directamente desde el dispositivo de mezclado, en el que se mezclan los diversos componentes para formar la mezcla cementosa, a la extrusora. La mezcla cementosa se alimenta a través de un tubo flexible hasta la extrusora de tornillo único montada en el cabezal de impresión. La extrusora está provista de una boquilla circular o rectangular.

Más específicamente, en el proceso de impresión 3D de acuerdo con la presente invención, la mezcla cementosa se alimenta mediante un tubo flexible a una extrusora de una impresora 3D que permite producir un artículo extrudido posicionado en la zona de impresión del mismo.

Esta extrusora se compone de dos partes, es decir, un cuerpo y una boquilla, y se interconecta con la impresora 3D; en particular la boquilla puede ser intercambiable en términos de dimensiones y geometrías, dependiendo de la formulación a procesar.

La extrusora antes mencionada permite depositar mezclas cementosas de acuerdo con la presente invención, y en concreto mezclas que comprenden áridos que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior o igual a 2 mm y un valor de par de torsión que oscila entre 1.000 N·mm y 2.100 N·mm, medido a una velocidad de rotación de 5 rpm y a una temperatura de 20 °C.

La presente invención también se refiere a un producto terminado con una geometría compleja obtenido por medio de impresión 3D con un aparato alimentado con la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención.

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;
- La Figura 2 es una reproducción fotográfica del producto terminado con una geometría compleja obtenido de acuerdo con el ejemplo 1;
- La Figura 3 es una reproducción fotográfica del producto terminado con una geometría compleja obtenido de acuerdo con el ejemplo 2;
- La Figura 4 es una reproducción fotográfica del producto terminado con una geometría compleja obtenido de acuerdo con el ejemplo 3;
- La Figura 5 es una reproducción fotográfica del producto terminado con una geometría compleja obtenido de acuerdo con el ejemplo 4;
- La Figura 6 es una reproducción fotográfica de los principales componentes que forman el aparato para implementar el proceso de impresión 3D.

Como se indicó anteriormente, los principales componentes del aparato para implementar el proceso de impresión 3D, al que se alimenta la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención, para ser posteriormente extrudida y depositada, son los siguientes:

- 5 1) Sistema de bombeo;
 2) Tubo flexible que conecta la bomba a la extrusora;
 3) Extrusora;
 4) Boquilla de salida circular o rectangular.

10 El dispositivo de extrusión puede montarse en cualquier tipo de máquina o robot que pueda recibirlo, para combinar el proceso de extrusión con las ventajas específicas relativas a la cinemática de la máquina/robot.

Más específicamente:

15 La Figura 6 muestra la bomba de alimentación (1) que en este caso es una bomba peristáltica. El tubo de plástico flexible (2) que conecta la bomba de alimentación (1) a la extrusora (3) se caracteriza por tener una sección circular, con un diámetro interno de 20 mm y una longitud que oscila entre 1,5 y 3 cm. La extrusora (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.

20 Esta extrusora está provista de una boquilla de salida intercambiable (4) que tiene una geometría circular o rectangular. Respecto a la primera geometría, el diámetro de la boquilla oscila entre 4 mm y 20 mm, mientras que, en el caso de una geometría rectangular, el lado corto mide de 2 a 8 mm y el lado largo de 6 a 24 mm.

25 Todas las piezas de la extrusora están fabricadas en ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y a su vez están impresas mediante una impresora 3D capaz de procesar materiales poliméricos.

30 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 que se desea obtener. En particular, el objeto a imprimir se diseña mediante la creación de un modelo digital 3D mediante una aplicación CAD, y luego se divide en capas mediante el software antes mencionado, proporcionando posteriormente instrucciones a la máquina y estableciendo la trayectoria (capa a capa) que la boquilla debe seguir para construir el objeto. El software para dividir el objeto en capas generalmente ha sido creado para gestionar materiales como el plástico o el metal y, por lo tanto, no permite controlar directamente algunos parámetros importantes, como por ejemplo el caudal del material saliente.

35 Con el fin de controlar el caudal del material extrudido se ha seguido un enfoque similar al modelo de control de la extrusión de material plástico. La primera etapa es calcular el caudal necesario para imprimir el objeto. Esto viene dado por el diámetro de la boquilla, la altura de la capa y la velocidad del cabezal de impresión. Por lo tanto, una vez conocido el valor del caudal, se pueden establecer los ajustes de la bomba, para que pueda alimentar correctamente a la extrusora.

Los ejemplos proporcionados a continuación tienen como objetivo demostrar la eficacia de las composiciones cementosas de acuerdo con la presente invención, cuando se procesan mediante un aparato de impresión 3D.

45 Ejemplo 1

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

- 50 - los componentes sólidos se mezclaron durante 10 segundos a una velocidad de 140 rpm;
 - luego se añadió agua y se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
 - se interrumpió el mezclado durante 45 segundos para recoger el material que pudiera quedar en las paredes del recipiente;
 - luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 140 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 relleno calcáreo	20,54%
Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	9,40%

ES 2 963 493 T3

	Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	23,00%
	Arena silico-calcárea (1,000-1,500 mm)	10,64%
5	Superplastificante	0,13%
	Modificador de la reología 1	0,01%
	Modificador de la reología 2	0,06%
10	Superplastificante / (Modificador de la reología 1 + Modificador de la reología 2)	1,86
	Agente reductor de la contracción	0,44%
	Agente hidrófobo	0,15%
	Agua / aglutinante	0,47
15	Agua / Mezcla cementosa en polvo total	16,50%
	Aglutinante / árido	0,83

20 El cemento es un cemento del tipo I 52,5 R procedente 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: "escoria molida de grano molido") de conformidad con la norma EN 15167-1:2006, que tiene una superficie específica igual a 4.450 cm²/g (determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6: 2010), suministrada por la empresa Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (Escoria granular molida de alto horno).

25 El material de relleno calcáreo es un material de relleno de alta pureza, comercializado por Omya Spa con el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los áridos silico-calcáreos se añadieron en tres fracciones, una primera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,00 y 0,200 mm, una segunda fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,600 y 1,000 mm y una tercera fracción con una
30 distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 1,000 a 1,500 mm.

El superplastificante 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 polímero sintético de alto peso molecular, más específicamente una poliamida con el nitrógeno amida sustituido con un peso molecular aproximadamente igual a 2 × 10⁶ Da, denominado Starvis 3040F comercializado por BASF.

El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuwendis; se trata de una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales. El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más específicamente un alquilo-silano, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

Estos cinco aditivos se encuentran en forma sólida.

45 La relación entre el superplastificante y la suma de los dos modificadores de la reología es igual a 1,86.

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,47, el porcentaje referente a la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo es de 16,50%, mientras que la relación de aglutinante/árido es igual a 0,83 (en la que el aglutinante está compuesto por cemento y la adición hidráulica latente GGBS).

50 Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la Tabla 1, se caracterizó mediante un viscosímetro rotacional con velocidad de rotación controlada, modelo Schleibinger Viskomat XL, a una temperatura de 20 °C. La prueba permitió caracterizar el par de torsión del material dentro de un intervalo de velocidad de rotación que oscila desde un valor mínimo de 5 rpm hasta un valor máximo de 60 rpm, mediante un procedimiento por etapas. Cada valor de velocidad se mantuvo durante 1 minuto y la duración total de la prueba
55 fue de 15 minutos. El valor del par de torsión, obtenido a una velocidad de rotación de 5 rpm, resultó ser igual a 1342 N-mm.

60 Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa se insertó en la tolva de la bomba peristáltica modelo Umiblok Magic Plus P100 (como se muestra en la Figura 6), con la ayuda de una maja de acero para facilitar el flujo de la mezcla cementosa hacia el orificio de alimentación, procediendo luego al bombeo. Esta última operación se realizó configurando el regulador de velocidad de la bomba en el valor de escala mínimo.

65 La mezcla preparada como se indicó anteriormente se extruyó usando una trayectoria de impresión en espiral cónica de triple capa. La geometría del modelo 3D en cuestión deriva de un triángulo con esquinas redondeadas. El modelo se imprimió exitosamente (como se muestra en la Figura 2) en una única sesión de impresión,

aplicando los siguientes parámetros de impresión:

- 5 Altura de la capa: 12,0 mm;
- Velocidad de impresión: 36 mm/s;
- Caudal de extrusión: 51 Kg/h;
- Geometría de la boquilla: 15 mm de diámetro.

El valor de resistencia mecánica a la compresión a las 24 horas fue igual a 12,9 MPa, de acuerdo con la rampa de carga descrita en la norma EN 196-1:2016.

Ejemplo 2

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

- los componentes sólidos se mezclaron durante 10 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- luego se añadió agua y se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- se interrumpió el mezclado durante 45 segundos para recoger el material que pudiera quedar en las paredes del recipiente;
- luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 140 rpm.

Tabla 2. Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 2

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	17,22%
Cemento de sulfoaluminato	4,99%
GGBS	16,63%
Material de relleno calcáreo	19,50%
Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	9,83%
Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	21,85%
Arena silico-calcárea (1,000-1,500 mm)	9,22%
Superplastificante	0,13%
Modificador de la reología 1	0,01%
Modificador de la reología 2	0,06%
Superplastificante/(Modificador de la reología 1+ Modificador de la reología 2)	1,86
Agente reductor de la contracción	0,42%
Agente hidrófobo	0,14%
Agua / aglutinante	0,44
Agua / Mezcla cementosa en polvo total	16,8%
Aglutinante / árido	0,94

El cemento es un cemento del tipo I 52,5 R procedente de la planta de Rezzato. El cemento de sulfoaluminato proviene de la planta de Guardiola. La GGBS incluida en la formulación constituye la adición hidráulica latente y es una escoria granular de alto horno (GGBS: "escoria molida de grano molido") de conformidad con la norma EN 15167-1:2006, que tiene una superficie específica igual a 4.450 cm²/g (determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6: 2010), suministrada por la empresa Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (Escoria granular molida de alto horno).

El material de relleno calcáreo es un material de relleno de alta pureza, comercializado por Omya Spa con el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los áridos silico-calcáreos se añadieron en tres fracciones, una primera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,00 y 0,200 mm, una segunda fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,600 y 1,000 mm y una tercera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 1,000 a 1,500 mm.

El superplastificante 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 polímero sintético de alto peso molecular, más específicamente una poliamida con el nitrógeno amida sustituido con un peso molecular aproximadamente igual a 2×10^6 Da, denominado Starvis 3040F comercializado por BASF.

El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuwendis; se trata de una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales. El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más específicamente un alquilo-silano, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

Estos cinco aditivos se encuentran en forma sólida.

La relación entre el superplastificante y la suma de los dos modificadores de la reología es igual a 1,86.

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,44, el porcentaje referente a la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en polvo es de 16,80%, mientras que la relación de aglutinante/árido es igual a 0,94 (en la que el aglutinante está compuesto por cemento tipo I 52,5 R, cemento de sulfoaluminato y la adición hidráulica latente GGBS).

Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la Tabla 2, se caracterizó mediante un viscosímetro rotacional con velocidad de rotación controlada, modelo Schleibinger Viskomat XL, a una temperatura de 20 °C. La prueba permitió caracterizar el par de torsión del material dentro de un intervalo de velocidad de rotación que oscila desde un valor mínimo de 5 rpm hasta un valor máximo de 60 rpm, mediante un procedimiento por etapas. Cada valor de velocidad se mantuvo durante 1 minuto y la duración total de la prueba fue de 15 minutos. El valor del par de torsión, obtenido a una velocidad de rotación de 5 rpm, resultó ser igual a 1191 N-mm.

Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa se insertó en la tolva de la bomba peristáltica modelo Umiblok Magic Plus P100 (como se muestra en la Figura 6), con la ayuda de una maja de acero para facilitar el flujo de la mezcla cementosa hacia el orificio de alimentación, procediendo luego al bombeo. Esta última operación se realizó configurando el regulador de velocidad de la bomba en el valor de escala mínimo.

La mezcla preparada como se indicó anteriormente se extruyó usando una trayectoria de impresión cónica de triple capa. El modelo se imprimió exitosamente (como se muestra en la Figura 3) en una única sesión de impresión, aplicando los siguientes parámetros de impresión:

- Altura de la capa: 12,0 mm;
- Velocidad de impresión: 36 mm/s;
- Caudal de extrusión: 51 Kg/h;
- Geometría de la boquilla: 15 mm de diámetro.

El valor de resistencia mecánica a la compresión a las 7 horas resultó ser igual a 7,8 MPa, mientras que a las 24 horas fue igual a 17,5 MPa, de acuerdo con la rampa de carga descrita en la norma EN 196-1:2016.

Ejemplo 3

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

- los componentes sólidos se mezclaron durante 10 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- luego se añadió agua y se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- luego se mezclaron adicionalmente todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 240 rpm;
- se interrumpió el mezclado durante 45 segundos para recoger el material que pudiera quedar en las paredes del recipiente;
- luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 140 rpm.

Tabla 3. Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 3.

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	18,13%
GGBS	17,50%

	Material de relleno calcáreo	33,56%
	Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	20,00%
5	Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	10,00%
	Superplastificante	0,15%
	Modificador de la reología 1	0,01%
10	Modificador de la reología 2	0,06%
	Superplastificante/(Modificador de la reología 1+ Modificador de la reología 2)	2,14
	Agente reductor de la contracción	0,44%
15	Agente hidrófobo	0,15%
	Agua / aglutinante	0,51
	Agua / Mezcla cementosa en polvo total	17,85%
20	Aglutinante / árido	1,19

El cemento es un cemento del tipo I 52,5 R procedente 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: "escoria molida de grano molido") de conformidad con la norma EN 15167-1:2006, que tiene una superficie específica igual a 4.450 cm²/g (determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6: 2010), suministrada por la empresa Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (Escoria granular molida de alto horno).

El material de relleno calcáreo es un material de relleno de alta pureza, comercializado por Omya Spa con el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los áridos silico-calcáreos se añadieron en dos fracciones, una primera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,00 y 0,200 mm y una segunda fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,600 y 1,000 mm.

El superplastificante 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 polímero sintético de alto peso molecular, más específicamente una poliamida con el nitrógeno amida sustituido con un peso molecular aproximadamente igual a 2×10^6 Da, denominado Starvis 3040F comercializado por BASF.

El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuwendis: se trata de una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales. El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más específicamente un alquiloxisilano, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

Estos cinco aditivos se encuentran en forma sólida.

La relación entre el superplastificante y la suma de los dos modificadores de la reología es igual a 2,14.

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,51, el porcentaje referente a la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo es 17,85%, mientras que la relación de aglutinante/árido es igual a 1,19 (en la que el aglutinante está compuesto por cemento y la adición hidráulica latente GGBS).

Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la Tabla 3, se caracterizó mediante un viscosímetro rotacional con velocidad de rotación controlada, modelo Schleibinger Viskomat XL, a una temperatura de 20 °C. La prueba permitió caracterizar el par de torsión del material dentro de un intervalo de velocidad de rotación que oscila desde un valor mínimo de 5 rpm hasta un valor máximo de 60 rpm, mediante un procedimiento por etapas. Cada valor de velocidad se mantuvo durante 1 minuto y la duración total de la prueba fue de 15 minutos. El valor del par de torsión, obtenido a una velocidad de rotación de 5 rpm, resultó ser igual a 1410 N-mm.

Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa se insertó en la tolva de la bomba peristáltica modelo Umiblok Magic Plus P100 (como se muestra en la Figura 6), con la ayuda de una maja de acero para facilitar el flujo de la mezcla cementosa hacia el orificio de alimentación, procediendo luego al bombeo. Esta última operación se realizó configurando el regulador de velocidad de la bomba en el valor de escala mínimo.

La mezcla preparada como se indicó anteriormente se extrudió utilizando una trayectoria de impresión en espiral de triple capa, que tiene una geometría que deriva de un octágono. La geometría del modelo 3D en cuestión

deriva de un triángulo con esquinas redondeadas. El modelo se imprimió exitosamente (como se muestra en la Figura 4) en una única sesión de impresión, aplicando los siguientes parámetros de impresión:

- 5 Altura de la capa: 12,0 mm;
- Velocidad de impresión: 36 mm/s;
- Caudal de extrusión: 51 Kg/h;
- Geometría de la boquilla: 15 mm de diámetro.

10 El valor de resistencia mecánica a la compresión a las 24 horas resultó ser igual a 17,5 MPa, de acuerdo con la rampa de carga descrita en la norma EN 196-1:2016.

Ejemplo 4

15 Se preparó una formulación de una mezcla cementosa que tenía la composición que se muestra en la siguiente Tabla 4 usando una mezcladora Hobart, de acuerdo con el procedimiento:

- los componentes sólidos se mezclaron durante 10 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- luego se añadió agua y se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- 20 - luego se mezclaron adicionalmente todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 240 rpm;
- se interrumpió el mezclado durante 45 segundos para recoger el material que pudiera quedar en las paredes del recipiente;
- luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 140 rpm.

25 **Tabla 4.** Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 4

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	17,22%
Cemento de sulfoaluminato	5,00%
GGBS	16,60%
Material de relleno calcáreo	31,90%
35 Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	19,00%
Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	9,50%
Superplastificante	0,15%
40 Modificador de la reología 1	0,01%
Modificador de la reología 2	0,06%
Superplastificante/(Modificador de la reología 1+ Modificador de la reología 2)	2,14
45 Agente reductor de la contracción	0,42%
Agente hidrófobo	0,14%
Agua / aglutinante	0,50
50 Agua / Mezcla cementosa en polvo total	19,00%
Aglutinante / árido	1,36

55 El cemento es un cemento del tipo I 52,5 R procedente de la planta de Rezzato. El cemento de sulfoaluminato proviene de la planta de Guardiaregia. La GGBS incluida en la formulación constituye la adición hidráulica latente y es una escoria granular de alto horno (GGBS: "escoria molida de grano molido") de conformidad con la norma EN 15167-1:2006, que tiene una superficie específica igual a 4.450 cm²/g (determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6: 2010), suministrada por la empresa Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (Escoria granular molida de alto horno).

60 El material de relleno calcáreo es un material de relleno de alta pureza, comercializado por Omya Spa con el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los áridos silico-calcáreos se añadieron en dos fracciones, una primera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,00 y 0,200 mm y una segunda fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,600 y 1,000 mm.

65 El superplastificante 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 polímero sintético de alto peso molecular, más específicamente una poliamida con el nitrógeno amida sustituido con un peso molecular aproximadamente igual a 2×10^6 Da, denominado Starvis 3040F comercializado por BASF.

5 El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuwendis: se trata de una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales. El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más específicamente un alquiloxisilano, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

10 Estos cinco aditivos se encuentran en forma sólida.

La relación entre el superplastificante y la suma de los dos modificadores de la reología es igual a 2,14.

15 La relación de agua/aglutinante es igual a 0,50, el porcentaje referente a la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo es 19,00%, mientras que la relación de aglutinante/árido es igual a 1,36 (en la que el aglutinante consiste en cemento de tipo I 52,5 R, cemento de sulfoaluminato y la adición hidráulica latente GGBS).

20 Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la Tabla 4, se caracterizó mediante un viscosímetro rotacional con velocidad de rotación controlada, modelo Schleibinger Viskomat XL, a una temperatura de 20 °C. La prueba permitió caracterizar el par de torsión del material dentro de un intervalo de velocidad de rotación que oscila desde un valor mínimo de 5 rpm hasta un valor máximo de 60 rpm, mediante un procedimiento por etapas. Cada valor de velocidad se mantuvo durante 1 minuto y la duración total de la prueba fue de 15 minutos. El valor del par de torsión, obtenido a una velocidad de rotación de 5 rpm, resultó ser igual a
25 1250 N·mm.

Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa se insertó en la tolva de la bomba peristáltica modelo Umiblok Magic Plus P100 (como se muestra en la Figura 6), con la ayuda de una maja de acero para facilitar el flujo de la mezcla cementosa hacia el orificio de alimentación, procediendo luego al bombeo. Esta última operación se realizó configurando el regulador de velocidad de la bomba en el valor de escala mínimo.

35 La mezcla preparada como se indicó anteriormente se extruyó usando una trayectoria de impresión recta de doble capa, que tenía una longitud de 20 cm para cada capa. El modelo se imprimió exitosamente (como se muestra en la Figura 5) en una única sesión de impresión, aplicando los siguientes parámetros de impresión:

- Altura de la capa: 12,0 mm;
- Velocidad de impresión: 36 mm/s;
- Caudal de extrusión: 51 Kg/h;
- Geometría de la boquilla: 15 mm de diámetro.

40 El valor de resistencia mecánica a la compresión a las 8 horas resultó ser igual a 7,6 MPa, mientras que a las 24 horas fue igual a 17,9 MPa, de acuerdo con la rampa de carga descrita en la norma EN 196-1:2016.

Ejemplo 5 (comparativo)

45 Se preparó una formulación de una mezcla cementosa que tenía la composición que se muestra en la siguiente Tabla 5 usando una mezcladora Hobart, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- los componentes sólidos se mezclaron durante 10 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- 50 - luego se añadió agua y se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- se interrumpió el mezclado durante 45 segundos para recoger el material que pudiera quedar en las paredes del recipiente;
- 55 - luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 140 rpm.

Tabla 5. Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 5

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	18,13%
GGBS	17,50%
Material de relleno calcáreo	33,40%
Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	20,00%
Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	10,00%

	Superplastificante	0,13%
	Modificador de la reología 2	0,25%
5	Superplastificante/(Modificador de la reología 1+ Modificador de la reología 2)	
	Agente reductor de la contracción	0,44%
	Agente hidrófobo	0,15%
10	Agua / aglutinante	0,52
	Agua / Mezcla cementosa en polvo total	18,5%
	Aglutinante / árido	1,19

15 El cemento es un cemento del tipo I 52,5 R procedente 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: "escoria molida de grano molido") de conformidad con la norma EN 15167-1:2006, que tiene una superficie específica igual a 4.450 cm²/g (determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6: 2010), suministrada por la empresa Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (Escoria granular molida de alto horno).

20 El material de relleno calcáreo es un material de relleno de alta pureza, comercializado por Omya Spa con el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los áridos silico-calcáreos se añadieron en dos fracciones, una primera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,00 y 0,200 mm y una segunda fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,600 y 1,000 mm.

25 El superplastificante está basado en éter policarboxílico, denominado Melflux 2641 F, y comercializado por BASF. El modificador de la reología 2 es un polímero sintético de alto peso molecular, más específicamente una poliamida con el nitrógeno amida sustituido con un peso molecular aproximadamente igual a 2×10^6 Da, denominado Starvis 3040F comercializado por BASF.

30 El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuwendis: se trata de una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales. El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más específicamente un alquiloxilano, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

35 Estos cuatro aditivos se encuentran en forma sólida.

40 La relación entre el superplastificante y la suma de los dos modificadores de la reología no se calculó porque el modificador de la reología 1 no está presente en la fórmula.

45 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 18,50%, mientras que la relación de aglutinante/árido es igual a 1,19 (en la que el aglutinante consiste en cemento y la adición hidráulica latente GGBS). Al final del mezclado, la mezcla cementosa resultó extremadamente fluida, por lo tanto, no caracterizada por un comportamiento reológico apto para ser impresa (la prueba reológica no fue significativa para la caracterización de esta formulación).

50 Con el mismo tamaño máximo del árido (véase ejemplos 3 y 4), la mayor fluidez de la mezcla cementosa del Ejemplo 5 deriva de que sólo está presente el modificador de la reología 2, es decir la poliamida de alto peso molecular (Starvis), sin celulosa. De hecho, es gracias al sistema de modificadores de la reología de acuerdo con la presente invención que la mezcla cementosa tiene las propiedades reológicas necesarias.

Ejemplo 6 (comparativo)

55 Se preparó una formulación de una mezcla cementosa que tenía la composición que se muestra en la siguiente Tabla 6 usando una mezcladora Hobart, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- los componentes sólidos se mezclaron durante 10 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- luego se añadió agua y se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- 60 - se interrumpió el mezclado durante 45 segundos para recoger el material que pudiera quedar en las paredes del recipiente;
- luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 140 rpm.

65

Tabla 6. Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 6

	Componente	Composición (% en peso)
5	Cemento I 52,5 R	18,13%
	GGBS	17,50%
	Material de relleno calcáreo	33,55%
	Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	20,00%
10	Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	10,00%
	Superplastificante	0,13%
	Modificador de la reología 1	0,1%
15	Superplastificante / (Modificador de la reología 1 + Modificador de la reología 2)	
	Agente reductor de la contracción	0,44%
	Agente hidrófobo	0,15%
20	Agua / aglutinante	0,52
	Agua / Mezcla cementosa en polvo total	18,5%
	Aglutinante / árido	1,19

25 El cemento es un cemento del tipo I 52,5 R procedente 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: "escoria molida de grano molido") de conformidad con la norma EN 15167-1:2006, que tiene una superficie específica igual a 4.450 cm²/g (determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6: 2010), suministrada por la empresa Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (Escoria granular molida de alto horno).

30 El material de relleno calcáreo es un material de relleno de alta pureza, comercializado por Omya Spa con el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los áridos silico-calcáreos se añadieron en dos fracciones, una primera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,00 y 0,200 mm y una segunda fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,600 y 1,000 mm.

35 El superplastificante 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.

40 El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuwendis: se trata de una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales. El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más específicamente un alquiloxisilano, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

45 Estos cuatro aditivos se encuentran en forma sólida. La relación entre el superplastificante y la suma de los dos modificadores de la reología no se calculó porque el modificador de la reología 2 no está presente en la fórmula.

50 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 18,50%, mientras que la relación de aglutinante/árido es igual a 1,19 (en la que el aglutinante consiste en cemento y la adición hidráulica latente GGBS). Al final del mezclado, el material resultó rígido y gomoso. Por este motivo no fue posible realizar las pruebas reológicas porque el valor de par de torsión límite del equipo (3000 N·mm) fue superado por el par de torsión inicial del material. Por lo tanto, el material presentó un par de torsión superior con respecto al que caracteriza al material a procesar de acuerdo con la presente invención.

55 Ejemplo 7

Se preparó una formulación de una mezcla cementosa que tenía la composición que se muestra en la siguiente Tabla 7 usando una mezcladora Hobart, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 60 - los componentes sólidos se mezclaron durante 10 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- luego se añadió agua y se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos y 30 segundos a una velocidad de 140 rpm;
- 65 - se interrumpió el mezclado durante 45 segundos para recoger el material que pudiera quedar en las paredes del recipiente;

- luego se mezclaron todos los componentes durante 2 minutos a una velocidad de 140 rpm.

Tabla 7. Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 7

	Componente	Composición (% en peso)
5	Cemento I 52,5 R	17,50%
	GGBS	17,50%
	Material de relleno calcáreo	22,20%
10	Arena silico-calcárea (0,00-0,200 mm)	9,40%
	Arena silico-calcárea (0,600-1,000 mm)	23,00%
	Arena silico-calcárea (1,000-1,500 mm)	9,70%
15	Superplastificante	0,06%
	Modificador de la reología 1	0,01%
	Modificador de la reología 2	0,06%
20	Superplastificante / (Modificador de la reología 1 + Modificador de la reología 2)	0,86
	Agente reductor de la contracción	0,44%
	Agente hidrófobo	0,15%
25	Agua / aglutinante	0,47
	Agua / Mezcla cementosa en polvo total	16,50%
	Aglutinante / árido	0,85

30 El cemento es un cemento del tipo I 52,5 R procedente 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: "escoria molida de grano molido") de conformidad con la norma EN 15167-1:2006, que tiene una superficie específica igual a 4.450 cm²/g (determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6: 2010), suministrada por la empresa Ecocem con el nombre comercial de "Loppa di altoforno granulata macinata" (Escoria granular molida de alto horno).

35 El material de relleno calcáreo es un material de relleno de alta pureza, comercializado por Omya Spa con el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los áridos silico-calcáreos se añadieron en tres fracciones, una primera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,00 y 0,200 mm, una segunda fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 0,600 y 1,000 mm y una tercera fracción con una distribución de tamaño de partícula que oscilaba entre 1,000 a 1,500 mm.

45 El superplastificante 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 polímero sintético de alto peso molecular, más específicamente una poliamida con el nitrógeno amida sustituido con un peso molecular aproximadamente igual a 2×10^6 Da, denominado Starvis 3040F comercializado por BASF.

50 El agente reductor de la contracción (SRA), denominado SRA04, es comercializado por Neuwendis; se trata de una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales. El agente hidrófobo es un aditivo a base de silano, más específicamente un alquilo-silano, denominado SEAL 200, comercializado por Elotex.

55 Estos cinco aditivos se encuentran en forma sólida. La relación entre el superplastificante y la suma de los dos modificadores de la reología es igual a 0,86

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,47, el porcentaje referente a la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en polvo es de 16,50%, mientras que la relación de aglutinante/árido es igual a 0,85 (en la que el aglutinante está compuesto por cemento y la adición hidráulica latente (GGBS)).

60 Al finalizar el mezclado, la mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la Tabla 7, se caracterizó mediante un viscosímetro rotacional con velocidad de rotación controlada, modelo Schleibinger Viskomat XL, a una temperatura de 20 °C. La prueba permitió caracterizar el par de torsión del material dentro de un intervalo de velocidad de rotación que oscila desde un valor mínimo de 5 rpm hasta un valor máximo de 60 rpm, mediante un procedimiento por etapas. Cada valor de velocidad se mantuvo durante 1 minuto y la duración total de la prueba fue de 15 minutos. El valor del par de torsión, obtenido a una velocidad de rotación de 5 rpm, resultó ser igual a

1344 N·mm, resultando así compatible con el intervalo de par de torsión esperado por la presente invención.

Al final del mezclado, la mezcla cementosa se insertó en un tanque cilíndrico de suministro de gas presurizado con la ayuda de una espátula y se dispuso de modo que llenara completamente el recipiente reduciendo al
 5 máximo el aire atrapado en el material. El tanque cilíndrico de suministro de gas presurizado contiene un pistón que empuja el fluido, es decir, la mezcla cementosa; la presión es suministrada por aire presurizado, conectado directamente al tanque y regulado por un medidor de presión. El tanque cilíndrico de suministro de gas
 10 presurizado quedó así preparado para ser conectado a la extrusora montada en la máquina de impresión, utilizando un tubo de plástico flexible. Este tubo conecta el sistema bomba-tanque a la extrusora y se caracteriza por tener una sección circular, con un diámetro interno de 20 mm y una longitud que oscila entre 1,5 y 3 m. La presión del tanque se fijó en 6,0 bares (600 kPa).

La mezcla preparada como se indicó anteriormente se extrudió utilizando una trayectoria de impresión en espiral de triple capa, que tiene una geometría que deriva de un cilindro. El modelo se imprimió exitosamente en una
 15 única sesión de impresión, aplicando los siguientes parámetros de impresión:

Altura de la capa: 8,0 mm;
 Velocidad de impresión: 25 mm/s;
 Geometría de la boquilla: 10 mm de diámetro.

El valor de resistencia mecánica a la compresión a las 24 horas resultó ser igual a 17,0 MPa, de acuerdo con la
 20 rampa de carga descrita en la norma EN 196-1:2016.

BIBLIOGRAFÍA:

25 [1] "Additive manufacturing - Turning manufacturing inside out (Fabricación aditiva: poniendo la fabricación al revés)", Peter Wray, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 93, No. 3, 2014.
 [2] Norma ASTM F2792 - 12a.
 30 [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 procesos 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 megaescala para la
 35 construcción)", 16, 2007, Automation in Construction, páginas 224-231.
 [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 mezcla y propiedades frescas para hormigón de impresión de alto rendimiento)", 45, 2012, Materials and Structures, páginas 1221-1232.
 [6] B. Khoshnevis, D. Hwang, K.T. Yao, Z. Yeh, "Mega-Scale fabrication by contour crafting (Fabricación a
 40 megaescala 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 sobre Automatización y Robótica en la Construcción (ISARC 2004), Jeju, Corea del Sur, 2004.
 [8] B. Khoshnevis, "Automated construction by contour crafting-related robotics and information technologies
 45 (Construcción automatizada mediante robótica y tecnologías de la información relacionadas con la elaboración de contornos)", 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.
 [10] Hüsken G., Brouwers H.J.H, "On the early-age behavior of zero-slump concrete (Sobre el
 50 comportamiento a temprana edad del hormigón de asentamiento cero)", Cement and Concrete Research 42 (2012) 501-510.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla cementosa para una impresora 3D que comprende a) cemento o aglutinante hidráulico, b) adición hidráulica latente, c) material de relleno, d) áridos, e) aditivos, f) agua, estando dicha mezcla **caracterizada por** que:

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

el componente d) está presente en una cantidad que oscila entre el 10% y el 80% en peso, preferentemente entre el 25% y el 50% en peso, con respecto al peso total de la mezcla cementosa, y está compuesto por áridos calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, de conformidad con la norma UNI EN 206: 2014, solos o en una mezcla, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior o igual a 2 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 superplastificantes y al menos dos modificadores de la reología, y posiblemente agentes reductores de la contracción y agentes hidrófobos, estando dicha mezcla cementosa **caracterizada por** un valor de par de torsión que oscila entre 1.000 N·mm y 2.100 N·mm, medido mediante un viscosímetro rotacional, modelo Schleibinger Viskomat XL, con pala fija a una velocidad de rotación de 5 rpm y a una temperatura de 20 °C.

2. Mezcla cementosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación entre el superplastificante y los dos modificadores de la reología, presentes simultáneamente, oscila entre 0,6 y 2,3, preferentemente entre 0,7 y 1,2.

3. La mezcla cementosa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende o está compuesta por:

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

b) del 0,5 al 25% en peso, preferentemente del 0,5 al 20% en peso, de una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica comprendida entre 3.500 cm²/g y 6.500 cm²/g, determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010, preferentemente de 4.000 cm²/g a 5.000 cm²/g;

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

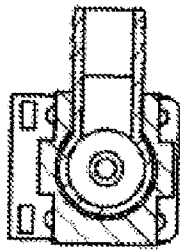
d) del 10% al 80% en peso, preferentemente del 25% al 50% en peso, de áridos calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior o igual a 2 mm, estando compuesto dicho componente d) por una o más fracciones que tienen 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 que es 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 0,05% al 0,8% en peso, de un superplastificante seleccionado entre superplastificantes tales como policarboxilatos de base acrílica, lignosulfonatos, sulfonatos de naftaleno, melamina o compuestos vinílicos, más preferentemente éteres policarboxílicos; del 0,009% al 0,5% en peso, preferentemente del 0,01% al 0,3% en peso, de un agente modificador de la reología que es una poliamida que tiene un MW que oscila de 2×10^6 Da a 2×10^7 Da, preferentemente de 2×10^6 Da a 5×10^6 Da; del 0,005% al 1,0% en peso, preferentemente del 0,008% al 0,50% en peso, de un agente modificador de la reología seleccionado entre celulosa o sus derivados, preferentemente hidroximetilcelulosa; 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 0,0% al 0,5%, preferentemente del 0,05 al 0,30%, más preferentemente del 0,10% al 0,30% de un aditivo hidrófobo seleccionado entre derivados de silicona o silano y/o mezclas de los mismos, preferentemente un alquilo-silano, en la que la relación en peso de aglutinante/árido oscila de 0,4 a 2,0, preferentemente de 0,55 a 1,4, estando compuesto el aglutinante por los componentes a) y b) de la mezcla cementosa, en la que la relación entre el superplastificante y los dos modificadores de la reología, presentes simultáneamente, oscila entre 0,6 y 2,3, preferentemente entre 0,7 y 1,2;

y dicha mezcla tiene un valor de par de torsión que oscila entre 1.000 N·mm y 2.100 N·mm, medido a una velocidad de rotación de 5 rpm y a una temperatura de 20 °C.

4. La mezcla cementosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación en peso de agua/aglutinante oscila entre 0,25 y 0,8, preferentemente entre 0,35 y 0,6, estando compuesto el aglutinante por los componentes a) y b) de la mezcla cementosa.
5. La mezcla cementosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación en peso de agua/mezcla cementosa total en forma de polvo está dentro del intervalo del 15% al 21%, preferentemente del 15,5% al 19,5%.
6. La mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente a) de la mezcla se selecciona entre CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N o cemento de sulfoaluminato o mezclas de los mismos, preferentemente CEM I 52,5 R o cemento de sulfoaluminato, más preferentemente CEM I 52,5 R solo o en una mezcla con cemento de sulfoaluminato.
7. La mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente b) de la mezcla es escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que oscila entre 3.500 cm²/g y 6.500 cm²/g, determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010, preferentemente de 4.000 cm²/g a 5.000 cm²/g.
8. La mezcla cementosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende o está compuesta por:
- a) del 10% al 70% en peso de aglutinante hidráulico o cemento, seleccionado entre CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N o cemento de sulfoaluminato o mezclas de los mismos, preferentemente CEM I 52,5 R o cemento de sulfoaluminato, más preferentemente CEM I 52,5 R solo o en una mezcla con cemento de sulfoaluminato;
 - b) del 0,5% al 20% en peso de escoria granulada de alto horno, con una superficie específica comprendida entre 4.000 cm²/g y 5.000 cm²/g, determinada de conformidad con el procedimiento de Blaine de conformidad con la norma EN 196-6:2010;
 - c) del 15% al 40% en peso de un material de relleno calcáreo que tiene un tamaño de partícula tal que el 90% en peso del material de relleno pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
 - d) del 25% al 50% en peso de áridos calcáreos, silíceos o silico-calcáreos, solos o en una mezcla, que tengan un tamaño de partícula con un diámetro máximo inferior o igual a 2 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 que es tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;
 - e) del 0,05% al 0,8% en peso de un superplastificante a base de éter policarboxílico; del 0,01% al 0,3% en peso de un agente modificador de la reología que es una poliamida con la amida sustituida con nitrógeno y que tiene un MW que oscila entre 2×10^6 Da y 5×10^6 Da; del 0,008% al 0,50% en peso de un agente modificador de la reología que es hidroximetilcelulosa; del 0,3% al 0,6% en peso de un agente reductor de la contracción; del 0,10% 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 trietoxi(octil)silano,
- en la que la relación en peso de aglutinante/árido oscila de 0,55 a 1,4, estando compuesto el aglutinante por los componentes a) y b) de la mezcla cementosa, en la que la relación entre el superplastificante y los dos modificadores de la reología, presentes simultáneamente, oscila entre 0,7 y 1,2; y dicha mezcla tiene un valor de par de torsión que oscila entre 1.000 N·mm y 2.100 N·mm, medido a una velocidad de rotación de 5 rpm y a una temperatura de 20 °C.
9. Uso de una mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, como material de extrusión en una impresora 3D.
10. 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 8;
 - alimentar la mezcla cementosa a un aparato de impresión 3D;
 - extrusión de la mezcla cementosa desde la impresora 3D mediante una extrusora adecuada para extrudir la mezcla;
 - imprimir el modelo 3D mediante la deposición de capas consecutivas de mezcla cementosa.
11. Un producto terminado que tiene una geometría compleja obtenido por medio de impresión 3D con un aparato alimentado con una mezcla cementosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

C-C (1:2)



A-A (1:2)

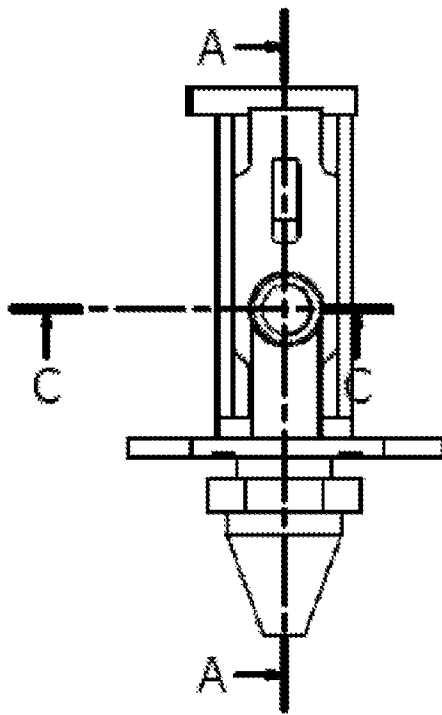
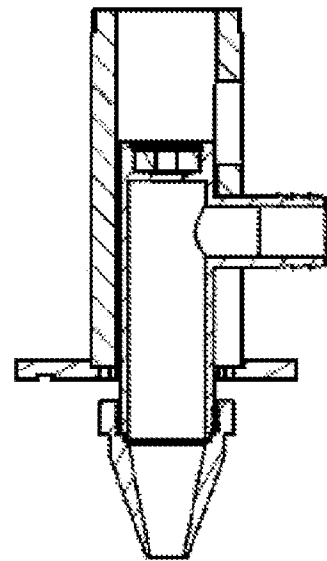


Figura 1

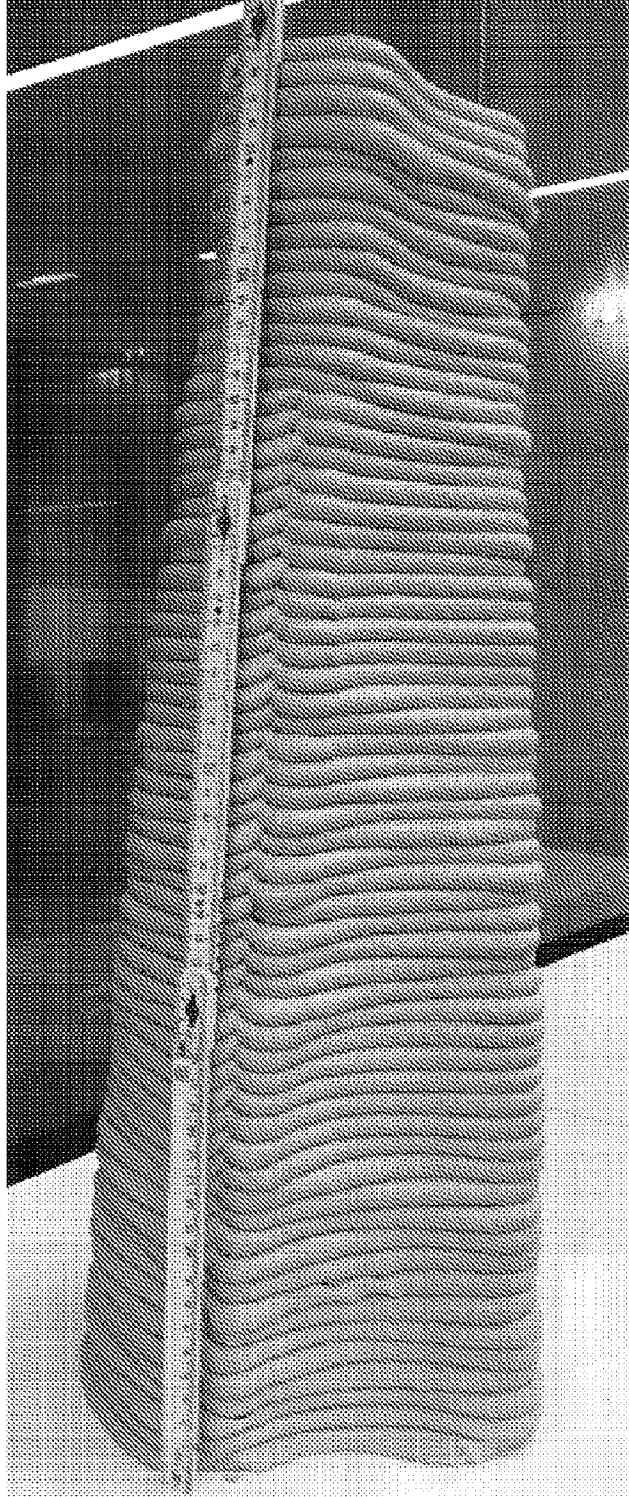


Figura 2

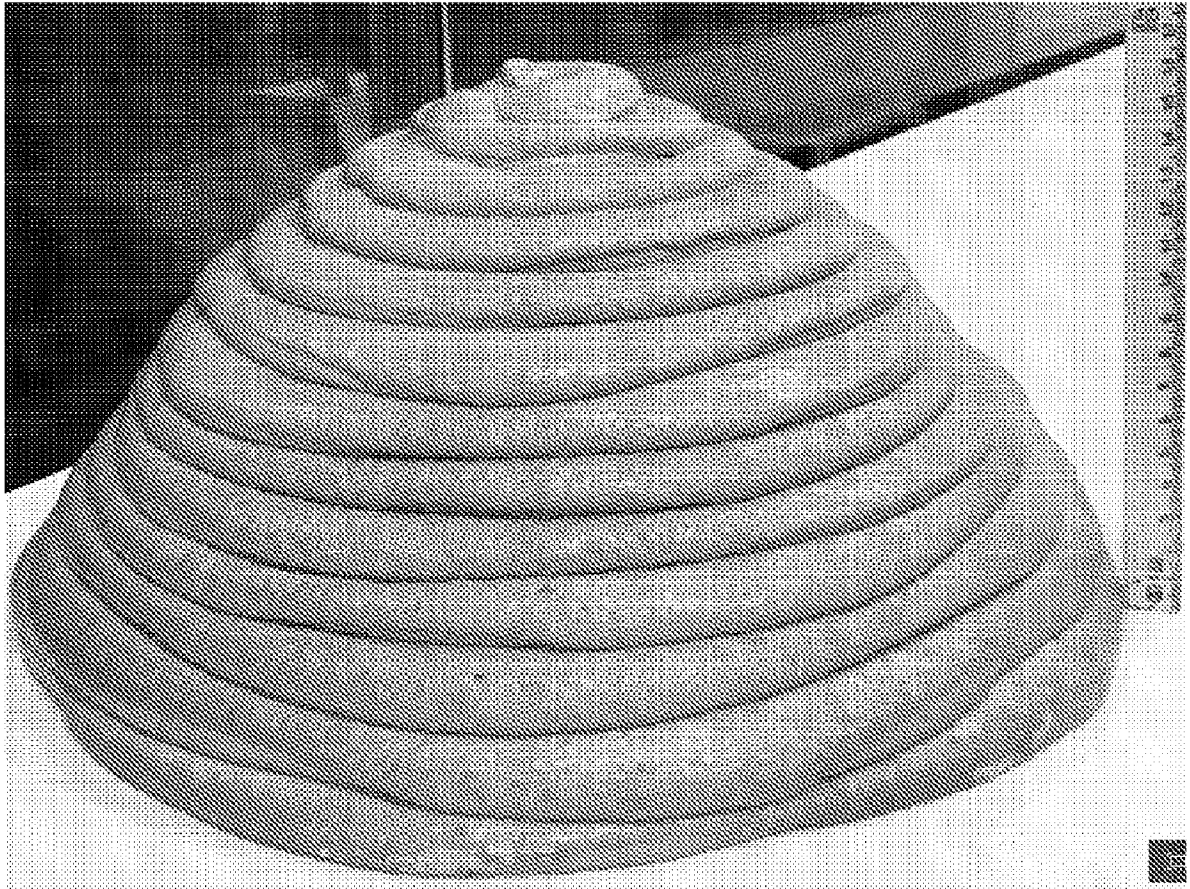


Figura 3

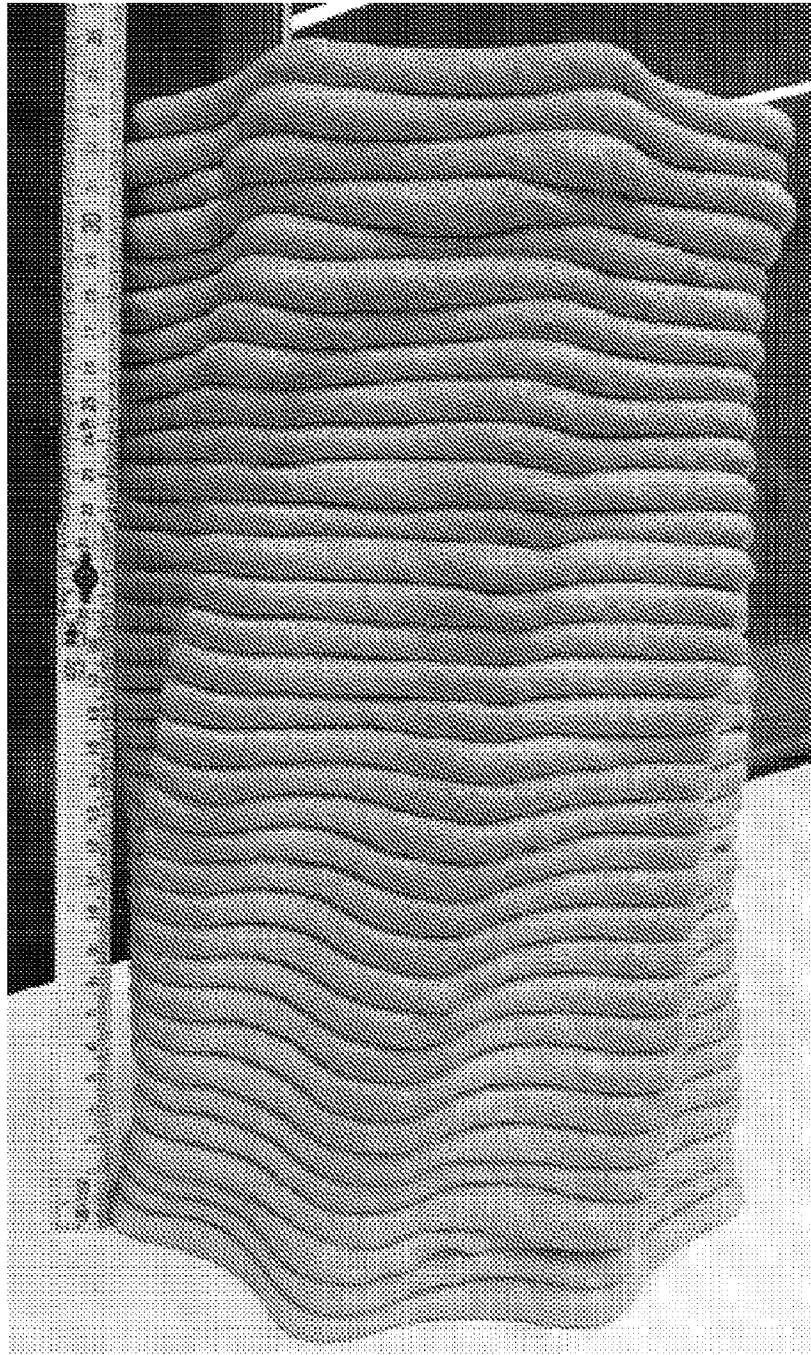


Figura 4



Figura 5

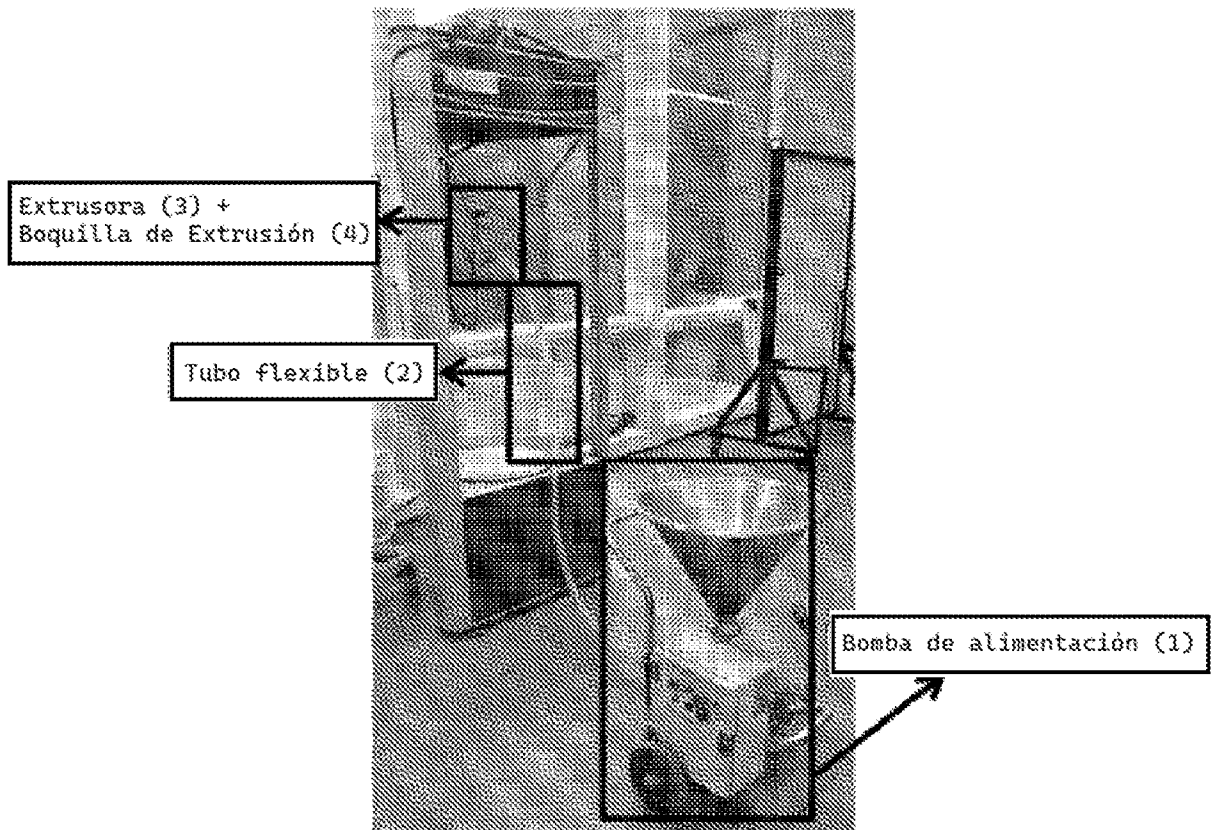


Figura 6