

## COMPOSICIÓN AGLUTINANTE MINERAL PARA IMPRESIÓN 3D

### Campo Técnico

La invención se refiere a una composición aglutinante mineral, a su uso para la impresión 3D de molduras, y también a un proceso para la producción de molduras a partir de la composición aglutinante mediante impresión 3D.

### Técnica anterior

10 El hormigón estructural generalmente se funde en encofrados para darle forma y se deja endurecer en ellos. La fabricación del encofrado conlleva costos de materiales y requiere tiempo; el modelado está sujeto a restricciones y el encofrado a menudo se trata con aceites para encofrado que contaminan el medio ambiente. El hormigón normalmente requiere varias horas para lograr la resistencia suficiente para permitir la remoción del encofrado.

15 Por lo tanto, se está incrementando la importancia de la construcción con hormigón mediante impresión 3D, sin encofrado.

La expresión "impresión 3D", o "proceso de fabricación generativa", "fabricación generativa" o "construcción de forma libre" se utiliza en la presente para los procesos en los que un objeto tridimensional o una moldura se produce mediante deposición tridimensional controlada, aplicación y/o solidificación del material. La deposición, aplicación y/o solidificación del material en particular tiene lugar aquí con referencia a un modelo de datos del objeto requerido, y en particular capa por capa. Normalmente, el material se aplica mediante una impresora 3D. El proceso de fabricación generativa produce cada objeto a partir de una pluralidad de capas. Un objeto se fabrica utilizando un material sin forma que, en particular, se somete a procesos químicos y/o físicos (por ejemplo, fusión, polimerización, sinterización, endurecimiento).

La impresión 3D de composiciones aglutinantes cementosas, en particular de mortero u hormigón, representa un desafío particular.

Normalmente, se prepara una composición aglutinante cementosa acuosa para este propósito y se transporta a un cabezal de impresión móvil de una impresora 3D. El cabezal de impresión controlado por computadora, móvil en al menos una dirección en el espacio, deposita el material en una cantidad prevista y a una velocidad prevista, típicamente en capas, hasta que se ha completado el moldeado deseado.

Se imponen requisitos estrictos sobre las propiedades reológicas y sobre el desarrollo de la resistencia de la composición aglutinante cementosa. Para lograr una velocidad de fabricación económica, la impresión 3D requiere una buena capacidad de transporte de la composición aglutinante acuosa al cabezal de impresión. Debido a que no se utiliza encofrado, el material debe tener la resistencia suficiente para retener la forma dada después de la aplicación desde el cabezal de impresión. Además, el material debe desarrollar rápidamente resistencia para que, antes de la aplicación de las siguientes capas que se encuentran horizontalmente sobre las capas inferiores de soporte, estas últimas tengan suficiente resistencia para evitar la deformación por el peso de las capas que se encuentran encima de las mismas. El rápido desarrollo de la resistencia es especialmente importante para las molduras destinadas a alcanzar una altura de 0,5 m, 1 m, 2 m, o más.

Para asegurar una buena unión de las capas individuales, es además ventajoso que la capa superior respectiva no se haya endurecido todavía por completo cuando se aplica la siguiente capa que se encuentra encima.

El cemento adquiere su resistencia mediante la reacción con el agua en un proceso químico conocido como hidratación del cemento. Esta reacción también se denomina fraguado del cemento. El período entre la mezcla del cemento con agua y el logro de una resistencia suficiente para la estabilidad dimensional y la capacidad de carga es típicamente del orden de una pluralidad de horas.

Ya se han utilizado para la impresión 3D mezclas en forma de hormigón o de mortero que contienen muy poca agua y que, por lo tanto, son muy rígidas. Dichas mezclas solo pueden transportarse a distancias muy cortas y con el uso de una alta presión de bombeo, y el moldeado resultante a menudo presenta defectos, por ejemplo, inclusiones de aire, y/o no es ópticamente homogéneo y/o tiene mala adherencia entre las capas individuales aplicadas.

El documento EP 3 421 201 describe una mezcla cementosa para impresión 3D. La mezcla comprende un aglutinante hidráulico, aditivos latentes hidráulicos, cargas, agregados, otros aditivos y agua. El tamaño de partícula de los agregados debe ser inferior a 1 mm y la viscosidad de la mezcla entre 4000 y 35 000 Pa·s. El tiempo de mezcla del mortero es muy largo, la velocidad de impresión es baja y la altura de impresión es pequeña.

El documento WO 2019030255 describe un proceso para impresión 3D en el que una composición aglutinante mineral acuosa se transporta mediante una bomba a un mezclador continuo y se mezcla en el mezclador continuo con un acelerador de fraguado acuoso. La composición aglutinante, ahora

acelerada, se aplica capa a capa mediante un cabezal de impresión. La mezcla del acelerador en la composición aglutinante mediante un mezclador continuo, preferiblemente montado en el cabezal de impresión, implica un paso adicional y aumenta enormemente los costos de instalación de la impresora.

- 5 Los procesos utilizados hasta ahora no resuelven satisfactoriamente el problema. La velocidad de fabricación es baja y/o la altura de impresión es pequeña o los costos son elevados. La moldura a menudo tiene defectos ópticos y/o la resistencia es insuficiente.

10 Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones cementosas para impresión 3D que superen en la mayor medida posible las desventajas mencionadas anteriormente.

### **Descripción detallada de la invención**

15 Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición aglutinante mineral mejorada para impresión 3D. La composición está destinada en particular a permitir una aplicación eficaz, fácil, económica y confiable a la máxima velocidad, con la mayor calidad posible de las capas aplicadas en relación con el desarrollo de la resistencia y la uniformidad óptica.

Sorprendentemente, este objetivo se logra mediante una composición como se describe en la Reivindicación 1.

20

La composición aglutinante mineral seca es fácil de manipular. Solo requiere mezclarse con agua, y se puede aplicar sin dificultad mediante una impresora 3D.

La composición aglutinante mineral seca ya comprende un acelerador; no es necesario añadir acelerador en el cabezal de impresión o poco antes.

- 25 La composición aglutinante mineral seca se puede mezclar rápidamente con agua para obtener una composición aglutinante acuosa homogénea. Por lo tanto, es posible una mezcla continua; esto es ventajoso para la homogeneidad de la mezcla y para una alta calidad de impresión.

Las capas aplicadas tienen una alta estabilidad y rápidamente alcanzan una resistencia suficiente para evitar la deformación cuando soportan otras capas aplicadas sobre ellas. Esto permite una impresión 30 rápida, también en dirección vertical.

El uso de un acelerador a base de sulfato de aluminio logra un rápido desarrollo de la resistencia de la mezcla aglutinante después de mezclarla con agua.

Los aceleradores a base de sulfato de aluminio se utilizan normalmente para hormigón proyectado. Para ello, se añade una solución o suspensión acuosa de acelerador directamente en la boquilla de

pulverización a una mezcla de hormigón no acelerado. El hormigón acelerado se rocía sobre una pared y se endurece inmediatamente.

Sorprendentemente, es posible utilizar un acelerador a base de sulfato de aluminio en la composición aglutinante de la invención sin provocar la aparición inmediata de endurecimiento de la mezcla después de mezclar con agua. La composición aglutinante acuosa conserva buenas propiedades de uso durante un período suficiente para permitir una aplicación sin problemas de la misma por medio de una impresora 3D, y también suficiente para permitir el desarrollo de una buena unión a una capa nueva aplicada posteriormente sobre ella.

- 10 Sorprendentemente, el comportamiento de fraguado de la composición de la composición aglutinante mineral acelerada por sulfato de aluminio se puede controlar de manera selectiva usando al menos un éter de policarboxilato con un contenido apropiado de grupos ácido carboxílico. Por lo tanto, es posible, simplemente variando la cantidad de éter de policarboxilato, ajustar el comportamiento de fraguado de la composición aglutinante según lo requieran las condiciones predominantes, por ejemplo, temperatura ambiente, velocidad de impresión vertical deseada y altura de impresión deseada.

- 15 La cantidad de éter de policarboxilato en la composición aglutinante para la impresión de una moldura con una gran dimensión horizontal y, por lo tanto, una velocidad de construcción vertical relativamente pequeña, puede por lo tanto, a modo de ejemplo, diferir de la de una moldura con una dimensión horizontal relativamente pequeña y una velocidad de construcción vertical relativamente alta con el fin de garantizar un desarrollo optimizado de la resistencia para ambas aplicaciones.

- 20 Esto es muy ventajoso porque la variación de un solo componente permite proporcionar una composición aglutinante adaptada a los parámetros de producción predominantes.

- Sorprendentemente, con la composición aglutinante mineral de la invención es posible obtener una alta velocidad de impresión, alturas de impresión superiores a un metro y también molduras sin fisuras homogéneas y estéticamente agradables.

- Otros aspectos de la invención se proporcionan en otras reivindicaciones independientes. Las modalidades particularmente preferidas de la invención se proporcionan en las reivindicaciones dependientes.

## **Métodos para la implementación de la invención.**

La invención proporciona una composición aglutinante mineral seca que comprende cemento y cargas minerales para la producción de molduras mediante impresión 3D, caracterizada porque la composición aglutinante comprende además al menos un acelerador a base de sulfato de aluminio y comprende al menos un superplastificante a base de un éter de policarboxilato y comprende al menos un auxiliar de reología, donde el éter de policarboxilato tiene, en el supuesto de que todos los grupos ácido carboxílico están presentes como ácido libre, por gramo de éter de policarboxilato seco, al menos 1 mmol, en particular al menos 1,2 mmol, específicamente al menos 1,8 mmol, de grupos ácido carboxílico.

La expresión "impresión 3D" o "construcción de forma libre" en la presente significa un proceso de conformación sin encofrado. Este proceso utiliza la aplicación capa a capa de un material deformable en una pluralidad de capas o de partes relativamente pequeñas una encima de la otra y opcionalmente también una junto a la otra, y así produce artículos tridimensionales. El procedimiento de construcción aquí está controlado por computadora de acuerdo con cantidades y formas previstas. El endurecimiento del material, que es deformable durante la aplicación, da una moldura sólida. La aplicación de las capas en la impresión 3D normalmente no se logra mediante la pulverización del material.

La expresión "aglutinante mineral" en la presente en particular significa un aglutinante que reacciona en una reacción de hidratación en presencia de agua para formar hidratos sólidos o fases de hidratos.

La expresión "composición aglutinante mineral" en la presente significa correspondientemente una composición que comprende al menos un aglutinante mineral. La composición en particular comprende el aglutinante, cargas y opcionalmente uno o más aditivos.

La expresión "composición aglutinante mineral seca" en la presente significa una composición aglutinante mineral fluida con un contenido de humedad inferior a 0,5 % en peso.

La expresión "composición aglutinante mineral acuosa" en la presente significa una composición aglutinante mineral que se ha mezclado con agua y está en particular en forma fluida.

La expresión "éter de policarboxilato" en la presente significa un polímero en forma de peine que comprende una estructura principal hecha de hidrocarburos con grupos de ácido carboxílico, o sales de los mismos, unidos al mismo y con cadenas laterales de polialquilenglicol (= cadenas laterales de poliéter) también covalentemente unidas a la estructura principal. En particular, las cadenas laterales

están unidas aquí por medio de grupos éster, grupos éter, grupos imida y/o grupos amida a la estructura principal de policarboxilato.

La cantidad de grupos de ácido carboxílico en el policarboxilato de éter se expresa en milimoles de grupos de ácido carboxílico en un gramo de policarboxilato de éter (mmol/g). Cualquier sal que pueda estar presente de los ácidos carboxílicos aquí se cuenta con los grupos de ácido carboxílico, y el peso usado del éter de policarboxilato es el peso en forma no neutralizada.

Los ésteres carboxílicos no se cuentan aquí con los grupos de ácido carboxílico, incluso si están presentes en forma latente, es decir, incluso si pueden hidrolizarse en un medio alcalino, p. ej. a pH = 12.

- 10 La cantidad de grupos ácido carboxílico en el éter de policarboxilato puede determinarse, a modo de ejemplo, mediante titulación. Los métodos para la titulación de grupos ácido carboxílico en un polímero son conocidos per se por el experto en la técnica.

15 También se puede calcular, a modo de ejemplo, la cantidad de grupos ácido carboxílico en el éter de policarboxilato.

En la medida en que se utilicen éteres de policarboxilato producidos por una reacción análoga a un polímero de un policarboxilato, el cálculo se realiza de acuerdo con la siguiente fórmula (I):

$$CS = \frac{\frac{M_n(BB)}{M(\text{monómero})} - \frac{\frac{M_n(BB)}{M(\text{monómero})}}{1 + \frac{\frac{m(BB)}{M(\text{monómero})} - \sum_{a=1}^{\infty} n_a(SK)}{\sum_{a=1}^n n_a(SK)}}}{M_n(\text{polímero})} * 1000$$

(I)

20 donde

CS = la cantidad de grupos ácido carboxílico en un gramo del éter de policarboxilato en mmol/g,

$M_n(BB)$  = masa molar media de la estructura principal de policarboxilato en g/mol,

$M(\text{monómero})$  = masa molar media de los monómeros de la estructura principal de policarboxilato en g/mol,

25  $m(BB)$  = peso de entrada de la estructura principal de policarboxilato en g en la producción del éter de policarboxilato,

$n_a(SK)$  = cantidad molar de la a. cadena lateral en mol en la producción del éter de policarboxilato (corresponde al cociente calculado a partir del peso de entrada de la a. cadena lateral en la producción del éter de policarboxilato y la masa molar media de dicha cadena lateral),

30  $M_n(\text{polímero})$  = masa molar media del éter de policarboxilato en g/mol.

La masa molar media del éter de policarboxilato utilizado se determina aquí en particular mediante GPC contra PEG como estándar.

A continuación se presenta un ejemplo de cálculo:

Se produce un éter de policarboxilato por transesterificación de un ácido polimetacrílico de masa molar media 7000 g/mol con un polietilenglicol terminado en metoxi de masa molar media 1000 g/mol. El peso de entrada del ácido poliacrílico es de 100 g, el peso de entrada del polietilenglicol terminado en metoxi es de 150 g. Los resultados son:

$$M_n(BB) = 7000 \text{ g/mol}$$

$$M (\text{monómero}) = 84 \text{ g/mol}$$

$$m (BB) = 100 \text{ gramos}$$

$$10 \quad n_a(SK) = 150/1000 \text{ g/mol} = 0,15 \text{ g/mol}$$

La masa molar media del polímero resultante se determina como 17 500 g/mol mediante análisis GPC.

De esto se deduce que:  $M_n(\text{polímero}) = 17\,500 \text{ g/mol}$

CS se puede calcular a partir de lo anterior de la siguiente manera:

$$CS = \frac{83,3 - \frac{83,3}{1 + \frac{1,19 - 0,15}{0,15}}}{17500} * 1000 = 4,16$$

- 15 En la medida en que se utilicen éteres de policarboxilato producidos por polimerización por radicales libres a partir de monómeros alquilenicamente insaturados, el cálculo se realiza de acuerdo con la siguiente fórmula (II):

$$CS = \frac{n_s}{\sum_{a=1}^{\infty} m(\text{monómero}_a)} * 1000$$

20 (II)

donde

CS = la cantidad de grupos ácido carboxílico en un gramo del éter de policarboxilato en mmol/g,

$n_s$  = cantidad molar de los grupos ácido carboxílico en mol que están presentes en los monómeros utilizados para la producción del éter de policarboxilato,

- 25  $m (\text{monómero}_a) =$  peso de entrada del a. monómero en g en la producción del éter de policarboxilato.

A continuación se presenta un ejemplo de cálculo:

Se produce un éter de policarboxilato mediante polimerización por radicales libres de una mezcla de 100 g de ácido acrílico y 200 g de un éter alílico etoxilado con una masa molar media de 2500 g/mol. Los resultados son:

$$n_s = 100/72 \text{ g/mol} = 1,39 \text{ g/mol},$$

$$m (\text{monómero}_a) = 100 + 200 \text{ g} = 300 \text{ g}.$$

CS se puede calcular de la siguiente manera a partir de lo anterior:  $1,39/300 * 1000 \text{ mmol/g} = 4,63 \text{ mmol/g}$ .

La expresión "auxiliar de reología" en la presente significa una sustancia que puede alterar las propiedades reológicas de la composición aglutinante mineral acuosa; en particular, la sustancia aumenta la viscosidad, aumenta el límite elástico y/o aumenta la tixotropía.

La expresión "estabilidad dimensional" en la presente significa una propiedad de un material donde, siempre que ninguna fuerza exterior que no sea la gravedad actúe sobre el material moldeado, las dimensiones individuales del material cambian como máximo un 10 % después de la conformación.

La expresión "resistencia al pandeo" en la presente significa la resistencia que tiene un material endurecible después de la aplicación antes del endurecimiento.

El cemento utilizado puede comprender cualquier tipo de cemento disponible o una mezcla de dos o más tipos de cemento, por ejemplo, los siguientes cementos clasificados según DIN EN 197-1: cemento Portland (CEM I), cemento compuesto Portland (CEM II), cemento de escoria de alto horno (CEM III), cemento puzolánico (CEM IV) y cemento compuesto (CEM V). Los cementos producidos de acuerdo con una norma alternativa, por ejemplo la norma ASTM, son, por supuesto, igualmente adecuados.

Se da preferencia al cemento Portland CEM I o CEM II según DIN EN 197-1. Se da especial preferencia al cemento Portland CEM I 42.5 o CEM I 52.5. Estos cementos proporcionan buena resistencia y buenas propiedades de uso.

Para la producción de molduras blancas o de color, conviene utilizar un cemento blanco: CEM I o CEM II.

La composición aglutinante mineral seca también comprende ventajosamente al menos un aglutinante latente hidráulico o puzolánico, en particular metacaolín y/o humo de sílice ( $\text{SiO}_2$  amorfo). La cantidad presente del aglutinante latente hidráulico o puzolánico es preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, en particular de 0,5 a 5 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca. Estas adiciones pueden mejorar las propiedades de uso de la composición aglutinante acuosa y aumentar la resistencia de la composición aglutinante endurecida.

La composición mineral seca comprende cargas minerales.

Las cargas son materiales particulados sólidos químicamente inertes y se suministran en diversas formas y tamaños, y en forma de diversos materiales, que van desde partículas de arena muy finas hasta fragmentos de roca grandes y gruesos. Todos las cargas que se utilizan habitualmente para hormigón y mortero son, en principio, adecuadas. Ejemplos de cargas particularmente adecuadas son roca granulada, grava, arena, en particular arena de cuarzo, arena de piedra caliza y arena de escoria, roca triturada, tejas calcinadas o cargas de baja densidad como arcilla expandida, vidrio expandido, vidrio espumado, piedra pómez, perlita y vermiculita. Otras cargas ventajosas son cargas finas o muy finas, por ejemplo piedra caliza molida o dolomita, óxido de aluminio, sílice de humo ( $\text{SiO}_2$  amorfo), cuarzo en polvo, o escoria de acero molido, sin o solo con reactividad hidráulica débilmente latente.

10 Las cargas preferidas se seleccionan del grupo que consiste en arena de cuarzo, cuarzo en polvo, arena de piedra caliza, piedra caliza molida y escoria de acero molida. La carga comprende preferiblemente al menos una carga cristalina finamente molida, en particular piedra caliza. Esta carga puede promover el desarrollo temprano de la resistencia de la composición aglutinante después de mezclarla con agua.

15 El tamaño de partícula de las cargas depende de la aplicación y está en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 32 mm y más. Es preferible que se mezclen diferentes tamaños de partículas para optimizar las propiedades de la composición aglutinante. También es posible mezclar cargas de diferentes materiales. El tamaño de las partículas se puede determinar mediante análisis de tamices.

Los tamaños de partícula de las cargas son preferiblemente como máximo 8 mm, más preferiblemente como máximo 5 mm, aún más preferiblemente como máximo 3,5 mm, lo más preferiblemente como máximo 2,2 mm, en particular como máximo 1,2 mm o como máximo 1,0 mm.

El tamaño de partícula se determina en particular a través del espesor de capa planificado de las capas aplicadas durante la impresión 3D: es aconsejable que el tamaño de partícula máximo de carga sea igual al espesor de capa planificado durante la aplicación.

25 Es preferible que la composición aglutinante comprenda del 20 al 40 % en peso, en particular del 22 al 36 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca, de cargas finas con un tamaño de partícula inferior a 0,125 mm.

Las cargas adecuadas con un tamaño de partícula pequeño son en particular arenas finas de cuarzo, cuarzo en polvo, carbonato de calcio molido o escoria de acero molido.

30 La composición aglutinante comprende preferiblemente de 1 a 10 % en peso, más preferiblemente de 2 a 5 % en peso, de carbonato cálcico molido con un tamaño de partícula inferior a 0,01 mm. El carbonato cálcico muy fino mejora las propiedades de uso de la composición aglutinante después de mezclar con agua y puede aumentar el desarrollo de resistencia de la composición aglutinante.

Las aplicaciones específicas también pueden usar cargas con tamaños de partículas de hasta 32 mm, más preferiblemente hasta 20 mm, lo más preferiblemente hasta 16 mm.

Los tamaños de partículas se pueden determinar mediante análisis de tamices de acuerdo con las  
5 normas ASTM C136 y también ASTM C117.

La cantidad presente de las cargas minerales es preferiblemente de 45 a 85 % en peso, en particular de 50 a 80 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

10 La composición aglutinante mineral seca comprende un acelerador a base de sulfato de aluminio. El acelerador provoca un rápido desarrollo de la resistencia de la composición aglutinante después de mezclarlo con agua.  
El acelerador comprende ventajosamente al menos 30 % en peso, preferiblemente al menos 35 % en peso, más preferiblemente al menos 40 % en peso, de sulfato de aluminio, calculado como sulfato de  
15 aluminio hidratado  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ .

Ventajosamente, el acelerador también puede comprender, junto con el sulfato de aluminio, otros componentes tales como aminoalcoholes, nitratos de metales alcalinos y nitratos de metales alcalinotérreos, nitritos de metales alcalinos y nitritos de metales alcalinotérreos, tiocianatos de metales  
20 alcalinos y tiocianatos de metales alcalinotérreos, haluros de metales alcalinos y haluros de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos, glicerol, derivados de glicerol, otras sales de aluminio, hidróxidos de aluminio, hidróxidos de metales alcalinotérreos e hidróxidos de metales alcalinotérreos, silicatos de metales alcalinos y silicatos de metales alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinos y óxidos de metales alcalinotérreos, o formiatos de metales alcalinos y formiatos de metales alcalinotérreos, o  
25 mezclas de los mismos.

En una composición aglutinante especialmente preferida, el acelerador consiste en al menos 90 % en peso, en particular al menos 95 % en peso, de sulfato de aluminio hidratado, o es sulfato de aluminio hidratado.

30 La composición aglutinante está preferiblemente libre de aminoalcoholes. Los aminoalcoholes tienen un olor fuerte y desagradable y pueden ser peligrosos para la salud y pueden conducir a un endurecimiento descontrolado de la composición aglutinante después de mezclarlo con agua.

La cantidad presente del acelerador a base de sulfato de aluminio es preferiblemente de 0,1 a 2 % en peso, más preferiblemente de 0,3 a 1,5 % en peso, en particular de 0,4 a 1,0 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

- 5 La adición de estas cantidades de acelerador, en particular en combinación con un éter de policarboxilato, conduce a un rápido desarrollo de la resistencia de la composición aglutinante después de la mezcla con agua, sin menoscabo de las propiedades de uso para el proceso de impresión.

- 10 La composición aglutinante mineral seca comprende al menos un superplastificante a base de éter de policarboxilato. El al menos un éter de policarboxilato comprende grupos de ácido carboxílico en forma de grupos de ácido carboxílico libres, es decir, no neutralizados y/o en forma de sus sales de metales alcalinos y/o sus sales de metales alcalinotérreos.

Se da preferencia a un éter de policarboxilato que no tiene otros grupos aniónicos junto con los grupos de ácido carboxílico.

- 15 Se da preferencia además a un éter de policarboxilato cuyas cadenas laterales consisten en al menos 80 mol %, preferiblemente al menos 90 mol %, específicamente preferiblemente 100 mol %, de unidades de etilenglicol.

La masa molar media  $M_w$  de las cadenas laterales está preferiblemente en el intervalo de 500 a 10 000 g/mol, preferiblemente 800 a 8000 g/mol, específicamente preferiblemente 1000 a 5000 g/mol.

- 20 También es posible que estén presentes cadenas laterales con diferentes pesos moleculares en el éter de policarboxilato.

Se da preferencia a un éter de policarboxilato compuesto por unidades de ácido metacrílico y/o unidades de ácido acrílico y unidades de monómero que tienen cadenas de polialquilenglicol.

Es preferible que la masa molar media  $M_w$  del al menos un éter de policarboxilato sea de 8000 a 200 000 g/mol, en particular 10 000 a 100 000 g/mol, contra los estándares de polietilenglicol.

- 25 Estos éteres de policarboxilato proporcionan buenas propiedades de uso a la composición aglutinante después de que se ha mezclado con agua, a pesar de la presencia del acelerador a base de sulfato de aluminio y con un bajo contenido de agua.

- 30 El bajo contenido de agua produce una alta resistencia de una moldura endurecida.

En combinación con el acelerador a base de sulfato de aluminio, estos éteres de policarboxilato son particularmente efectivos como medio para controlar la aparición de la rigidez y/o de fraguado de la composición aglutinante acuosa.

El al menos un éter de policarboxilato se puede introducir en forma de solución acuosa en la composición aglutinante, por ejemplo mediante pulverización sobre las cargas antes de su mezcla con el aglutinante mineral.

Es preferible que el al menos un éter de policarboxilato esté presente en forma de polvo en la  
5 composición aglutinante seca.

En una modalidad preferida de la invención, el al menos un éter de policarboxilato tiene una estructura de bloque o una estructura de gradiente. La expresión "éter de policarboxilato con estructura de bloque o estructura de gradiente" en la presente significa un polímero en el que las unidades de monómero  
10 están presentes en una secuencia no aleatoria, es decir, la secuencia está controlada. Al menos una sección del éter de policarboxilato con estructura de bloque o estructura de gradiente comprende unidades monoméricas que comprenden cadenas laterales de polialquilenglicol y ninguna o muy pocas unidades monoméricas que tengan grupos ácido carboxílico, y al menos una sección comprende unidades monoméricas que tienen grupos ácido carboxílico y ninguna, o muy pocas, unidades de  
15 monómero que tengan cadenas laterales de polialquilenglicol. Estos polímeros en bloque o polímeros en gradiente tienen por tanto secciones con alta densidad de grupos aniónicos y secciones que no comprenden, o solo algunos, grupos aniónicos.

Sorprendentemente, los éteres de policarboxilato con estructura de bloque o estructura de gradiente  
20 desarrollan su acción plastificante muy rápidamente. Por lo tanto, son especialmente adecuados para aplicaciones en las que la composición aglutinante se mezcla con agua durante un tiempo muy corto, en particular para un mezclado continuo.

Los éteres de policarboxilato con estructura en bloque o estructura en gradiente proporcionan además  
25 una baja viscosidad a la composición aglutinante acuosa. Esto mejora la capacidad de bombeo de la composición aglutinante después de mezclarla con agua. Es igualmente sorprendente que el buen efecto plastificante de los éteres de policarboxilato con estructura en bloque o estructura en gradiente en la composición aglutinante de la invención dure solo unos minutos; esto es ventajoso para la impresión 3D porque puede lograr buenas propiedades de uso de la composición aglutinante directamente después  
30 de mezclar con agua y también una buena resistencia al pandeo de la composición aglutinante acuosa después de la aplicación.

La cantidad presente del al menos un éter de policarboxilato es preferiblemente de 0,02 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0,05 a 4 % en peso, en particular 0,1 a 3 % en peso, calculado como polímero seco, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

- 5 La adición dosificada de al menos un éter de policarboxilato en la composición aglutinante se ajusta ventajosamente según lo requiera la tarea de impresión particular: los parámetros de impresión, por ejemplo, típicamente la altura deseada de la moldura, el grosor de las capas aplicadas, la velocidad de impresión y la temperatura ambiente esperada, se determinan ventajosamente antes de la impresión, y luego la cantidad ideal de éter de policarboxilato en la composición de aglutinante se determina  
10 ventajosamente utilizando valores obtenidos de la experiencia, tablas y/o un programa de computadora. La cantidad de éter de policarboxilato en la composición aglutinante para la impresión de una moldura con una gran dimensión horizontal y, por lo tanto, una velocidad de construcción vertical relativamente pequeña, puede por lo tanto, a modo de ejemplo, diferir de la de una moldura con una dimensión horizontal relativamente pequeña y una velocidad de construcción vertical relativamente alta con el fin  
15 de garantizar un desarrollo optimizado de la resistencia para ambas aplicaciones.

La cantidad total de éter de policarboxilato se proporciona ventajosamente en la composición de aglutinante seca.

- 20 Sin embargo, en particular para aplicaciones que involucran pequeñas cantidades y/o si los parámetros de impresión son variables, específicamente debido a variaciones de temperatura o tiempos de espera, o si la moldura a imprimir tiene diferentes partes con diferentes dimensiones, también es posible ventajosamente que solo una parte del éter de policarboxilato esté presente en la composición aglutinante seca, y que se añada otra parte, ajustada respectivamente según se requiera para las  
25 condiciones de impresión actuales, durante o poco después de la mezcla con agua. La otra parte del éter de policarboxilato se añade ventajosamente junto con el agua de mezcla en un proceso de mezcla continuo.

- 30 Por lo tanto, es posible producir grandes cantidades de la composición aglutinante seca; esto es ventajoso, y el ajuste de las propiedades de la composición aglutinante acuosa según lo requieran las condiciones de impresión predominantes tiene lugar de una manera sencilla y económica solo brevemente antes de la aplicación.

La composición aglutinante mineral seca comprende al menos un auxiliar de reología orgánico y/o inorgánico.

Los auxiliares de reología adecuados son en particular almidones modificados, amilopectina, celulosa modificada, polisacáridos microbianos, galactomananos, alginatos, tragacanto, polidextrosa, superabsorbentes o espesantes minerales.

El auxiliar de reología se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en almidones modificados, celulosas modificadas, polisacáridos microbianos, superabsorbentes y espesantes minerales.

La cantidad total de auxiliar de reología en la composición de aglutinante seca es preferiblemente de 0,01 a 5 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

El almidón modificado es preferiblemente un éter de almidón, en particular almidón de hidroxipropilo, almidón de carboximetilo o almidón de carboximetilhidroxipropilo. La cantidad presente de almidón modificado es preferiblemente de 0,01 a 2 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

La celulosa modificada es preferiblemente metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa o metilhidroxietilcelulosa, y la cantidad presente de las mismas es preferiblemente de 0,01 a 2 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

El polisacárido microbiano es preferiblemente goma welan, goma xantano o goma diutano, y la cantidad presente del mismo es preferiblemente del 0,01 al 0,1 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

El superabsorbente se selecciona preferiblemente del grupo que comprende poliacrilamida, poliacrilonitrilo, polivinilalcohol, copolímeros de isobutileno-anhídrido maleico, polivinilpirrolidona, homo y copolímeros de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo, ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido sórbico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y preferiblemente ácido poliacrílico, donde estos puedan estar parcial o totalmente neutralizados, y copolímeros y terpolímeros de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados mencionados con ácido vinilsulfónico, ácidos (met)acrilamidoalquilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido viniltoluensulfónico, ácido vinilfosfónico, (met)acrilamida, (met)acrilamida N-alquilada, N-metilol(met)acrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, vinilpirrolidona, (met)acrilato de hidroxialquilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, (met)acrilatos de éteres monoalílicos de polietilenglicol, acetato de vinilo y/o estireno.

Los homopolímeros y copolímeros superabsorbentes pueden ser lineales o ramificados; los copolímeros pueden ser aleatorios o pueden estar presentes en forma de polímeros en bloque o polímeros en gradiente. Es preferible que los homopolímeros y copolímeros se hayan reticulado adicionalmente.

- 5 Es preferible que el superabsorbente sea ácido poliacrílico, que hasta cierto punto o en su totalidad puede haber sido neutralizado y reticulado.

Es preferible que la cantidad presente de superabsorbente, si está presente, sea del 0,01 al 0,5 % en peso, en particular del 0,05 al 0,3 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

10

El espesante mineral es preferiblemente un silicato específico o un mineral de arcilla, en particular una bentonita o sepiolita, preferiblemente sepiolita.

La cantidad presente del espesante mineral es preferiblemente de 0,1 a 1 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

15

La composición aglutinante comprende preferiblemente al menos dos, más preferiblemente al menos tres, auxiliares de reología diferentes.

- 20 El auxiliar de reología es particularmente adecuado para asegurar la estabilidad dimensional de la composición aglutinante acuosa y para proporcionar, a una capa aplicada, suficiente resistencia al pandeo para soportar una o más capas sin cambio sustancial de forma antes del inicio de la hidratación del cemento.

Las combinaciones preferidas de dos o más auxiliares de reología son:

- 25 - celulosa modificada y polisacárido microbiano;  
 - celulosa modificada y superabsorbente;  
 - polisacárido microbiano y superabsorbente;  
 - polisacárido microbiano, superabsorbente y espesante mineral;  
 - celulosa modificada, polisacárido microbiano y superabsorbente;  
 30 - celulosa modificada, polisacárido microbiano, superabsorbente y espesante mineral.

La combinación de dos o más auxiliares de reología permite un equilibrio ideal de las diferentes propiedades espesantes de los auxiliares de reología. Esto proporciona buenas propiedades de uso junto con una buena resistencia al pandeo de la composición aglutinante acuosa.

Se da preferencia específica a una combinación de auxiliares de reología que comprende al menos un superabsorbente.

- 5 El superabsorbente además tiene el efecto de reducir la contracción; esto es particularmente ventajoso.

La composición de aglutinante mineral seca preferiblemente comprende adicionalmente de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 4,5 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 3 % en peso, de sulfoaluminato de calcio, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

- 10 Un sulfoaluminato de calcio adecuado está presente, a modo de ejemplo, en Denka CSA #20 obtenible de Newchem, Suiza.

El sulfoaluminato de calcio puede, específicamente cuando se añade la cantidad preferida, aumentar el desarrollo temprano de la resistencia de la composición aglutinante acuosa y al mismo tiempo reducir la

- 15 contracción.

Un mayor contenido de sulfoaluminato de calcio en la composición aglutinante puede reducir la resistencia final de una moldura impresa y aumenta los costos de la composición.

- 20 Sorprendentemente, la contracción de la composición aglutinante después de la aplicación puede reducirse en gran medida mediante la combinación de sulfoaluminato de calcio y auxiliar de reología, en particular superabsorbente. La contracción puede conducir a la formación de grietas en la moldura producida. Las grietas afectan negativamente la apariencia y pueden reducir la vida útil de las estructuras impresas.

25

La composición aglutinante mineral seca también comprende ventajosamente al menos otro aditivo para la reducción de la contracción seleccionado del grupo que consiste en glicoles, poliglicoles y materiales que almacenan agua, por ejemplo en particular fragmentos de roca porosa, ladrillo molido y/o cemento molido.

30

La composición aglutinante mineral seca preferiblemente también comprende al menos un antiespumante, en particular seleccionado del grupo que consiste en antiespumantes a base de aceite, en particular antiespumantes a base de aceite mineral, aceite vegetal o antiespumantes a base de aceite blanco, que puede comprender una cera y/o puede comprender sílice hidrófoba, antiespumantes a base

de silicona, que a modo de ejemplo pueden haber sido modificados mediante alcoxilación o fluoración, alquilésteres de ácido fosfórico o fosfónico, polioles alcoxilados, en particular dioles etoxilados, antiespumantes a base de ácidos grasos, en particular mono y diglicéridos de ácidos grasos y alcoholes grasos alcoxilados y mezclas de los mismos.

- 5 El antiespumante se selecciona preferiblemente del grupo que comprende 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol etoxilado, una combinación de alcoxilatos de alcohol graso y polisiloxano y una combinación de aceite mineral y un aceite de silicona que comprende sílice hidrófoba.

La cantidad preferiblemente presente del antiespumante es de 0,01 a 1 % en peso, en particular 0,1 a 10 0,8 % en peso, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

El uso de un antiespumante es ventajoso porque previene o reduce la formación de poros de aire durante el mezclado de la composición aglutinante seca con agua. Los poros de aire pueden afectar negativamente al transporte de la composición aglutinante acuosa al cabezal de impresión y reducir la 15 resistencia en la moldura endurecida, y los poros afectan negativamente al aspecto de la moldura.

Sorprendentemente, el antiespumante reduce adicionalmente la contracción y, por lo tanto, el agrietamiento en la moldura endurecida.

- 20 La composición aglutinante mineral seca también puede comprender opcionalmente al menos otro aditivo, por ejemplo una mezcla de hormigón y/o una mezcla de mortero. El al menos otro aditivo comprende en particular un agente de flujo, un retardador, un agente humectante, fibras, un colorante, un conservante, otro acelerador, un polímero de dispersión, un polímero catiónico, un policondensado catiónico, un polímero de peine catiónico, un formador de poros de aire, otro reductor de contracción o 25 un inhibidor de la corrosión, o una combinación de los mismos.

El agente de flujo es en particular gluconato de sodio, lignosulfonato, condensado de naftaleno-formaldehído sulfonado, condensado de melamina-formaldehído sulfonado, copolímero de vinilo sulfonado, polialquilenglicol con grupos fosfonato, polialquilenglicol con grupos fosfato o un condensado 30 aromático con grupos fosfonato y cadenas de polialquilenglicol.

El uso de retardadores del endurecimiento puede resultar ventajoso porque aumenta el tiempo de uso de la composición aglutinante acuosa. El retardador del endurecimiento es preferiblemente un ácido

hidroxicarboxílico, en particular ácido tartárico, ácido cítrico o ácido glucónico, un azúcar, en particular sacarosa, un fosfato o un fosfonato, o sales de estos o una mezcla de los mismos.

Una composición aglutinante preferida comprende

- 5 - 10 a 50 % en peso, preferiblemente 12 a 40 % en peso, en particular 15 a 35 % en peso, de cemento, en particular cemento Portland,
  - 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 4,5 % en peso, más preferiblemente 0,5 a 3 % en peso, de sulfoaluminato de calcio,
  - 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso, de al menos un aglutinante latente hidráulico,
  - 10 en particular metacaolín y/o humo de sílice,
  - 45 a 85 % en peso, preferiblemente 50 a 80 % en peso, de cargas minerales,
  - 0,1 a 2 % en peso de un acelerador a base de sulfato de aluminio,
  - 0,02 a 5 % en peso de al menos un éter de policarboxilato,
  - 0,01 a 2 % en peso de al menos un auxiliar de reología,
  - 15 - 0,01 a 1 % en peso de al menos un antiespumante y
  - 0 a 10 % en peso de otros aditivos,
- con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

La invención proporciona además una composición aglutinante mineral acuosa obtenida mezclando la  
 20 composición aglutinante mineral seca, como se describió anteriormente, con agua, en particular con 10 a 25 % en peso, preferiblemente 12 a 22 % en peso, más preferiblemente 14 a 20 % en peso, de agua, con base en el peso total de la composición aglutinante seca.

La mezcla con agua tiene lugar preferiblemente en un mezclador continuo.

25 De este modo se garantiza una alta velocidad de fabricación. Además, en caso de una posible interrupción, no es necesario eliminar el material ya mezclado en un equipo de mezclado discontinuo.

El tiempo de fraguado inicial de la composición aglutinante acuosa se encuentra ventajosamente entre aproximadamente 10 minutos y 1 hora y el tiempo de fraguado final ventajosamente entre  
 30 aproximadamente 30 minutos y 3 horas, medido según DIN EN 196-3 a 20 °C por un aparato Vicat automático.

La resistencia alcanzada ventajosamente por la composición aglutinante acuosa a 20 °C una hora después de la aplicación es al menos 0,05 MPa, preferiblemente al menos 0,08 MPa, en particular al

menos 0,1 MPa, y 3 horas, preferiblemente 2 horas, después de la aplicación es al menos 0,5 MPa, en particular 1 MPa. La resistencia se puede determinar mediante un método de penetración, como se describe a modo de ejemplo en ASTM C403.

- 5 Este tipo de desarrollo de la resistencia de la composición aglutinante acuosa es particularmente ventajoso para la producción eficaz de molduras.

La invención también prevé el uso de la composición aglutinante mineral acuosa para la producción de molduras mediante impresión 3D.

10

La invención también proporciona un proceso para la aplicación de una composición aglutinante mineral, en particular mediante impresión 3D, que comprende las etapas de:

- suministro de una composición aglutinante mineral seca, como se describió anteriormente, de agua, y opcionalmente de al menos otro aditivo;
- 15 - adición, mediante un dispositivo de alimentación, de la composición aglutinante mineral seca, de agua y opcionalmente del al menos otro aditivo en un dispositivo de mezcla, en particular en una cámara de mezcla del dispositivo de mezcla;
- mezclar la composición aglutinante mineral seca con agua y opcionalmente con al menos otro aditivo en el dispositivo de mezcla para obtener una composición aglutinante mineral acuosa;
- 20 - con el uso de un dispositivo de transporte, la introducción de la composición aglutinante mineral acuosa a través de una línea de transporte en un cabezal de impresión que se puede mover en al menos una dirección en el espacio;
- aplicación de la composición aglutinante mineral acuosa mediante el cabezal de impresión móvil.

25 Es ventajoso en este proceso que

- se añada al menos otro aditivo junto con el agua a la composición aglutinante mineral seca, donde el al menos otro aditivo comprende otro policarboxilato, un retardador y/u otro auxiliar de reología, en particular un éter de policarboxilato, y
- donde la adición medida del al menos otro aditivo se ajuste según lo requieran las condiciones
- 30 de impresión, por ejemplo, velocidad de impresión horizontal y vertical, altura de impresión y temperatura ambiente.

Es preferible que el al menos otro aditivo sea un éter de policarboxilato, un retardador y/o un auxiliar de reología como se describe arriba.

Es preferible que el otro éter de policarboxilato sea el mismo que el éter de policarboxilato en la composición aglutinante mineral seca, pero está presente aquí en particular en forma de solución acuosa.

- 5 Sin embargo, también puede ser ventajoso que el otro éter de policarboxilato no sea el mismo que el éter de policarboxilato en la composición aglutinante mineral seca. En particular, el otro éter de policarboxilato difiere del éter de policarboxilato en la composición aglutinante mineral seca en el número de grupos ácido carboxílico por g de polímero y/o en el peso molecular medio Mw de las cadenas laterales de polialquilenglicol, o tiene una estructura de bloque o una estructura de gradiente en el caso
- 10 de que el éter de policarboxilato en la composición aglutinante seca no tenga una estructura de bloque o una estructura de gradiente.

- Es preferible que la cantidad del otro éter de policarboxilato añadido, si está presente, sea de 0,01 a 5 % en peso, en particular de 0,08 a 4 % en peso, con base en el peso de la composición aglutinante
- 15 acuosa.

Es preferible que la cantidad del retardador añadido, si está presente, sea de 0,01 a 3 % en peso, en particular de 0,03 a 2 % en peso, con base en el peso de la composición aglutinante acuosa.

- Es preferible que la cantidad del otro auxiliar de reología añadido, si está presente, sea de 0,01 a 2 %
- 20 en peso, con base en el peso de la composición aglutinante acuosa.

- Con este tipo de proceso es posible ajustar el desarrollo de resistencia de la composición aglutinante de forma continua según lo requiera el procedimiento de impresión; esto permite una construcción de alta calidad de la moldura a pesar de posibles variaciones de temperatura, cambios no intencionales o
- 25 intencionales de la velocidad de impresión y/o interrupciones del proceso de impresión.

- En otra modalidad preferida de la presente invención, durante el procedimiento de impresión se determina al menos una propiedad del material aplicado y si la propiedad se desvía de los valores establecidos previstos, el otro aditivo, en particular un éter de policarboxilato, un retardador y/o un
- 30 auxiliar de reología, se dosifica en el dispositivo de mezcla.

En otra modalidad de la presente invención es posible, en particular por medio de una bomba colocada en, o poco antes, del cabezal de impresión, introducir en la composición aglutinante acuosa al menos

otro auxiliar de reología, en particular una celulosa modificada y/o un polisacárido microbiano, preferiblemente en forma de solución acuosa.

Por lo tanto, es posible compensar variaciones no deseadas en la resistencia al pandeo de la composición aglutinante acuosa.

5

Con el proceso de la invención es posible, mediante la aplicación capa por capa, lograr una producción homogénea y rápida de molduras.

10

La velocidad de impresión, es decir, la velocidad del movimiento horizontal del cabezal de impresión, es preferiblemente de al menos 20 mm por segundo, más preferiblemente de al menos 30 mm por segundo, en particular de al menos 40 mm por segundo.

En particular para una impresión rápida y una fabricación rápida de la moldura, también puede ser ventajoso que la velocidad de impresión sea más alta, en particular más de 50 mm por segundo, 100 mm por segundo, 150 mm por segundo o 200 mm por segundo, hasta 500 mm por segundo.

15

La velocidad de impresión vertical depende de la dimensión horizontal de la moldura, del grosor de las capas individuales aplicadas y de la velocidad de impresión horizontal. Es preferible que el período entre la aplicación de la capa inferior y la capa siguiente que se encuentra encima sea de aproximadamente 1 segundo a 30 minutos, en particular de 10 segundos a 10 minutos.

20

La presente invención también proporciona una moldura producida mezclando una composición aglutinante mineral seca, como se describió anteriormente, con agua y opcionalmente con otros aditivos, aplicación capa por capa de la composición aglutinante mineral acuosa mediante una impresora 3D y endurecimiento de la composición aglutinante.

25

La altura de una capa individual, típicamente medida en una dirección esencialmente perpendicular a los planos formados por capas individuales, en particular en dirección vertical, es preferiblemente de 0,2 mm a 200 mm, más preferiblemente de 1 mm a 100 mm, en particular de 2 mm a 50 mm.

30

La altura total de la moldura o el espesor total de todas las capas individuales de la moldura es preferiblemente de 0,01 m a 100 m o más, más preferiblemente de 0,1 m a 80 m, aún más preferiblemente de 0,3 m a 30 m, en particular de 0,5 m a 10 m.

La altura de la moldura es preferiblemente de al menos 0,5 m, más preferiblemente de al menos 1 m, específicamente de al menos 1,5 m o 2 m.

Si bien la superficie de la moldura aún es funcional, se pueden usar implementos adecuados para alisar o terminar la misma, o lograr cambios específicos de su forma. Estos procedimientos pueden ser realizados por la maquinaria de fabricación o manualmente como una etapa separada. También se puede proporcionar a la superficie un revestimiento funcional o decorativo, por ejemplo una pintura.

Si bien la moldura sigue siendo funcional, también se puede cortar con implementos adecuados. Por lo tanto, es posible introducir orificios en la moldura, en particular para aberturas de ventanas, aberturas de puertas o pasos, o también cortes, en particular para operaciones posteriores.

La moldura producida por el proceso de la invención puede tener casi cualquier forma deseada. La moldura es, a modo de ejemplo, una estructura construida, una parte terminada para una estructura construida, un componente, una estructura de mampostería, un puente, una columna, un elemento decorativo, por ejemplo colinas artificiales, arrecifes o esculturas, un estanque, una fuente o abrevadero.

En este caso, la moldura puede ser maciza o hueca, con o sin base.

La moldura se puede producir directamente en el sitio, sin más movimiento después de la aplicación. Sin embargo, la moldura también se puede producir en un lugar diferente, en particular en una fábrica. Esto se consigue preferiblemente sobre un sustrato sobre el que no se adhiere la moldura. La moldura se puede transportar al lugar deseado después del endurecimiento.

Los detalles y ventajas de la invención se describen a continuación tomando ejemplos de trabajo y con referencia a diagramas.

### **Breve descripción de las figuras**

La Fig. 1 es: un diagrama de un ejemplo de un sistema para la aplicación de una composición aglutinante mineral acuosa.

La Fig. 2 es: un gráfico del desarrollo cronológico de la resistencia de las composiciones aglutinantes cementosas acuosas.

## Ejemplos de trabajo

La Fig. 1 es un diagrama de un ejemplo de un sistema 1 para llevar a cabo un proceso de la presente invención para la aplicación de la composición aglutinante mineral acuosa.

5

El sistema 1 comprende un dispositivo móvil 2 con un brazo móvil 2,1. En el extremo libre del brazo 2,1 hay un cabezal de impresión 3 acoplado, que es movable en las tres dimensiones en el espacio por el brazo 2,1. Por lo tanto, el cabezal de impresión 3 se puede mover a cualquier posición deseada en el intervalo de funcionamiento del dispositivo móvil 2.

10

En el interior del cabezal de impresión 3, que va desde el extremo (en la Fig. 1 anterior) orientado hacia el brazo 2,1 hasta el extremo libre opuesto, hay un paso tubular 3,1 a través del cual debe conducirse una composición aglomerante mineral acuosa. En el extremo libre, el paso 3,1 conduce a una salida controlable 4 en forma de boquilla, que puede abrirse y cerrarse continuamente.

15

Una boquilla de entrada 5 para la adición de un aditivo conduce lateralmente al paso 3,1 en una zona orientada hacia el brazo 2,1. Si es necesario, puede añadirse un aditivo, por ejemplo un auxiliar de reología, a través de la boquilla de entrada 5 a la composición aglutinante mineral acuosa que se mueve a través del paso 3,1.

20

En el interior del cabezal de impresión 3, aguas abajo de la boquilla de entrada, hay además, dispuesto en el paso 3,1, un mezclador estático 6 que mezcla adicionalmente la composición aglutinante mineral acuosa y el aditivo durante el flujo a través del sistema.

25

En la zona de la salida controlable 4, hay además una unidad de medición 8 dispuesta para determinar la presión en el paso tubular 3,1. La frecuencia de muestreo de la unidad de medida 8 es, a modo de ejemplo, de 10 Hz.

30

Unido al cabezal de impresión 3 hay además un dispositivo 7 para eliminar el aire de la composición aglutinante mineral acuosa. El dispositivo está diseñado como un dispositivo de tratamiento al vacío y puede reducir la proporción de aire en la composición aglutinante mineral acuosa. Para ello es posible, a modo de ejemplo, diseñar una sección de la pared del paso 3,1 como membrana permeable a los gases, de modo que el aire se pueda extraer de la composición aglutinante mineral acuosa aplicando una presión reducida fuera del paso 3,1.

El sistema 1 para la aplicación de una composición aglutinante mineral acuosa tiene además un dispositivo de alimentación 9 que tiene conexiones en su lado de entrada a tres recipientes 11,1, 11,2, 11,3 y a un depósito 11,4. En cada uno de los tres recipientes 11,1, 11,2, 11,3 hay un componente respectivo de la composición aglutinante mineral acuosa. El primer componente, presente en el primer recipiente 11,1, es una composición aglutinante mineral seca. El segundo componente, presente en el segundo recipiente 11,2, consiste a modo de ejemplo en agua. El tercer componente presente en el tercer recipiente 11,3 es, a modo de ejemplo, un agente de flujo en forma de éter de policarboxilato. En el material presente en el depósito 11,4 hay, a modo de ejemplo, un auxiliar de reología en forma de celulosa modificada y/o de un polisacárido microbiano.

El lado de salida del dispositivo de alimentación 9 tiene tres salidas separadas, conectadas a un dispositivo de mezcla 10 por, respectivamente, una de las tres entradas 10,1, 10,2, 10,3. El dispositivo de alimentación 9 tiene además dispositivos dosificadores controlables individualmente (no se muestran en la Fig. 1), de modo que los componentes individuales en los recipientes individuales 11,1, 11,2, 11,3 se pueden medir individualmente en el dispositivo de mezcla 10.

Otra salida del dispositivo de alimentación está conectada (no representada en la Fig. 1) a la boquilla de entrada 5, de modo que el aditivo del depósito 11,4 pueda transportarse a la boquilla de entrada 5 por medio de otro dispositivo de medición del dispositivo de alimentación 9.

El dispositivo de mezcla 10 está configurado como mezclador dinámico y comprende, junto con él, un dispositivo de transporte integrado en forma de transportador de tornillo. En el dispositivo de mezcla, los componentes medidos individualmente en este dispositivo se mezclan entre sí y se transportan a la línea flexible 12 unida al lado de salida del dispositivo de mezcla. Durante el funcionamiento, la mezcla y el transporte de la composición aglutinante pueden tener lugar de forma continua.

La composición aglutinante mineral acuosa se puede transportar al cabezal de impresión 3 a través de la línea flexible 12, que conduce simultáneamente al paso tubular 3,1 en ese extremo del cabezal de impresión que mira hacia el brazo 2,1, y se puede aplicar de forma continua a través de la salida controlable 4.

Otro componente del sistema 1 es una unidad de medición 13, integrada en la línea de transporte 12 en la zona entre el dispositivo de mezcla 10 y el cabezal de impresión 3. La unidad de medición comprende

a modo de ejemplo un transductor de ultrasonidos que está configurado para determinar las propiedades de flujo de la composición aglutinante mineral acuosa. La frecuencia de muestreo de la unidad de medida 13 es, a modo de ejemplo, de 10 Hz.

- 5 Una unidad de control central 14 del sistema 1 comprende un procesador, una unidad de memoria y también una pluralidad de interfaces para la recepción de datos y una pluralidad de interfaces para el control de componentes individuales del sistema 1.

El dispositivo de mezcla 10 aquí está conectado por medio de una primera línea de control 15a a la  
10 unidad de control 14, mientras que el dispositivo de alimentación está conectado por medio de una segunda línea de control 15b a la unidad de control 14. Por lo tanto, es posible, formulaciones previstas apropiadamente por medio de la unidad de control central y almacenadas en la unidad de control, dosificar los componentes individuales en los recipientes 11,1, 11,2, 11,3 en el dispositivo de mezcla 10, y transportarlos a velocidades de transporte ajustables en la línea flexible 12.

15 La salida controlable 4, la boquilla de entrada 5 y también el dispositivo 7 para eliminar el aire de la composición aglutinante mineral acuosa en el cabezal de impresión están conectados respectivamente igualmente por medio de una línea de control separada 15c, 15d, 15e a la unidad de control 14 y puede ser controlada de ese modo.

20 El dispositivo móvil 2 también está conectado por medio de otra línea de control 15g a la unidad de control 14. Por lo tanto, el movimiento del cabezal de impresión 3 puede controlarse mediante la unidad de control 14.

25 La unidad de medición 8 está conectada por una línea de datos 15h a la unidad de control 14, de modo que los datos de impresión capturados en la unidad de medición pueden transmitirse a la unidad de control 14.

De manera análoga, la unidad de medición 13 está conectada por una línea de datos 15f a la unidad de  
30 control 14, de modo que los datos que caracterizan las propiedades del flujo y capturados en la unidad de medición pueden transmitirse a la unidad de control 14.

La programación de la unidad de control 14 aquí es tal que:

- (i) las velocidades de adición de los tres componentes de la composición aglutinante mineral acuosa son controladas por el dispositivo de alimentación 9 en función de las propiedades de flujo, determinadas por medio de la unidad de medida 13, de la composición aglutinante mineral acuosa en la línea flexible;
- 5 (ii) el dispositivo de transporte integrado en el dispositivo de mezcla 10 se controla en función de la presión 8 determinada por medio de la unidad de medida 8, y también en función de la estructura del objeto a producir con la composición aglutinante mineral acuosa;
- 10 (iii) la velocidad de adición del aditivo a través de la boquilla de entrada 5 se controla en función de las propiedades de flujo de la composición aglutinante mineral acuosa determinada por medio de la unidad de medida 13, y también en función de la estructura del objeto a producir;
- (iv) el grado de eliminación de aire del material de construcción endurecible en el dispositivo 7 se controla en función de las propiedades de flujo de la composición aglutinante mineral acuosa
- 15 determinada por medio de la unidad de medición 13;
- (v) el dispositivo de movimiento 2, y por tanto la posición del cabezal de impresión 3, se controla en función de un modelo del objeto a producir, almacenado en la memoria de datos de la unidad de control
- 14.

20

### Ejemplo inventivo 1

La composición de la composición aglutinante mineral seca de la invención se describe en la Tabla 1.

Tabla 1:

| Componente                | % en peso en la composición aglutinante |
|---------------------------|-----------------------------------------|
| Cemento CEM I 52.5        | 25                                      |
| Metacaolín                | 4,5                                     |
| Betoflow® D               | 5                                       |
| Nekafill® 15              | 20                                      |
| Arena de cuarzo de 0-1 mm | 42                                      |
| Denka CSA #20             | 2                                       |
| Sika® ViscoCrete®-225P    | 0,25                                    |
| Carbowet® 4000            | 0,5                                     |
| Celulosa modificada       | 0,05                                    |
| Espesante inorgánico      | 0,1                                     |
| Superabsorbente           | 0,1                                     |
| Sulfato de aluminio       | 0,5                                     |

### Materiales usados

- 5 El sulfato de aluminio es  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , obtenible de Merck, Suiza
- Betoflow®D es un carbonato de calcio en polvo fino de tamaño de partícula de aproximadamente 1-5  $\mu\text{m}$ , obtenible de Omya.
- Nekafill®15 es una piedra caliza triturada que se puede obtener de Kalkfabrik Netstal.
- Sika® ViscoCrete®-225P es un pulverulento superplastificante con base en un éter de policarboxilato,
- 10 obtenible de Sika.
- Carbowet® 4000 es un antiespumante que se puede obtener de Air Products Chemicals Europe.
- Denka CSA #20 es un reductor de la contracción a base de cemento sulfaluminato de calcio, que se puede obtener de Newchem, Suiza.
- 15 La impresión 3D se llevó a cabo mediante un sistema como se muestra a modo de ejemplo en la Fig.1.
- La composición aglutinante seca, con la composición indicada en la Tabla 1, se mezcló continuamente en el dispositivo de mezcla con una cantidad de agua tal que la relación en peso resultante de agua a la composición aglutinante seca fue aproximadamente 0,16. La mezcla de aglutinante mineral acuoso se
- 20 transportó luego a través de la línea de transporte flexible mediante el transportador de tornillo integrado en el dispositivo de mezcla al cabezal de impresión de la impresora 3D.

El transporte de la composición aglutinante seca, la adición de agua, la mezcla con el agua, el transporte de la composición aglutinante acuosa y el movimiento del cabezal de impresión se controlaron mediante una unidad de control.

La temperatura del agua de mezcla y del aire ambiente fue de aproximadamente 25 °C.

5

El cabezal de impresión se utilizó para aplicar la composición aglutinante en capas de aproximadamente 30 mm de ancho y 10 mm de alto sobre una película de plástico extendida sobre una base de hormigón. La velocidad horizontal del cabezal de impresión aquí era de unos 40 mm por segundo. Se produjo un tubo con aproximadamente 0,6 m de diámetro y una altura de 2 metros en una pluralidad de capas colocadas verticalmente una encima de la otra. El tiempo necesario para terminar la moldura fue de aproximadamente 2 horas y 40 minutos. La diferencia de alturas entre las capas inferiores y las capas superiores no fue más de 5 %. La moldura impresa tenía una superficie ondulada muy uniforme sin defectos visibles. La moldura tampoco mostró grietas visibles después de 3 días de almacenamiento a 25 °C y aproximadamente 40 % de humedad relativa.

10

Aproximadamente 16 horas después de la aplicación de la última capa, el cuerpo hueco fue elevado, con la ayuda de correas de transporte y una grúa, sobre un palé de transporte; esto no resultó en ningún daño a la moldura impresa.

15

Después de aproximadamente cuatro días, se utilizó un martillo pesado para romper la moldura en fragmentos, y estos se analizaron ópticamente. Las superficies de fractura eran uniformes, sin inclusiones de aire ni defectos. Las superficies de fractura no mostraron una orientación preferida y, por lo tanto, la unión entre las capas aplicadas fue tan buena como la del interior de la capa.

20

La resistencia del mortero se determinó produciendo prismas de 40 x 40 x 160 mm y ensayándolos según DIN EN 196-1. La resistencia a la compresión del mortero después de 28 días de almacenamiento a 20 °C y 95 % de humedad relativa fue de 50,2 MPa; la resistencia a la tracción por flexión fue de 8 MPa.

25

## Ejemplo inventivo 2

Los experimentos para el ejemplo inventivo 2 se llevaron a cabo como se describe en el ejemplo inventivo 1.

30

Sin embargo, la cantidad de Denka CSA #20 en la formulación de la Tabla 1 se ajustó en cada caso como en la Tabla 2. El inicio del fraguado y el final del fraguado se determinaron de acuerdo con DIN EN 196-3. Además, la disminución de volumen lineal se determinó dentro de las 16 h posteriores a la

mezcla con agua mediante un método con base en EN 12617-4. La Tabla 2 a continuación ofrece una descripción general de los resultados.

Tabla 2: Formulaciones y resultados del ejemplo inventivo 2

|                                      | IE2-1 | IE2-2 | IE2-3 | IE2-4 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Denka CSA #20 <sup>*1</sup>          | 0     | 2     | 4     | 8     |
| Inicio del fraguado [min]            | 5,2   | 2,0   | 1,5   | 1     |
| Fin del fraguado [min]               | 10,9  | 2,7   | 1,9   | 1,2   |
| Disminución de volumen lineal [µm/m] | 2986  | 1204  | 736   | 324   |

5 <sup>\*1</sup> % en peso en la composición aglutinante de la Tabla 1

### Ejemplo comparativo 1

Se repitió el ejemplo inventivo 1 manteniendo los parámetros de impresión, pero la composición aglutinante no contenía sulfato de aluminio. La estructura colapsó antes de que se alcanzara una altura  
10 de impresión de 0,3 m.

### Ejemplo comparativo 2

Un mortero fresco hecho de 120 kg de cemento CEM I 52.5, 92 kg de arena de cuarzo de medición de 0-1 mm, 33 kg de Betoflow<sup>®</sup>-D, 80 kg de Nekafill<sup>®</sup> 15, 0,6 kg de Sika<sup>®</sup> ViscoCrete<sup>®</sup>-225P, 0,004 kg de  
15 Carbowet<sup>®</sup> 4000, 0,3 kg de superabsorbente y 56,8 kg de agua se prepararon en un mezclador mecánico.

La aplicación mediante impresora 3D se logró como se describe en el ejemplo inventivo 1.

El mortero fluyó por la boquilla de descarga y no se pudo aplicar en capas. Luego se terminó el experimento.

20

La Fig. 2 es un gráfico del desarrollo cronológico de la resistencia de los morteros durante varias horas, comenzando inmediatamente después de la mezcla con agua:

línea continua: desarrollo típico de resistencia de un mortero como se describe en el ejemplo inventivo 1;

25 línea de puntos: desarrollo típico de resistencia de un mortero como se describe en el ejemplo comparativo 1;

línea discontinua: desarrollo típico de resistencia de un mortero como se describe en el ejemplo comparativo 2;

Las modalidades descritas anteriormente son simplemente ejemplos ilustrativos, que pueden modificarse según se desee para los fines de la invención.

- 5 Por lo tanto, es posible, a modo de ejemplo, omitir el mezclador estático 6, con el resultado de que el cabezal de impresión no comprende ni un mezclador estático ni un mezclador dinámico.

Además de, o en lugar de, el dispositivo de transporte integrado en el dispositivo de mezcla 10, puede haber uno o más dispositivos de transporte previstos en la línea de transporte 12 y/o en el cabezal de impresión 3. Estos también pueden ser dispositivos de transporte distintos de los tornillos de transporte.

Asimismo, es posible proporcionar, en la zona del cabezal de impresión 3 y/o en la línea de transporte 12, en lugar de o además de la unidad de medida 8, 13, otras unidades de medida que, a modo de ejemplo, permiten medir la temperatura. También es concebible que la unidad de medición 13 en la línea de transporte se omita por completo o esté integrada en el cabezal de impresión.

El dispositivo de mezcla 10 también puede tener menos o más entradas, permitiendo así la adición medida de componentes adicionales presentes en recipientes adicionales.

- 20 En lugar de uno o más de los recipientes 11,1, 11,2, 11,3, también puede haber conexiones a fuentes externas, por ejemplo, a un suministro de agua.

También es posible programar la unidad de control de una manera diferente, por ejemplo para tener en cuenta una velocidad de flujo de volumen a través de la línea de transporte 12 y/o el cabezal de impresión 3.

**Lista de signos de referencia**

|    |        |                                                  |
|----|--------|--------------------------------------------------|
|    | 1      | Sistema                                          |
|    | 2      | Dispositivo de movimiento                        |
| 5  | 2,1    | Brazo móvil                                      |
|    | 3      | Cabezal de impresión                             |
|    | 3,1    | Paso                                             |
|    | 4      | Salida controlable                               |
|    | 5      | Boquilla de entrada                              |
| 10 | 6      | Mezclador estático                               |
|    | 7      | Dispositivo de extracción de aire                |
|    | 8      | Unidad de medida de presión                      |
|    | 9      | Dispositivo de alimentación                      |
|    | 10     | Dispositivo de mezcla                            |
| 15 | 10,1   | Primera entrada                                  |
|    | 10,2   | Segunda entrada                                  |
|    | 10,3   | Tercera entrada                                  |
|    | 11,1   | Primer recipiente                                |
|    | 11,2   | Segundo recipiente                               |
| 20 | 11,3   | Tercer recipiente                                |
|    | 11,4   | Depósito                                         |
|    | 12     | Línea flexible                                   |
|    | 13     | Unidad de medida con transductor de ultrasonidos |
|    | 14     | Unidad de control                                |
| 25 | 15a..h | Líneas de control y líneas de datos              |