

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 060**

51 Int. Cl.:

**B28B 1/00** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**B33Y 30/00** (2015.01)

**B29C 64/10** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2018 E 18180993 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3421201**

54 Título: **Mezcla cementosa para una impresora 3D y uso de la misma**

30 Prioridad:

**30.06.2017 IT 201700073768**

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

**10.02.2021**

73 Titular/es:

**ITALCEMENTI S.P.A. (100.0%)  
Via Stezzano, 87  
24126 Bergamo, IT**

72 Inventor/es:

**RAMPINELLI, FLAVIO;  
ROSSINO, CHIARA y  
LEZZI, GIANLUCA**

74 Agente/Representante:

**VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester**

ES 2 805 060 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Mezcla cementosa para una impresora 3D y uso de la misma

- 5 La presente invención se refiere a una mezcla cementosa para una impresora 3D y su uso relativo, más específicamente para la producción de productos terminados que tienen una geometría compleja usando un aparato de impresión 3D.
- 10 La presente invención pertenece al campo de las mezclas o composiciones de cemento que se utilizarán, mediante tecnologías de impresión 3D, para la producción de productos tridimensionales, en particular, mediante la impresión 3D por extrusión.
- 15 La mecatrónica ha alcanzado un alto nivel de penetración en varios sectores industriales, en los que la producción robótica se ha convertido en un procedimiento consolidado desde hace varios años. La tecnología aditiva (o Fabricación Aditiva, AM [*Additive Manufacturing*]) se está volviendo cada vez más importante en el campo de la creación rápida de prototipos. Hay ejemplos del uso de esta tecnología para la producción de piezas complejas, especialmente con respecto a los objetos para los cuales no es necesaria la producción en una gran cantidad de copias, no solo por ejemplo para implantes dentales o joyas, sino también para la producción de boquillas de combustible de cromo-cobalto, impresas por General Electric para los nuevos motores a reacción LEAP del grupo Airbus A320 [1].
- 20 Esta tecnología es particularmente ventajosa cuando los productos se pueden obtener directamente del modelo digital, con un uso absolutamente reducido de material de soporte adicional que inevitablemente se desperdiciará una vez que el objeto haya sido terminado.
- 25 Varias técnicas en el campo de las tecnologías aditivas permiten el uso de diferentes materiales, como resinas termoplásticas que pueden fundirse/endurecerse en un intervalo limitado de temperaturas, resinas fotoreticulables que se curan mediante un rayo láser o polvos metálicos que se funden usando un rayo láser y que se endurecen inmediatamente después del paso del láser.
- 30 El Comité Técnico Internacional ASTM F42 sobre Tecnologías Aditivas define la tecnología aditiva como el "procedimiento de unir materiales para crear objetos a partir de datos de modelos 3D, habitualmente capa sobre capa, en oposición a las metodologías de producción sustractiva" (esta definición es el tema de la armonización ISO de la Norma ISO 17296-1) [2].
- 35 Los materiales a base de cemento también han sido introducidos en el sector de la tecnología aditiva. Estos materiales se comportan de manera completamente diferente a los otros materiales indicados anteriormente y usualmente se usan en este tipo de tecnología. Las características requeridas para que una composición de mezcla o cemento se use como material para AM deben tener claramente en cuenta la tipicidad del procedimiento de impresión.
- 40 Las tecnologías aditivas en la industria del cemento se pueden usar en varios campos, incluyendo arquitectura, construcción, arte y diseño. Estas tecnologías han atraído recientemente un creciente interés en la industria de la construcción, principalmente debido a la posibilidad de ofrecer más libertad en el diseño de formas complejas, con posibles ventajas estéticas y funcionales, reduciendo los tiempos y costos de producción [3]. Sin embargo, antes de imprimir cualquier objeto, se debe producir un modelo 3D, utilizando un software apropiado. El modelo 3D se divide en un cierto número de capas que luego corresponden a las diferentes capas de deposición proporcionadas por el procedimiento AM. Estas etapas requieren habilidades específicas, no comunes en la construcción industrial y un error en la implementación del modelo 3D inevitablemente conduce a un error en la producción.
- 45 Entre las técnicas existentes que aplican la tecnología aditiva, la impresión 3D por extrusión parece ser la que tiene el mayor potencial de desarrollo en el campo de la construcción. Esta técnica generalmente proporciona al menos un cabezal de impresión en el que se monta una boquilla, generalmente presurizada. El cabezal de impresión se alimenta con una mezcla cementosa y es accionado por motores en puntos precisos en el espacio, siguiendo un modelo 3D del objeto a imprimir.
- 50 La velocidad a la que se extrude el material a través de la boquilla y la velocidad a 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 se pilota 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 en la superficie del objeto que se está construyendo y la construcción del objeto continúa en forma de una sucesión de capas superpuestas, en dirección vertical, hasta que todo el objeto se haya construido.
- 55 De manera conceptual, todo el procedimiento de impresión se puede dividir en cinco etapas:
- 60
- 65

- Creación del modelo de los objetos CAD en 3D.
  - Seccionar el modelo en capas.
  - Conversión del mapa de cada capa en instrucciones para la máquina.
  - Creación del objeto depositando capas sucesivas de material cementoso.
- 5 - Recuperación del objeto.

El objeto, diseñado como un modelo CAD en 3D, se convierte en un archivo de formato STL y se corta en capas que tienen el espesor deseado. La trayectoria de impresión de cada capa se genera para crear un archivo de impresión G-Code. La preparación del material cementoso implica mezclar y colocar el material en un recipiente adecuado. Una vez que el material fresco se ha colocado en el recipiente, se puede transportar a través de un sistema de bomba-tubo-boquilla para imprimir filamentos cementosos, que pueden construir, capa por capa, el objeto deseado. Este procedimiento tiene la ventaja de permitir la deposición de material solo en los espacios provistos 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 soporte adecuada para crear objetos complejos.

La impresión 3D de materiales cementosos, utilizando 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 para usar materiales cementosos en AM, enfocando la atención en algunos aspectos críticos, como la producción de objetos de gran tamaño, la complejidad de las formulaciones, la necesidad de identificar las propiedades reológicas y mecánicas correctas de los mismos durante la impresión y la maduración, la necesidad de garantizar una adhesión suficiente de las capas intermedias. El resultado de estos estudios condujo a la creación de una impresora 3D para materiales cementosos, que extruye una mezcla de alto rendimiento bajo el control del ordenador. Esta impresora 3D hace posible la producción de objetos como componentes estructurales complejos, paneles de revestimiento curvilíneos y elementos arquitectónicos particulares.

Las principales características para evaluar si un material cementoso es adecuado como material de impresión 3D por extrusión, 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 equilibrio correcto entre la potencia de bombeo, la capacidad de extrusión y la 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 extrudirlo correctamente en el procedimiento de impresión 3D.
- Capacidad de construcción: es decir, la capacidad del material 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.

Se debe encontrar el equilibrio adecuado para obtener la formulación correcta, ya que estas características son antitéticas. Por esta razón, es esencial identificar aditivos adecuados, además de la dispersión correcta de los agregados en la matriz de cemento, con el fin de optimizar la formulación.

Otros ejemplos significativos de extrusión por AM aplicados a la industria del cemento son los siguientes:

- Universidad del Sur de California: quien ha desarrollado una tecnología de fabricación en capas denominada Elaboración de Contornos (*Contour Crafting*, CC), que utiliza el control por ordenador para crear superficies lisas y precisas, tanto planas como de cualquier forma [6]. Aunque la técnica se basa en la extrusión de materiales AM, es un procedimiento híbrido que combina un procedimiento de extrusión para la formación de las superficies del objeto y un procedimiento de llenado (vertido o inyección) para construir el núcleo del objeto, también utilizando materiales industriales estándar [7]. El procedimiento de extrusión solo construye los bordes exteriores (círculos) de cada nivel del objeto. Después de la extrusión completa de cada sección cerrada de una determinada capa, si es necesario, el material de carga se puede verter para llenar el área definida por los bordes extrudidos. La aplicación de CC en la construcción de edificios se realiza mediante una estructura de caballete que lleva la boquilla y la mueve en dos carriles paralelos instalados en el sitio de construcción [8].
- WinSun: es una empresa que utiliza grandes impresoras 3D que extruden una mezcla cementosa de secado rápido y materiales reciclados [9]. La tecnología se basa en la técnica de extrusión por AM y utiliza un diseño CAD como modelo. Un ordenador controla un brazo extrusor mecánico para depositar el material cementoso, que es tratado con endurecedores para que cada capa sea lo suficientemente sólida como para soportar la capa posterior, creando una pared a la vez. Las piezas se unen posteriormente entre sí, directamente en el sitio de construcción;

- Universidad Tecnológica de Eindhoven: este grupo de investigación ha estudiado un nuevo modelo de tecnología de impresión 3D con hormigón, que, de manera similar a otras máquinas (como la impresora Contour Crafting), tiene una apariencia similar a una grúa. Por lo tanto, esta es una máquina no portátil, con un cabezal de impresión giratorio, con mezcla de concreto, una bomba y un volumen de impresión de  $11 \times 5 \times 4 \text{ m}^3$ .

Por lo tanto, con el paso de los años, se han desarrollado formulaciones de cemento específicas para ser impresas por medio de impresoras 3D adecuadas y algunas de ellas también han sido patentadas. Con respecto a las formulaciones a base de cemento, se pueden citar los siguientes documentos de patente: CN104310918, CN201510838044A, WO2017/050421A1, US2014/0252672A1. En lo que respecta a la tecnología de extrusión aplicada a este sector, las patentes/solicitudes de patente más importantes son el resultado de las actividades de los centros de investigación mencionados anteriormente y, a modo de ejemplo, se pueden citar los documentos de patente US7641461B2, US7837378B2, US7878789B2 y US 7753642B2.

Le, T. T. et al. en "Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete" (Diseño de mezclas y propiedades frescas para el hormigón para impresión de alto rendimiento), Materials and Structures, (2012) 45: 1221-1232 (XP35082641) están divulgando un tipo de hormigón para impresión de prototipos [5].

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

- la mezcla cementosa que se imprimirá en 3D por extrusión debe ser extrudible y construible en estado fresco;
- la impresora 3D para mezclas de cemento debe tener características específicas que no se encuentran en las impresoras actualmente en el mercado.

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

- identificación de mezclas cementosas específicas, optimizadas en términos de extrudabilidad simultánea y capacidad de construcción en estado fresco, para reproducir con precisión un modelo 3D;
- rediseñar e imprimir, con un filamento plástico, algunas partes de una impresora 3D para adaptarlo al procesamiento/impresión de las mezclas cementosas deseadas.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención se refiere a una mezcla cementosa para una impresora 3D que comprende a) cemento o aglutinante hidráulico, b) adición hidráulica latente, c) agente de carga, d) agregados, e) aditivos, f) agua, estando dicha mezcla caracterizada porque el componente c), es decir, el agente de carga, seleccionado de agentes de carga calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, preferentemente agentes de carga calcáreos, solos o en una mezcla, tiene un tamaño de partícula tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm; el componente d) está presente en una cantidad que varía de 10% a 80% en peso, preferentemente de 25% a 50% en peso, con respecto al peso total de la mezcla cementosa, y está compuesto de agregados calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo menor que 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula mayor que 0,2 mm y/o una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro menor o igual que 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm; el componente e) comprende aditivos superfluidificantes, modificadores de reología, reductores de contracción y mezclas de los mismos, dicha mezcla cementosa está caracterizada por un valor de viscosidad que varía de 4.000 Pa·s a 35.000 Pa·s, medido a una tasa de corte de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  y a una temperatura de 20 °C.

La viscosidad se mide mediante un procedimiento reológico, con un reómetro modelo Haake Rotovisco RV1 que tiene una tasa de corte controlada y con cilindros coaxiales, usando un cilindro y un álabe (con 4 palas), con un diámetro de 41 y 22 mm respectivamente. Los materiales de la presente invención se caracterizaron usando un procedimiento por etapas variando la tasa de corte de un valor mínimo de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  a un valor máximo de  $10 \text{ s}^{-1}$  y a una temperatura de 20 °C. La duración total de la prueba es de 30 minutos durante los cuales se recopilan los datos puntuales a las tasas deseadas.

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

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

b) de 0,0% a 25% en peso, preferentemente de 0,5% a 20% en peso, de una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que varía de 3.500 cm<sup>2</sup>/g a 6.500 cm<sup>2</sup>/g, preferentemente de 4.000 cm<sup>2</sup>/g a 5.000 cm<sup>2</sup>/g, medida con el procedimiento Blaine de conformidad con EN 196-6:2010;

5 c) de 10% a 50% en peso, preferentemente de 15% a 40% en peso, de un agente de carga, seleccionado de agentes de carga calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, preferentemente solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula que es tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

10 d) de 10% a 80% en peso, preferentemente de 25% a 50% en peso, de agregados calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo menor que 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula mayor que 0,2 mm y/o una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro menor o igual que 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

15 e) de 0,01% a 1,5% en peso, preferentemente de 0,2% a 1,0% en peso, de un aditivo superfluidificante seleccionado de policarboxilatos superfluidificantes basados en acrílico, lignosulfonatos, sulfonatos de naftaleno, melamina o compuestos de vinilo, más preferentemente éteres policarboxílicos; de 0,01% a 5,0% en peso, preferentemente de 0,10% a 0,50% en peso, de un aditivo modificador de reología, preferentemente celulosa, más preferentemente hidroximetilcelulosa; de 0,01% a 2,0% en peso, preferentemente de 0,1% a 1,0% en peso, de almidón modificado; de 0,0% a 1,0% en peso, preferentemente de 0,3% a 0,6% en peso, de un agente reductor de contracción;

25 en la que la relación en peso de aglutinante/agregado varía de 0,5 a 2,0, preferentemente de 0,62 a 1,36, y dicha mezcla tiene un valor de viscosidad que varía de 4.000 Pa·s a 35.000 Pa·s, medido a una tasa de corte de 0,01 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de 20 °C.

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

30 En la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención, la relación en peso de agua/aglutinante varía de 0,25 a 0,8, preferentemente de 0,4 a 0,6.

35 La mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención se caracteriza sorprendentemente por un equilibrio óptimo de las propiedades de interés: de hecho, garantiza al mismo tiempo un buen tiempo de construcción, extrudabilidad y procesabilidad, demostrando así ser particularmente adecuada para la deposición por impresión 3D por extrusión.

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

45 De hecho, debe recordarse que desde un punto de vista reológico, los parámetros relevantes van en direcciones exactamente opuestas: el material fresco debe tener una viscosidad que asegure su extrusión correcta, pero al mismo tiempo que le permita sostenerse durante el procedimiento de impresión, con el fin de garantizar la realización del objeto 3D diseñado.

Por consiguiente, para poder coexistir, la propiedad de extrudabilidad y capacidad de construcción requieren de un compromiso correcto en términos de propiedades reológicas, ya que tienen un efecto opuesto en estos dos parámetros.

50 El concepto de capacidad de construcción no debe confundirse con la resistencia verde, definida como la resistencia del material cementoso no curado para mantener su forma original hasta que el material comience a fraguar y los productos de hidratación proporcionen suficiente resistencia mecánica [10].

55 La mezcla cementosa descrita debe ser capaz, una vez depositada, de mantenerse por sí misma (concepto de capacidad de construcción) durante todo el procedimiento de impresión capa por capa. Como ya ha sido indicado, esta propiedad depende principalmente del comportamiento reológico del material y, al mismo tiempo, de la adhesión entre las capas.

60 La mezcla cementosa para impresión 3D que es aún más preferida de acuerdo con la presente invención consiste en:

a) de 10% a 70% en peso de aglutinante hidráulico o cemento, seleccionado de CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, preferentemente CEM I 52,5 R;

65 b) de 0,5% a 20% en peso de escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que varía de 4.000 cm<sup>2</sup>/g a 5.000 cm<sup>2</sup>/g, medida con el procedimiento Blaine de conformidad con EN 196-6:2010;

c) de 15% a 40% en peso de un agente de carga calcáreo, solo o en mezcla, que tiene un tamaño de partícula que es tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

d) de 25% a 50% en peso de agregados calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, solos o en mezcla, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo menor que 1 mm, estando compuesto dicho componente d) por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula mayor que 0,2 mm y/o una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro menor o igual que 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

e) de 0,2% a 1,0% en peso de un aditivo superfluidificante basado en éter policarboxílico; de 0,10% a 0,50% en peso de un aditivo modificador de reología que es hidroximetilcelulosa; de 0,1% a 1,0% en peso de almidón modificado; de 0,3% a 0,6% en peso de un reductor de contracción;

en la que la relación en peso de aglutinante/agregado varía de 0,62 a 1,36 y dicha mezcla cementosa tiene un valor de viscosidad que varía de 4.000 Pa·s a 35.000 Pa·s, medido a una tasa de corte de 0,01 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de 20 °C.

En la presente descripción, el término "cemento o aglutinante hidráulico" se refiere a un material en forma de polvo que, cuando se mezcla con agua, forma una pasta que se 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 de cemento Portland, cemento de sulfoaluminato y/o cemento aluminoso y/o cemento natural de fraguado rápido. Estos cementos también se pueden usar en una mezcla entre sí. El cemento Portland de acuerdo con la presente invención es el cemento Portland I 42,5 o 52,5 de resistencia, con una 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, incluso más preferido CEM I 52,5 R.

En la presente descripción, el término "adición hidráulica latente" se refiere a una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente escoria granulada de alto horno (GGBS: "escoria granulada molida"), que tiene una superficie específica que varía de 3.500 cm<sup>2</sup>/g a 6.500 cm<sup>2</sup>/g, preferentemente de 4.000 cm<sup>2</sup>/g a 5.000 cm<sup>2</sup>/g, determinada de acuerdo con el procedimiento de Blaine de conformidad con EN 196-6:2010. La adición hidráulica latente se agrega a la formulación para mejorar la procesabilidad del material. Cuando está presente, este tipo de adición forma parte del aglutinante, el aglutinante en la relación de aglutinante/agregado y agua/aglutinante está dado por la suma del cemento o aglutinante hidráulico y la adición hidráulica latente (o GGBS).

En la presente descripción, el término "agente de carga" se define de conformidad con la Norma UNI EN 12620-1: 2008 como agregado, caracterizado por tener un tamaño de partícula que es tal que aproximadamente el 90% del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm. Se puede agregar a los materiales de construcción para conferir varias propiedades. El agente de carga de acuerdo con la presente invención se selecciona de agentes de carga calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, preferentemente calcáreos, solos o en una mezcla.

En la presente descripción, el término "agregado" se refiere a agregados calcáreos, silíceos o silicocalcáreos que son productos conocidos y comúnmente disponibles. Los agregados para su uso en composiciones de cemento se definen en la Norma UNI EN 206: 2014 como un componente mineral granular natural, artificial, recuperado o reciclado adecuado para su uso en hormigón.

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

Los agregados en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención también comprenden una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro que varía de 0,00 mm a 0,20 mm. Este intervalo de tamaño de partícula se puede deducir de la ficha técnica de esta fracción, que se conoce comercialmente como "Impalpable". Por lo tanto, esta fracción tiene un tamaño de partícula con un diámetro menor o igual que 0,2 mm y es 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 varios tipos de aditivos que, en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención, permiten obtener una mezcla cementosa para la impresión 3D optimizada. Dichos aditivos garantizan, de hecho, en combinación con la dispersión y el tamaño específicos de los agregados, un efecto sinérgico de buena velocidad de construcción, extrudabilidad, tiempo de procesabilidad, procesabilidad y desarrollo de las propiedades mecánicas. El superfluidificante es un aditivo que se agrega para mejorar la procesabilidad del producto sin aumentar el contenido de agua. Entre estos, se prefiere un superfluidificante de policarboxilato a base de acrílico, dosificado de acuerdo con la temperatura de la mezcla, la temperatura ambiente y el grado de fluidez requerido en la formulación. Otros posibles superfluidificantes son ligninsulfonatos, naftalenosulfonatos, melaminas o compuestos de vinilo, los más preferidos son los éteres policarboxílicos.

Otro aditivo en la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención es el "agente modificador de reología", es decir, una sustancia que, si está presente en una composición de cemento, es capaz de modificar las propiedades reológicas en estado fresco y la adhesión al sustrato. Este aditivo se agrega a este tipo de formulación para aumentar la viscosidad del producto con el fin de evitar la segregación. Los derivados de celulosa tales como la celulosa, más preferentemente hidroximetil etil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroximetil propil celulosa, carboximetil celulosa son modificadores reológicos preferidos de acuerdo con la presente invención.

La mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención también puede incluir, como aditivos, derivados de almidón usados para influir en la consistencia de los morteros y mejorar la procesabilidad de la formulación. Estos compuestos son almidones químicos modificados con grupos éter que se aplican en la industria de la construcción, en particular en yeso, cemento y enlucidos de cal.

Un aditivo preferido adicional para ser agregado es el agente reductor de 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 artículo manufacturado curado.

Un objeto de la presente invención también se refiere al uso de las mezclas de cemento de acuerdo con la presente invención como material de extrusión en una impresora 3D.

La presente invención divulgó, pero no reivindica, un procedimiento 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 de la impresora 3D mediante una extrusora de un solo tornillo;
- imprimir el modelo 3D mediante la deposición de capas consecutivas de mezcla cementosa;

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

La presente invención divulgó, pero no reivindica, un aparato adecuado para implementar el procedimiento de impresión de un objeto 3D alimentado con la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención, comprendiendo dicho aparato un tanque de suministro cilíndrico de gas a presión, una extrusora de tornillo, un tubo flexible que conecta el tanque a la extrusora y un sistema de bombeo, en el que la extrusora es una extrusora de un solo tornillo, provista de una boquilla circular, la relación entre el diámetro máximo de los agregados de la composición cementosa y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora varía entre 0,02 y 0,8.

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

Más específicamente, en el procedimiento de impresión 3D, la mezcla cementosa se alimenta por medio de un tubo flexible a una extrusora de una impresora 3D que permite crear un producto extrudido colocado en el área de impresión de la misma.

Esta extrusora se caracteriza por un tornillo que tiene una altura que varía de 35 a 140 mm, preferentemente de 40 a 80 mm, un paso que varía de 7 a 30 mm, preferentemente de 8 a 15 mm y un ángulo de hélice que varía de 12° a 43°, preferentemente de 14° a 26°, una boquilla con un diámetro que varía de 2 a 30 mm, preferentemente de 2,5 a 7 mm, y una altura que varía de 5 a 50 mm, preferentemente de 10 a 40 mm. La extrusora mencionada anteriormente permite depositar mezclas cementosas de acuerdo con la presente invención, y específicamente mezclas que comprenden agregados que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo menor que 1 mm y un valor de viscosidad que varía de 4.000 Pa·s a 35.000 Pa·s, medido a una tasa de corte de 0,01 s<sup>-1</sup>.

Además, la relación entre el diámetro máximo de los agregados y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora (debe entenderse como la diferencia entre el diámetro interno de la cámara de extrusión y el diámetro del tornillo (espacio libre de vuelo)) debe variar entre 0,02 y 0,8.

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

5 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un producto terminado con una geometría compleja obtenida por medio de impresión 3D con un aparato alimentado con la mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención.

En las figuras adjuntas:

- 10 - la Figura 1 es una representación esquemática de una extrusora para la extrusión de la mezcla cementosa;  
- la Figura 2 es una representación de la estructura de soporte para la impresión del tornillo extrusor;  
- la Figura 3 es una reproducción fotográfica del tanque presurizado, vacío y lleno de mezcla cementosa de acuerdo con la presente invención;  
15 - la Figura 4 es una reproducción fotográfica del producto terminado con una geometría compleja obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1;  
- la Figura 5 es una reproducción fotográfica de los componentes principales que forman el aparato para efectuar el procedimiento de impresión 3D.

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

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

30 El dispositivo de extrusión se puede montar en cualquier tipo de máquina o robot que pueda recibirlo, para combinar el procedimiento de extrusión con las ventajas específicas relacionadas con la cinemática de la máquina/robot.

Más específicamente:

35 La Figura 5 muestra el tanque de suministro cilíndrico de gas a presión (1) que contiene un pistón que empuja el fluido, es decir, la mezcla cementosa. La presión es suministrada por aire presurizado, directamente conectado al tanque y regulado por un manómetro.

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

La extrusora de un solo tornillo (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.

45 Todas las partes de la extrusora están hechas de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y se imprimen, a su vez, por medio de una impresora 3D capaz de procesar materiales poliméricos. La única excepción a las partes plásticas de la extrusora es el eje metálico.

50 El tornillo ha sido impreso con un orificio en el que se ha pegado el eje y se monta un cojinete en el tornillo para limitar la fricción. El tornillo se imprime en posición vertical para garantizar la adherencia a la superficie del área de impresión durante el procedimiento. Se proporcionan estructuras de soporte (en forma de triángulo) (que se muestran en la Figura 2) para que el tornillo que tiene la geometría deseada se pueda imprimir correctamente. Las velocidades de rotación soportadas por el tornillo varían de 90 a 180 revoluciones/min.

55 El diámetro de la boquilla es igual a 4,8 mm y la boquilla está diseñada como una pieza en forma de cono para reducir la fricción de la mezcla cementosa.

60 Los parámetros de impresión se pueden controlar con varios tipos de software. Este software permite que el objeto diseñado se divida en secciones dictadas por la resolución de impresión que se va a obtener. En particular, el objeto a imprimir se diseña creando un modelo digital 3D usando una aplicación CAD, y luego se divide en capas por medio del software mencionado anteriormente, proporcionando así a la máquina instrucciones y estableciendo la trayectoria (capa por capa) que la boquilla debe seguir para construir el objeto. El software para dividir el objeto en capas ha sido creado, en general, para manejar materiales tales como el plástico o el metal y, por lo tanto, no permite el control directo de algunos parámetros importantes, como la velocidad del tornillo.

65

Para poder controlar la velocidad del tornillo (y, por lo tanto, el caudal del material extrudido), se sigue un enfoque similar al modelo de control de extrusión de material plástico. La primera etapa es calcular el caudal necesario para imprimir el objeto. Es el producto de la altura de la capa extrudida, el diámetro de la boquilla y la velocidad del cabezal de impresión. Por consiguiente, una vez que se conoce el valor del caudal, se puede calcular la tasa de rotación del tornillo, utilizando las siguientes ecuaciones de un modelo de extrusora de un solo tornillo:

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

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

El tornillo es accionado por el mismo motor que empuja la rosca polimérica hacia la extrusora para obtener materiales poliméricos. La rotación del motor debe garantizar una tasa de alimentación suficiente del polímero a la extrusora y, por lo tanto, su velocidad depende del diámetro de la rosca. Al suministrar al software el valor correcto de este diámetro, es posible definir la velocidad del motor de la extrusora de tornillo.

En el caso de las mezclas cementosas objeto de la presente invención, es necesario imponer al software un valor mucho mayor del diámetro de rosca que el de una rosca plástica, con el fin de utilizar correctamente la boquilla con el diámetro deseado y obtener el caudal correcto necesario para la impresión de este tipo de material. Este recurso es necesario para imponer la velocidad de rotación correcta (rpm) en el tornillo de la extrusora. El diámetro de rosca también puede ser modificado para aumentar el caudal y, por lo tanto, la velocidad de impresión.

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

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la presente invención)

Se preparó una formulación de mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la siguiente Tabla 1, usando un mezclador Hobart, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- los componentes sólidos se mezclaron durante 1 minuto a una velocidad de 140 revoluciones/min;
- luego se añadió agua durante 1 minuto a una velocidad de 140 revoluciones/min;
- todos los componentes se mezclaron luego durante 2 minutos a una velocidad de 285 revoluciones/min y posteriormente durante 1 minuto a una velocidad de 322 revoluciones/min;
- el proceso de mezcla se interrumpió durante 45 segundos para recoger cualquier posible material restante en las paredes del recipiente;
- todos los componentes se mezclaron luego durante 1 minuto a una velocidad de 322 revoluciones/min y posteriormente durante 1 minuto a una velocidad de 240 revoluciones/min.

**Tabla 1.** Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 1

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	40,0%
Agente de carga calcáreo	20,0%
Arena silicocalcárea (0,00-0,200 mm)	27,8%
Arena silicocalcárea (0,200-0,350 mm)	11,0%
Agente superfluidificante	0,6%
Modificador de reología 1	0,3%
Modificador de reología 2	0,3%
Agua/aglutinante	0,56
Aglutinante/agregado	1,03

El cemento es un cemento del tipo I 52,5 R de la planta de Rezzato. El agente de carga calcáreo es un agente de carga de alta pureza, que tiene un tamaño de partícula tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm, comercializado por Omya Spa bajo el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los agregados silicocalcáreos se agregaron en dos fracciones, una primera fracción con una distribución del tamaño de partícula que varía de 0,00 a 0,200 mm, con un tamaño de partícula tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm, y una segunda fracción con una distribución del tamaño de partícula que varía de 0,200 a 0,35 mm.

El superfluidificante está basado en éter policarboxílico, llamado Melflux 1641 F, y comercializado por BASF. El modificador de reología 1 es una hidroximetilcelulosa llamada "Tylose MH 60004 P6" comercializada por ShinEtsu. El modificador de reología 2 es un almidón modificado con grupos éter, comercializado bajo el nombre de Aqualon ST2000 por Ashland. Estos tres aditivos están todos en forma sólida.

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,56, mientras que la relación de aglutinante/agregado es igual a 1,03.

Al final del proceso de mezcla, la mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la Tabla 1 se caracterizó por medio de un reómetro Haake RotoVisco RV1, con cilindros coaxiales. La prueba permitió que la viscosidad del material se caracterizara dentro de un intervalo de tasa de corte de 0,01 a 10 s<sup>-1</sup>, usando un procedimiento por etapas. Cada etapa se mantuvo durante 30 segundos y la duración total de la prueba fue de 8 minutos. La viscosidad de la mezcla cementosa medida a un valor de esfuerzo cortante de 0,01 s<sup>-1</sup> es igual a 20.000 Pa·s.

Al final del proceso de mezcla, el mortero se insertó en el tanque de suministro cilíndrico de gas a presión (como se muestra en la Figura 3) con la ayuda de una espátula y se dispuso para llenar completamente el recipiente, reduciendo el aire atrapado en el material tanto como sea posible. El tanque de suministro cilíndrico de gas a presión fue preparado para ser conectado a la extrusora montada en la máquina de impresión, utilizando el tubo descrito anteriormente. La presión del tanque se ajustó a un valor de 4,0 bares.

La mezcla preparada como se describió anteriormente se extruyó usando una trayectoria de impresión en espiral de una sola capa. El modelo 3D a imprimir era un elemento cilíndrico caracterizado por un diámetro interno de 20 cm y una altura de 20 cm. El modelo se imprimió con éxito (como se puede apreciar en la Figura 4) en una sola sesión de impresión, aplicando los siguientes parámetros de impresión:

- Presión en el tanque de suministro cilíndrico de gas a presión: 4,0 bares
- Diámetro de rosca impuesto: 1,68 mm
- Altura de la capa: 3,2 mm
- Velocidad de impresión: 10 mm/s
- Velocidad de rotación del tornillo: 180 revoluciones/min
- Espacio libre de vuelo: 0,5
- Relación entre el diámetro máximo del agregado y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora: 0,7.

Ejemplo 2

Se preparó una formulación de mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la siguiente Tabla 2, usando un mezclador Hobart, de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

**Tabla 2.** Formulación extrudida de acuerdo con el Ejemplo 2

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	17,5%
GGBS	17,5%
Agente de carga calcáreo	33,9%
Arena silicocalcárea (0,00-0,200 mm)	30,0%
Agente superfluidificante	0,6%
Modificador de reología 1	0,3%
Modificador de reología 2	0,2%
Agua/aglutinante	0,59
Aglutinante/agregado	1,17

El cemento es del tipo I 52,5 R procedente de la planta de Rezzato. El GGBS incluido en la formulación forma la adición hidráulica latente y es una escoria granulada de alto horno (GGBS: "escoria granulada molida"), que tiene una superficie específica igual a 4.000 cm<sup>2</sup>/g (de conformidad con la Norma EN 196-6:2010), suministrado por la empresa ILVA. El agente de carga calcáreo es un agente de carga de alta pureza, que tiene un tamaño de partícula tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm, comercializado por Omya Spa bajo el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. El agregado silicocalcáreo es una fracción con una distribución del tamaño de partícula que varía de 0,00 a 0,200 mm, con un tamaño de partícula tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm.

El superfluidificante se basa en éter policarboxílico, llamado Melflux 1641 F, y comercializado por BASF. El modificador de reología 1 es una hidroximetilcelulosa llamada "Tylose MH 60004 P6" comercializada por ShinEtsu. El modificador de reología 2 es un almidón modificado con grupos éter, comercializado bajo el nombre de Aqualon ST2000 por Ashland. Estos tres aditivos están todos en forma sólida.

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,59, mientras que la relación de aglutinante/agregado es igual a 1,17.

Al final de la mezcla, la mezcla cementosa que tenía la composición indicada en la Tabla 2 se caracterizó por medio de un reómetro Haake RotoVisco RV1, usando el procedimiento ya descrito en el Ejemplo 1. La viscosidad de la mezcla cementosa medida a un valor de esfuerzo cortante de 0,01 s<sup>-1</sup> es igual a 11.620 Pa·s.

Al final del proceso de mezcla, el mortero se insertó en el tanque de suministro cilíndrico de gas a presión que estaba conectado a la extrusora montada en la impresora, como se describe en el Ejemplo 1. La presión del tanque se ajustó a un valor de 4,0 bares.

La mezcla preparada, como se describió anteriormente, se extruyó usando una trayectoria de impresión en espiral de una sola capa. El modelo 3D a imprimir era un elemento cilíndrico caracterizado por un diámetro interno de 20 cm y una altura de 20 cm. El modelo se imprimió aplicando los mismos parámetros de impresión indicados para el Ejemplo 1, en el que, sin embargo, el valor de la relación entre el diámetro máximo del agregado y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora es igual a 0,4.

El modelo se imprimió correctamente hasta una altura de 15 cm.

Incluso si el objeto específico proporcionado por el modelo 3D no se imprimió completamente con la formulación indicada en la Tabla 2, la mezcla cementosa de la Tabla 2 es en cualquier caso adecuada para imprimir con este dispositivo de extrusión en múltiples sesiones de impresión, en lugar de en una sola sesión, ya que se caracteriza intrínsecamente por un compromiso óptimo entre las propiedades reológicas y la capacidad de construcción.

#### Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

Se preparó una formulación que contiene la composición indicada en la Tabla 3, usando un mezclador Hobart, de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

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

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	15,0%
GGBS	15,0%
Agente de carga calcáreo	35,2%
Arena silicocalcárea (0,00-0,200 mm)	23,5%
Arena silicocalcárea (0,600-1,00 mm)	10%
Agente superfluidificante	0,5%
Modificador de reología 1	0,25%
Modificador de reología 2	0,2%
Agente reductor de contracción	0,35%
Agua/aglutinante	0,57
Aglutinante/agregado	0,85

El cemento es del tipo I 52,5 R procedente de la planta de Rezzato. El GGBS incluido en la formulación forma la adición hidráulica latente y es una escoria granulada de alto horno (GGBS), que tiene una superficie específica igual a 4.000 cm<sup>2</sup>/g (de conformidad con la Norma EN 196-6:2010), suministrada por la empresa ILVA. El agente de carga calcáreo es un agente de carga de alta pureza, que tiene un tamaño de partícula tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm, comercializado por Omya Spa bajo el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. Los agregados silicocalcáreos se agregaron en dos fracciones, una primera fracción con una distribución de tamaño de partícula que varía de 0,00 a 0,200 mm, con un tamaño de partícula tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm, y una segunda fracción con una distribución de tamaño de partícula que varía de 0,600 a 1,00 mm, extremos incluidos.

El superfluidificante se basa en éter policarboxílico, llamado Melflux 1641 F, y comercializado por BASF. El modificador de reología 1 es una hidroximetilcelulosa llamada "Tylose MH 60004 P6" comercializada por ShinEtsu. El modificador de reología 2 es un almidón modificado con grupos éter, comercializado bajo el nombre de Aqualon ST2000 por Ashland. Neuvendis comercializa el agente reductor de contracción (SRA), llamado SRA04; esta es una mezcla de glicoles y tensioactivos especiales. Los cuatro aditivos están todos en forma sólida.

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,57, mientras que la relación de aglutinante/agregado es igual a 0,85.

Al final de la mezcla, la formulación indicada en la Tabla 3 se caracterizó por medio de un reómetro Haake RotoVisco RV1, usando el procedimiento ya descrito en el Ejemplo 1.

El valor de viscosidad medido a un valor de esfuerzo cortante de 0,01 s<sup>-1</sup> es igual a 21.000 Pa·s.

Al final de la mezcla, el mortero, caracterizado por un valor de la relación entre el diámetro máximo del agregado y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora igual a 2, se insertó en el tanque de suministro cilíndrico de gas a presión que se conectó a la extrusora montada en la impresora, como se describe en el Ejemplo 1. La presión del tanque se ajustó a un valor de 4,0 bares.

La mezcla preparada como se describió anteriormente no fue procesable.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Se preparó una formulación que contiene la composición indicada en la Tabla 4, usando un mezclador Hobart, de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

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

Componente	Composición (% en peso)
Cemento I 52,5 R	43,0%
Agente de carga calcáreo	11,0%
Arena silicocalcárea (0,20-0,350 mm)	45,1%
Agente superfluidificante	0,3%
Modificador de reología 1	0,3%
Modificador de reología 2	0,3%
Agua/aglutinante	0,58
Aglutinante/agregado	0,95

El cemento es del tipo I 52,5 R procedente de la planta de Rezzato. El agente de carga calcáreo es un agente de carga de alta pureza, que tiene un tamaño de partícula tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm, comercializado por Omya Spa bajo el nombre comercial de Omyacarb 2-AV. El agregado silicocalcáreo es una fracción con una distribución del tamaño de partícula que varía de 0,200 a 0,350 mm.

El superfluidificante se basa en éter policarboxílico, llamado Melflux 1641 F, y comercializado por BASF. El modificador de reología 1 es una hidroximetilcelulosa llamada "Tylose MH 60004 P6" comercializada por ShinEtsu. El modificador de reología 2 es un almidón modificado con grupos éter, comercializado bajo el nombre de Aqualon ST2000 por Ashland. Estos tres aditivos están todos en forma sólida.

La relación de agua/aglutinante es igual a 0,58, mientras que la relación de aglutinante/agregado es igual a 0,95.

Al final de la mezcla, la formulación indicada en la Tabla 4 se caracterizó por medio de un reómetro Haake RotoVisco RV1, usando el procedimiento ya descrito en el Ejemplo 1.

El valor de viscosidad medido a un valor de esfuerzo cortante de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  es igual a  $813 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

Al final del proceso de mezcla, el mortero, caracterizado por un valor de la relación entre el diámetro máximo del agregado y la distancia entre el tornillo y la pared interna de la extrusora igual a 0,7, se insertó en el tanque de suministro cilíndrico de gas a presión que se conectó a la extrusora montada en la impresora, como se describe en el Ejemplo 1. La presión del tanque se ajustó a un valor de 2,0 bares.

El mortero se procesó en una sesión de impresión 3D, pero no fue posible obtener el número esperado de capas.

Los ejemplos anteriores muestran que tanto el valor de viscosidad como el diámetro máximo de los agregados son esenciales para la mezcla cementosa para la impresión 3D de acuerdo con la presente invención.

El Ejemplo 1, de hecho, en el que la viscosidad y el diámetro máximo de los agregados caen dentro de los intervalos proporcionados por la presente invención, permite obtener una mezcla cementosa para impresión 3D, que es extrudible y con una capacidad de construcción óptima. Por lo tanto, esta mezcla permite imprimir el producto deseado en una sola sesión de impresión.

La mezcla cementosa del Ejemplo 2 tiene una viscosidad menor que la mezcla cementosa del Ejemplo 1, incluida, sin embargo, dentro del intervalo proporcionado por la presente invención, como también el diámetro máximo de los agregados. Sin embargo, la mezcla cementosa para la impresión 3D que se obtiene es extrudible y tiene una capacidad de construcción que aún permite imprimir el producto deseado, pero con múltiples sesiones de impresión.

Aunque la mezcla cementosa del Ejemplo comparativo 3 tiene un valor de viscosidad incluido dentro del intervalo proporcionado por la presente invención, tiene un diámetro máximo de los agregados fuera del límite de intervalo máximo proporcionado por la presente invención. Por esta razón, la mezcla no es procesable. Aunque la mezcla cementosa del Ejemplo comparativo 4 tiene un agregado que tiene un diámetro máximo incluido dentro del intervalo proporcionado por la presente invención, se caracteriza por un valor de viscosidad fuera del límite de viscosidad mínimo proporcionado por la presente invención. Por consiguiente, no puede mantener el número de capas proporcionadas por el modelo.

## Bibliografía

- [1] "Additive manufacturing - Turning manufacturing inside out" (Fabricación aditiva: Poniendo la fabricación al revés), Peter Wray, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 93, N.º 3, 2014.
- [2] Norma ASTM F2792 - 12a.
- [3] S. Lim, R.A. Buswell, T.T. Le, S. Austin, A.G. Gibb, T. Thorpe, "Development in construction-scale additive manufacturing process" (Desarrollo en el procedimiento de fabricación aditiva a escala de construcción), 2012, Automation Construction, 21:262268.
- [4] R.A. Buswell, R.C. Soar, A.G.F. Gibb, A. Thorpe, "Freeform construction: mega-scale rapid manufacturing for construction" (Construcción de forma libre: Fabricación rápida a mega-escala para la construcción), 16, 2007, Automation in Construction, 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 mezclas y propiedades frescas para el hormigón para 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 mega-escala mediante la elaboración de contornos), Industrial and Systems Engineering international journal, Vol. 1, N.º 3, 301-320, 2006.
- [7] D. Hwang, B. Khoshnevis, "Concrete wall fabrication by contour crafting" (Fabricación de muros de hormigón mediante la elaboración de contornos), actas del 21.º 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" (Construcción automatizada mediante robótica relacionada con la elaboración de contornos y tecnologías de la información), Automation in Construction, Vol. 13, N.º 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, N.º 4, 33-34, 2015.
- [10] Hüsken G., Brouwers H.J.H, "On the early-age behavior of zero-slump concrete" (Sobre el comportamiento de la edad temprana del hormigón con 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) agente de carga, d) agregados, e) aditivos, f) agua, estando dicha mezcla **caracterizada porque:**

el componente c), es decir, el agente de carga, seleccionado de agentes de carga calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, preferentemente agentes de carga calcáreos, solos o en una mezcla, tiene un tamaño de partícula que es tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

el componente d) está presente en una cantidad que varía de 10% a 80% en peso, preferentemente de 25% a 50% en peso, con respecto al peso total de la mezcla cementosa, y está compuesto de agregados calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo menor que 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula mayor que 0,2 mm y/o una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro menor o igual que 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

el componente e) comprende aditivos superfluidificantes, agentes modificadores de reología, agentes reductores de contracción y mezclas de los mismos,

estando dicha mezcla cementosa además **caracterizada por** un valor de viscosidad que varía de 4.000 Pa·s a 35.000 Pa·s, medido a una tasa de corte de 0,01 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de 20 °C.

2. La mezcla cementosa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

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

b) de 0,0% a 25% en peso, preferentemente de 0,5% a 20% en peso, de una adición hidráulica natural o artificial, preferentemente escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que varía de 3.500 cm<sup>2</sup>/g a 6.500 cm<sup>2</sup>/g, preferentemente de 4.000 cm<sup>2</sup>/g a 5.000 cm<sup>2</sup>/g, medida con el procedimiento Blaine de conformidad con EN 196-6:2010;

c) de 10% a 50% en peso, preferentemente de 15% a 40% en peso, de un agente de carga, seleccionado de agentes de carga calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partículas que es tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

d) de 10% a 80% en peso, preferentemente de 25% a 50% en peso, de agregados calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, solos o mezclados entre sí, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo menor que 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula mayor que 0,2 mm y/o una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro menor o igual que 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

e) de 0,01% a 1,5% en peso, preferentemente de 0,2% a 1,0% en peso, de un aditivo superfluidificante seleccionado de policarboxilatos superfluidificantes basados en acrílico, lignosulfonatos, sulfonatos de naftaleno, melamina o compuestos de vinilo, más preferentemente éteres policarboxílicos; de 0,01% a 5,0% en peso, preferentemente de 0,10% a 0,50% en peso, de un aditivo modificador de reología, preferentemente celulosa, más preferentemente hidroximetilcelulosa; de 0,01% a 2,0% en peso, preferentemente de 0,1% a 1,0% en peso, de almidón modificado; de 0,0% a 1,0% en peso, preferentemente de 0,3% a 0,6% en peso, de un agente reductor de contracción;

en la que la relación en peso de aglutinante/agregado varía de 0,5 a 2,0, preferentemente de 0,62 a 1,36 y dicha mezcla tiene un valor de viscosidad que varía de 4.000 Pa·s a 35.000 Pa·s, medida a una tasa de corte de 0,01 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de 20 °C.

3. La mezcla cementosa de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación en peso de agua/aglutinante varía de 0,25 a 0,8, preferentemente de 0,4 a 0,6.

4. La mezcla cementosa de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que consiste en:

a) de 10% a 70% en peso de aglutinante hidráulico o cemento, seleccionado de CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, preferentemente CEM I 52,5 R;

b) de 0,5% a 20% en peso de escoria granulada de alto horno, que tiene una superficie específica que varía de 4.000 cm<sup>2</sup>/g a 5.000 cm<sup>2</sup>/g, medida con el procedimiento Blaine de conformidad con EN 196-6:2010;

c) de 15% a 40% en peso de un agente de carga calcáreo, solo o en mezcla, que tiene un tamaño de partículas que es tal que el 90% en peso del agente de carga pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

d) de 25% a 50% en peso de agregados calcáreos, silíceos o silicocalcáreos, solos o en mezcla, que tienen un tamaño de partícula con un diámetro máximo menor que 1 mm, estando dicho componente d) compuesto por una o más fracciones que tienen un tamaño de partícula mayor que 0,2 mm y/o una fracción que tiene un tamaño de partícula con un diámetro menor o igual que 0,2 mm y tal que menos del 2% en peso pasa a través de un tamiz de 0,063 mm;

e) de 0,2% a 1,0% en peso de un aditivo superfluidificante basado en éter policarboxílico; de 0,10% a 0,50% en peso de un aditivo modificador de reología que es hidroximetilcelulosa; de 0,1% a 1,0% en peso de almidón modificado; de 0,3% a 0,6% en peso de un agente reductor de contracción; en la que la relación en peso de aglutinante/agregado varía de 0,62 a 1,36 y dicha mezcla cementosa tiene un valor de viscosidad que varía de 4.000 Pa·s a 35.000 Pa·s, medido a una tasa de corte de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  y a una temperatura de 20 °C.

5. La mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente a) de la mezcla se selecciona de CEM I 52,5 R o CEM I 52,5 N, preferentemente CEM I 52,5 R.
6. La mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente b) de la mezcla es una escoria granulada de alto horno que tiene una superficie específica que varía de 3.500 cm<sup>2</sup>/g a 6.500 cm<sup>2</sup>/g, preferentemente de 4.000 cm<sup>2</sup>/g a 5.000 cm<sup>2</sup>/g, medida con el procedimiento Blaine de conformidad con EN 196-6:2010.
7. Uso de una mezcla cementosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, como material de extrusión en una impresora 3D.
8. Un producto terminado que tiene una geometría compleja obtenida mediante impresión 3D con un aparato alimentado con una mezcla cementosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

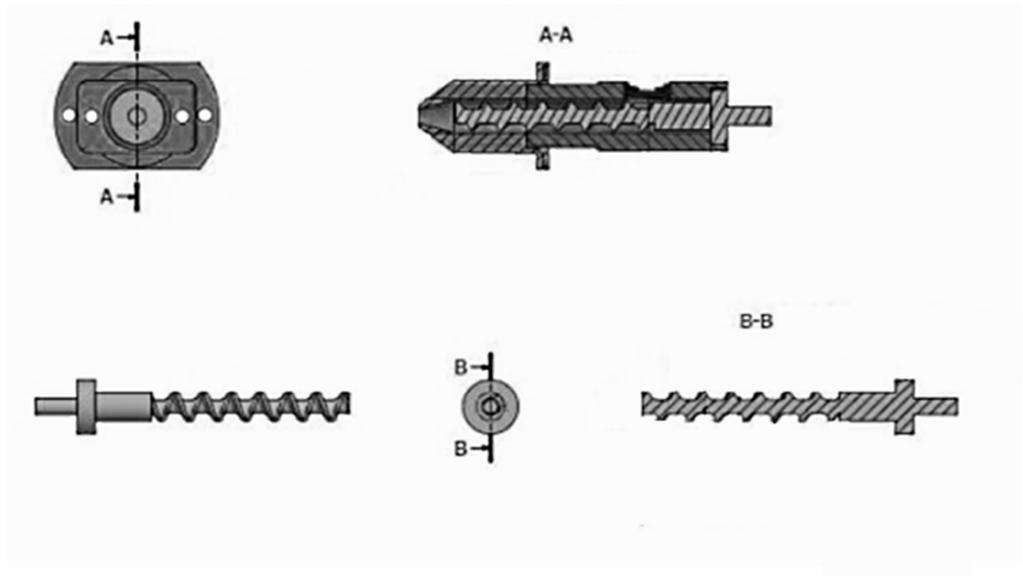


FIG. 1

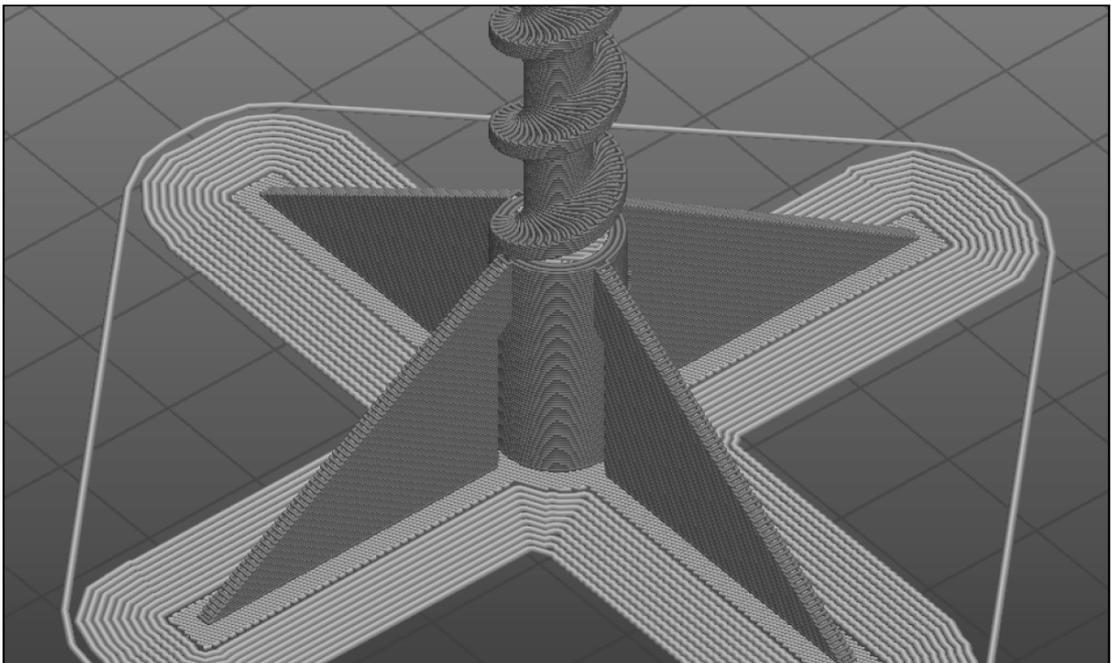


FIG. 2



FIG. 3



FIG. 4

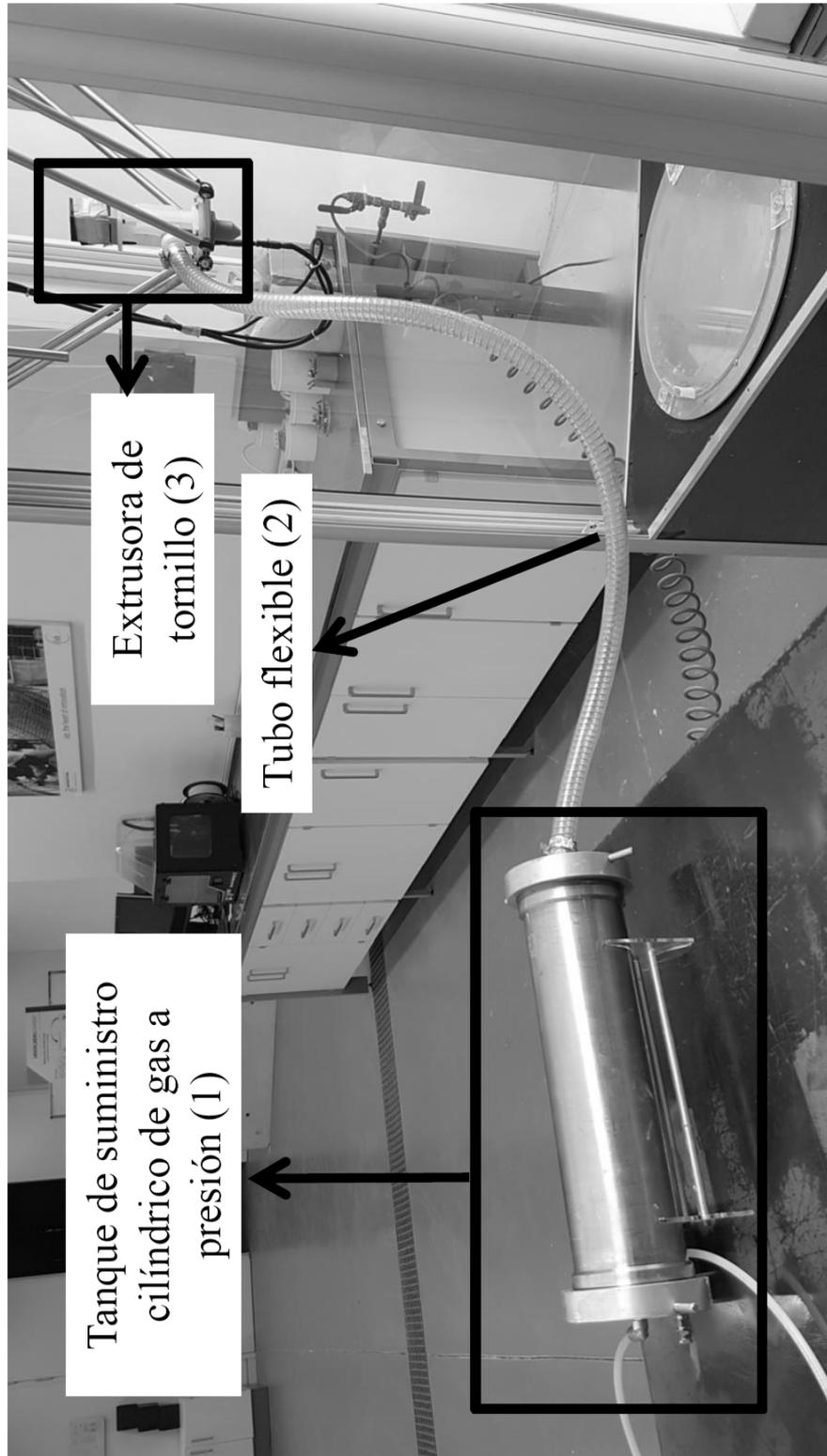


FIG. 5