

MÉTODO DE IMPRESIÓN 3D PARA MATERIAL DE
CONSTRUCCIÓN PREMEZCLADO

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un nuevo método de impresión 3D de material de construcción para la producción de un material de construcción imprimible, que es un concreto o mortero premezclado que contiene agua, aglutinante, arena, agregados de tamaño pequeño y mediano, así como diversos aditivos, y su transporte a los sitios de trabajo equipados con impresión 3D para la colocación del material de construcción imprimible.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Tradicionalmente, los materiales de construcción como el concreto se colocan o vacían usando material fluido que se vierte en un molde, ya sea in situ en los sitios de trabajo, o en operaciones de prefabricado. El concreto se mantiene después en la forma hasta lograr cierto nivel de resistencia (entre algunas horas y 14 días dependiendo de los diseños de mezcla de

concreto y sistemas de mezclas). Después se retira la forma, y el concreto continúa curándose y endureciéndose.

Los requisitos industriales modernos en términos de productividad, producción continua, o reducción de los
5 costos de manipulación están provocando un cambio en la forma en que los materiales de construcción (p. ej., concreto o similar) se colocan en los sitios de trabajo. Tal es típicamente el caso para la extrusión de concreto, la impresión 3D o lo similar, que permiten colocar el
10 concreto sin usar una forma, evitando la inmovilización de formas o marcos costosos.

Esta nueva tendencia industrial requiere sin embargo un control mucho más sofisticado de la reología del concreto en diferentes momentos de la cadena
15 productiva (mezclar el concreto, transportar el concreto, añadir el concreto a la línea de producción continua, extrudir el concreto a través de una matriz), para finalmente obtener una forma de concreto fresco que sostendrá su propio peso o el peso de capas adicionales
20 en el caso de la impresión 3D sin cambios dimensionales con el tiempo (p. ej., colapsar) y desarrollar rápidamente resistencia. Quizás por eso la mayoría de las soluciones de impresión 3D que se proponen hoy en día se limitan a morteros especiales que solo contienen arena y
25 ningún agregado mineral mayor que 2 mm, preparados a partir de premezclas secas en la impresora 3D y mezclados

con agua y otros ingredientes en los sitios de trabajo de impresión 3D.

La velocidad de producción, expresada como metros lineales de concreto extrudido colocados por hora, de volumen extrudido por hora, es un factor crítico para la eficiencia económica del proceso de colocación. Existe un número importante de patentes y solicitudes de patente relacionadas con el tema.

Por último, un proceso industrial debe ser capaz de imprimir diseños de mezcla de concreto que contengan agregados de tamaño mediano a grande (tamaño >4 mm) y no sólo morteros que contengan agregados de tamaño máximo de 2-4 mm, usando técnicas convencionales de preparación de premezclado en una planta de premezclado y transportando el concreto usando camiones de premezclado.

Usar la elaboración convencional de concreto en plantas específicas y transportar el concreto al sitio de trabajo presenta la ventaja clave de evitar tener silos de cemento, silos de arena o de agregados, silos de agua y de mezclas en el sitio de trabajo, así como todos los problemas de rellenar estos silos conforme avanza el trabajo de impresión.

US 5123831, por ejemplo, describe un dispositivo de extrusión de concreto para la fabricación de concreto de partes de formas huecas. Sin embargo la patente no proporciona ninguna información sobre los diseños de

mezcla del concreto o la tecnología usada para asegurar autosostenibilidad mecánica del material una vez que sale de la matriz. El concreto usado es un concreto de asentamiento cero que permanece en constante
5 fluidez/viscosidad a través de toda la máquina de extrusión.

The RILEM (A. Perrot et al., RILEM Technical Letters. (2018) 3: 91-97) publicó una revisión sobre diversas tecnologías que abordan la extrusión de concreto y
10 cita el uso de agentes modificadores de la reología sin detalles sobre la dosificación, el tipo de productos químicos o detalles sobre los diseños de mezclas de concreto.

EP3626420B1 describe un sistema para producir
15 partes usando concreto proyectado, pero no proporciona detalles sobre los diseños de mezcla de concreto.

EP2954133B1 describe un aparato y método para el encofrado deslizante vertical de estructuras de concreto, usando un encofrado móvil para la producción continua de
20 partes de concreto. El documento no proporciona ninguna información sobre el diseño de la mezcla o la rigidez del concreto.

EP3421201B1 describe una formulación cementosa y de mortero para extrusión o impresión 3D que contiene
25 agentes de relleno minerales y adiciones de escoria encima de los ingredientes convencionales de concreto

(cemento, agua, arena). La patente se limita a los agregados de tamaño menor que 1 mm y usa una combinación de PCE, modificadores de la viscosidad y agentes reductores de contracción. Además, EP3421201B1 describe una relación agua/cemento muy alta (más de 0,6) que limitará la resistencia máxima disponible del mortero endurecido. Por último, EP3421201B1 proporciona una formulación de mortero constante en todo el sistema de extrusión, sin modificación de la reología durante el proceso de extrusión/impresión 3D.

WO2011066192A1 también describe una formulación de mortero o concreto para extrusión, que contiene entre otras fibras de base orgánica (fibras de celulosa y fibras de alcohol polivinílico), uso de agentes modificadores de la reología y otras mezclas (aminas potenciadoras de la resistencia y otros reforzantes, dispersantes, reductores de agua, superplastificantes, agentes aglutinantes de agua, modificadores de viscosidad, inhibidores de corrosión, pigmentos, agentes humectantes, polímeros solubles en agua, etc.). Como se indicó anteriormente, la composición del concreto y las diversas mezclas permanecen constantes durante todo el proceso de extrusión. Esta tecnología tiene limitaciones importantes en términos de la resistencia final ya que todas las mezclas necesitan incluirse en el diseño de

mezcla de concreto/mortero que se alimenta a la extrusión. La tecnología sí permite fibras metálicas.

WO2019089771A1 describe similarmente un diseño de mezcla cementosa que contiene solo arena como
5 agregados y fibras orgánicas.

EP3558679B1, el documento describe un método y un dispositivo para la impresión 3D de concreto, pero no proporciona ningún ejemplo o detalle de diseños de mezcla de concreto.

10 EP3664980 B1 describe una tecnología de impresión 3D que usa morteros, en la que se añade un aditivo de aceleración de fraguado en una mezcladora que forma parte del cabezal de la impresora y se limita a morteros que contienen agregados de hasta 2 mm. La
15 adición de un acelerador de fraguado en el cabezal de la impresora no resuelve el problema de controlar las propiedades reológicas del material que se va a imprimir y se espera que el concreto fragüe antes de añadir una segunda capa a la capa impresa inicialmente.

20 EP3260258B1 describe una metodología para modificar la reología de la composición del mortero durante el proceso de impresión 3D, mediante la adición al mortero de un agente modificador de reología en una mezcladora estática ubicada muy antes de la boquilla de
25 impresión. El agente modificador de la reología se selecciona de éter de almidón, éter de celulosas,

poliacrilamida soluble en agua, caseína, y/o goma Welan. La patente solo proporciona ejemplos de diseños de mezcla que comprenden arena como agregados (no agregados mayores que 2 mm) y no menciona el posible uso de fibras (orgánicas, minerales o metálicas). Solo se puede obtener una alta resistencia usando cemento de altísima resistencia (Ductal®), ya que la relación agua/aglutinante sigue siendo bastante alta en los ejemplos (por encima de 0,45), o potenciadores de resistencia, aceleradores de fraguado, etc... También es claro que el uso de agentes modificadores de la reología tiene inconvenientes ya que la rigidez de los morteros que se pueden obtener al salir de la boquilla es limitada. EP3260258B1 especifica que la fluencia/esfuerzo de cizalla del mortero rígido obtenido después de agregar el agente modificador de la reología tiene que ubicarse entre 600 y 4000 Pa, que sería demasiado bajo para poner rígido un concreto que contiene agregados.

Por último, Gosselin, C., Duballet, R., Roux, P., Gaudillière, N., Dirrenberger, J. y Morel, P. (Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete - a new processing route for architects and builders. Materials & Design. (2016) 100, 102-109), describe un equipo de impresión 3D que proporciona una mezcladora, un pórtico y un cabezal de la impresora al que se pueden añadir un aditivo acelerador de fraguado y una mezcla

modificadora de la reología para controlar mejor la reología y el tiempo de fraguado del material recién impreso. El método se limita a usar morteros con áridos de tipo arena con tamaños de <4 mm y presenta la desventaja
5 de tener que almacenar y mezclar todos los componentes del mortero en el sitio de trabajo.

En conclusión, el arte previo no describe ningún proceso de producción que describa el uso de una amplia variedad de diseños industriales de mezcla de mortero o
10 concreto preparados en plantas de premezclado y transportados al sitio de trabajo, que contengan opcionalmente fibras metálicas y usen agregados mayores de 4mm. Además, el arte previo no describe una tecnología sólida capaz de transformar radicalmente un concreto
15 fluido en un concreto muy rígido al salir de la boquilla de impresión de la matriz de extrusión sin emplear aceleradores ni modificadores de viscosidad, lo que permite que el material impreso mantenga sus dimensiones geométricas extrudidas a lo largo del tiempo y fragüe
20 antes de que se aplique la siguiente capa mediante la boquilla de impresión 3D.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe un proceso industrial sólido para usar material de construcción
5 preparado en plantas de premezclado, que presenta una amplia variedad de diseños de mezcla con una relación en peso agua/aglutinante que varía de 0,4 a 0,65 y que se transporta a los sitios de trabajo usando camiones convencionales de transporte de concreto. En los sitios de
10 trabajo equipados con impresión 3D, el material de construcción se usa directamente desde el camión de concreto o se descarga en una tolva para bombearse hacia el cabezal de impresión del equipo de impresión 3D. Dado que el material de construcción debe ser fluido pero muy
15 estable (ausencia de segregación de agregados) durante el transporte y durante el bombeo al cabezal de impresión que puede llevar muchas horas, se usan combinaciones especiales de mezclas como parte de la solución al problema para transformar un diseño estable de mezcla de concreto fluido
20 en un material de construcción rígido una vez que sale del cabezal de la impresora para asegurar la estabilidad dimensional del material de depósito.

Un objetivo de la presente invención es, por lo tanto, un método de producción industrial de impresión 3D
25 para material de construcción fresco que contiene un

aglutinante hidráulico, dicho método comprende las siguientes etapas:

- 5 a) Preparar un material de construcción premezclado (CM1) en mezcladora de tipo concreto o la planta de procesamiento por lotes de concreto o la mezcladora de concreto estacionaria local o camión de concreto, a partir del siguiente diseño de mezcla:
- aglutinante (250 a 700 kg/m³);
 - 10 - agua (100 a 455 kg/m³);
 - arena (400 a 1100 kg/m³);
 - agregados que tienen un tamaño de 4-16 mm, preferentemente de 4-12 mm (400 a 1200 kg/m³);
- 15 b) transportar CM1 obtenido en a) de la mezcladora de tipo concreto o la planta de procesamiento por lotes de concreto o la mezcladora de concreto estacionaria local o camión de concreto, a un sitio de trabajo
- 20 equipado con un equipo de impresión 3D;
- c) opcionalmente transferir el CM1 a un contenedor intermedio en el sitio de trabajo;
- d) mover el CM1 hacia un cabezal de la impresora del equipo de impresión 3D;
- 25 e) añadir un primer (ADMS1) y/o segundo (ADMS2) sistema de mezclas al CM1, hacia

arriba de la boquilla del cabezal de la impresora del equipo de impresión, a una distancia comprendida entre 0,2m y 4m de la boquilla, para obtener un segundo material de construcción (CM2), siempre que:

ADMS1 se añada en la etapa e) cuando ADMS2 se haya añadido en la etapa a), b), c) y/o d);

ADMS2 se añada en la etapa e) cuando ADMS1 se haya añadido en la etapa a), b), c) y/o d); o

ADMS1 y ADMS2 se añadan ambos en la etapa e); y

en donde ADMS1 comprende al menos un componente soluble en agua no iónico, de alto peso molecular y se dosifica en un rango entre 0,0001 a 0,5 % en peso del contenido de aglutinante;

en donde el ADMS2 comprende al menos un sistema polimerizado que contiene un sistema conjugado o aromático/no aromático, homocíclico/heterocíclico, monoanular, bianular o polianular que incluye grupos funcionales solubilizantes, y se dosifica en un rango de 0,05 a 5 % en peso del contenido de aglutinante, preferentemente de 0,1 a 3 % en peso del contenido de

aglutinante, con mayor preferencia de 0,60 a 2 % en peso del contenido de aglutinante;

f) extrudir el CM2 obtenido en e) a través de la boquilla del cabezal impreso del equipo de impresión;

g) recuperar el material de construcción rígido (CM2S) después de la boquilla del cabezal impreso del equipo de impresión.

Las pruebas experimentales han demostrado que
10 optar por añadir primero el ADMS2, respectivamente el ADMS1, al material de construcción CM1 y después poner rígido el CM1 añadiendo el ADMS1, respectivamente el ADMS2, no tiene efecto sobre la reología ni sobre la calidad de impresión del CM2 y del CM2S, ni sobre las resistencias del
15 material de construcción en proceso de endurecimiento impreso.

El ADMS2 y el ADMS1 pueden, por lo tanto, añadirse conjunta o separadamente al CM1 mediante dispositivos de bombeo y dosificación, en el cabezal de
20 la impresora, usando una o dos entradas (13). Añadir tanto el ADMS2 como el ADMS1 directamente en el cabezal de la impresora no afecta la reología ni la calidad del material impreso CM2S. Por ejemplo, ADMS2 se añade a CM1 en la etapa a), b), c) y/o d), y ADMS1 se añade en la
25 etapa e). Por ejemplo, ADMS1 se añade a CM1 en las etapas a), b), c) y/o d) y ADMS2 se añade en la etapa e). Por

ejemplo, ADMS2 se añade a CM1 en la etapa c) y/o d), y ADMS1 se añade en la etapa e). Por ejemplo, ADMS1 se añade a CM1 en las etapas c) y/o d) y ADMS2 se añade en la etapa e).

5 De acuerdo con una modalidad particular de la presente invención, e independientemente de si se selecciona ADMS2 o ADMS1 como el primer sistema de mezcla añadido a CM1, el método de producción industrial de impresión 3D comprende además (i) un tercer sistema de
10 mezcla (ADMS3), que se añade al CM1 en la etapa a), b), c), d) y/o e); y/o (ii) un agente reductor de agua (WRA, por sus siglas en inglés), que se añade en la etapa a), b), c) y/o d); y

en donde ADMS3 comprende componentes
15 adicionales seleccionados del grupo que consiste en aceleradores de fraguado o endurecimiento, pigmentos, incorporadores de aire, agentes anticongelantes, retardantes y cualquier mezcla de estos, y se dosifica en un rango de 0,1 a 3,5 % en peso del contenido de
20 aglutinante.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, CM1 comprende además en las etapas a) o d) al menos un componente entre: espuma, agregados livianos, fibras orgánicas, minerales y metálicas, o cualquier
25 combinación de estas, agentes de relleno, micro o nano silicatos, pigmentos, humos de sílice, vidrio activado,

puzolanas, escoria granulada, cenizas volantes, arcilla activada, acelerador de ajuste, incorporador de aire, reductor de contracción, activadores, sistemas de mezcla autocurables. Por ejemplo, CM1 comprende además fibras
5 minerales y/o metálicas.

De acuerdo con una modalidad particular del método de la presente invención, el aglutinante es un cemento seleccionado de cemento Portland común (CEM, CEM II, CEM III, CEM IV) o un aglutinante sin cemento que
10 contiene escoria, cenizas volantes, puzolanas naturales, microsílíce, arcilla activada, piedra caliza, óxido de calcio, cloruro de calcio o cualquier combinación de estos y el sistema de mezcla.

De acuerdo con una modalidad particular del
15 método de la presente invención, ADMS1 es un componente soluble en agua, no iónico y de alto peso molecular seleccionado de polietilenglicol (PEG) u óxido de polietileno (PEO), poliamina o una mezcla de estos. El ADMS1 tiene un contenido sólido comprendido de 0,0001 (1e-
20 4% en peso) a 2 o 0,5% en peso del contenido de aglutinante, preferentemente de 0,001 a 2% en peso o de 0,001 a 1% en peso del contenido de aglutinante, con mayor preferencia de 0,001 a 0,003% en peso del contenido de aglutinante. Por ejemplo, el PEG consiste en cadenas de
25 éter dimetílico repetitivas con grupos terminados en

hidroxilo, $\text{OH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-OH}$, cuyo contenido de sólidos comprende entre 0,001 % en peso y 2 % en peso o 0,001 % en peso y 1 % en peso del contenido de aglutinante. Por ejemplo, la poliamina es un copolímero de poliamina que
5 puede tener un rango de peso molecular bajo a alto y una carga catiónica baja a alta, cuyo contenido sólido comprende entre 0,0001 % en peso ($1\text{e-}4$ % en peso) y 0,5 % en peso del contenido de aglutinante, preferentemente de 0,001 % en peso y 0,003 % en peso del contenido de
10 aglutinante.

De acuerdo con una modalidad particular del método de la presente invención, ADMS2, que reacciona con ADMS1 para transformar CM1 en CM2, comprende al menos un sistema polimerizado que puede ser químico y que contiene
15 un sistema conjugado o aromático/no aromático, homocíclico/heterocíclico, monoanular, bianular o polianular (polianular equivale a uno o más anillos de cualquier tamaño) **seleccionado de benceno, triazina,** naftaleno, antraceno, pireno, fenantreno, isoquinolina,
20 criseno, que contiene grupos funcionales solubilizantes tales como sulfato, ácido carboxílico, nitratos.

De acuerdo con una modalidad particular del método de la presente invención, ADMS2 se dosifica al material de construcción impreso mediante impresión 3D
25 (CM2S) en un rango de 0,05 a 5 % en peso del contenido de aglutinante, preferentemente de 0,1 a 3 % en peso del

contenido de aglutinante, con mayor preferencia de 0,60 a 2 % en peso del contenido de aglutinante.

De acuerdo con una modalidad particular del método de la presente invención, la relación en peso de sólidos entre ADMS1 y ADMS2 varía de 1/2000 a 1/200 en el material de construcción CM2 o CM2S.

Otro objetivo de la presente invención es también usar un CM2S para producir continuamente rieles, placas, barreras, varillas, barras, tubería hueca, tejas o lo similar; o para depositar mediante impresión 3D capas sucesivas para formar paredes, pilotes, pilares o lo similar.

La importante rigidez expresada por un valor de cizallamiento de fluencia del CM2S, por ejemplo, puede medirse, como se verá en los ejemplos siguientes, usando una paleta de cizallamiento, lo que demuestra la capacidad de mantener la forma después de la extrusión del material de construcción después de añadir ADMS1, debido a una fuerte interacción química entre ADMS2 y ADMS1. La reacción en la forma una polimerización produce una red conectada 3D que reduce inmediatamente la fluidez de la construcción mediante un efecto matriz y proporciona propiedad de rigidez que permite que el material extrudido/impreso soporte su propio peso sin deformación, manteniendo dimensiones estables y geometrías de partes/capas provenientes de la boquilla/matriz

El efecto de rigidez es el resultado de las interacciones electrostáticas (CH- π) entre el ADMS1 (p. ej., PEO/PEG) y ADMS2 (p. ej., anillo de naftaleno en el naftaleno sulfonato poli β) donde la densidad de electrones se desplaza del sistema π aromático a los protones de etileno del ADMS1. El alto peso molecular del ADMS1 y la red polimérica del ADMS2 potencia la resistencia de unión y por lo tanto la formación de una red supramolecular que da el aumento en el estrés de rendimiento y por lo tanto resulta en la reacción de rigidez observada.

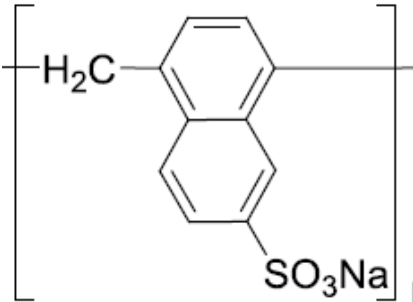
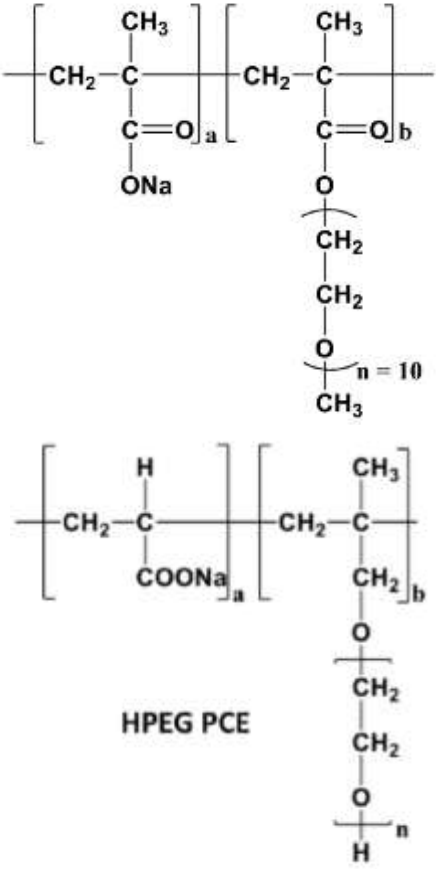
Definiciones

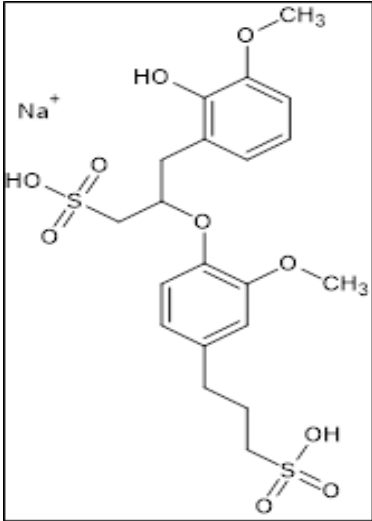
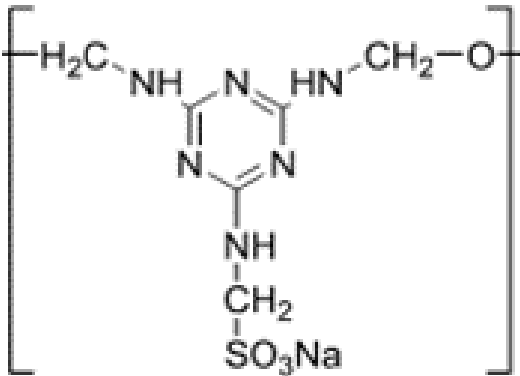
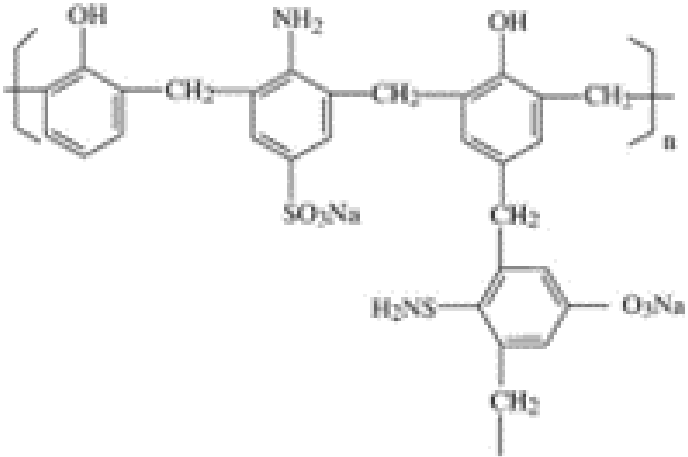
Acelerador	Para aumentar la velocidad de hidratación del cemento hidráulico, acortar el tiempo de fraguado y aumentar la velocidad de desarrollo temprano de resistencia. Permite que el material se acumule ya que resistiría la presión de las capas superiores.
Mezcla	Mezclas químicas usadas para modificar o mejorar las propiedades del concreto en estado fresco y endurecido. Podrían ser arrastrantes de aire, reductores de agua, retardantes de fraguado, aceleradores, estabilizadores, superplastificantes y otros.
Arrastrante de aire	Volumen total de aire arrastrado en el concreto mediante el arrastrante de aire.
Agregados	Los agregados son materiales granulares inertes tales como arena, grava, o piedra triturada que, junto con el agua y el cemento Portland, son un ingrediente esencial en el concreto.
Relación de aspecto	La relación de longitud a ancho de las partes individuales de fibra.
Aglutinante	Material mineral con propiedades endurecedoras, incluidos cementos o puzolanas o cualquier mezcla de ambos, escoria granulada de horno molida (GGBS), cenizas volantes, relleno de caliza con microsílíce o cualquier mezcla de estos.
Contenido de aglutinante	Suma de los pesos respectivos de todos los tipos

o contenido de aglutinante total	de aglutinantes presentes en un diseño de mezcla dado
Cemento	Aglutinante que fragua y endurece y une los materiales. El cemento más común es el cemento Portland común (OPC) y una serie de cementos Portland mezclados con otros materiales cementosos.
Agregados gruesos	Minerales manufacturados, naturales o reciclados con un tamaño de partícula mayor que 4 mm y un tamaño máximo menor que 40 mm
Concreto	El concreto es principalmente una combinación de aglutinante hidráulico, arena, agregados finos y/o gruesos, agua. También puede añadirse mezcla para proporcionar propiedades específicas tales como fluidez, menor contenido de agua, aceleración...
Consistencia	Grado de humedad del concreto.
Materiales de construcción	Cualquier material que pueda usarse para construir elementos o estructuras de construcción. Incluye concreto, mampostería (bloques de ladrillos), piedra, ICF...
Fibra	Material usado para aumentar el rendimiento estructural del concreto. Las fibras incluyen: fibras de acero, fibras de vidrio, fibras sintéticas y fibras naturales.
Material de construcción fresco	Estado de un material de construcción (p. ej., concreto) desde el momento en que se añade agua hasta el momento en que comienza a fraguarse, tiene plasticidad que le permite moverse, deformarse y/o moldearse, aunque este no es un factor permanente.
Agregados finos o arena 0-4	Minerales elaborados, naturales o reciclados con un tamaño de partícula típicamente mayor que 0 mm y un tamaño máximo menor que 4 mm
Resistencia a la flexión	Es la resistencia medida en pruebas de flexión de 3 puntos (muestras prismáticas muestreadas de 500 mm x 150 mm x 150 mm) de acuerdo con la norma EN 14651
Concreto de alta resistencia	La resistencia de este tipo de concreto es mayor que 41 Mpa.
Agregado de peso liviano	Cualquier agregado con una densidad a granel aparente seca de menos de 1200 kg/m ³ .
Resistencia mecánica	Resistencia mecánica de las fibras antes de la ruptura.
Adición de minerales	Aditivo mineral (que incluye los siguientes polvos: humos de sílice, cenizas volantes, escorias) añadido al concreto para potenciar propiedades frescas, desarrollo de resistencia a la compresión y mejorar la durabilidad.
Puzolana natural	Material aluminosilicato de origen volcánico que reacciona con hidróxido de calcio para producir hidratos de silicato de calcio o CSH, como se conoce en la hidratación del cemento Portland.
Concreto de resistencia normal	La resistencia de este tipo de concreto variará de 10 Mpa a 40 Mpa. El concreto de resistencia normal tiene un tiempo de fraguado inicial de 30 a 90 minutos que depende de las propiedades del cemento y de las condiciones climáticas del

	sitio de construcción.
Cemento Portland regular	Cemento hidráulico fabricado al moler clinker con yeso. El cemento Portland contiene silicato de calcio, aluminato de calcio y fases de ferroaluminato de calcio. Estas fases minerales reaccionan con el agua para producir resistencia.
PCE	Los PCE son copolímeros de ácido policarboxílicos usados como una clase de mezclas de cemento y concreto, y son polímeros tipo peine que se basan en: una cadena principal polimérica hecha de acrílico, metacrílico, ácido maleico, y monómeros relacionados, que se injerta con polioxialquileno de cadenas laterales. El injerto podría ser, pero no se limita a, éster, éter, amida o imida.
Humos de sílice	Fuente de silicio amorfo obtenido como subproducto de la producción de aleaciones de ferrosilicio y silicio. También conocido como microsílíce.
Asentamiento	La consistencia del concreto fresco antes de que se fragüe, cuanto mayor es el asentamiento, más fluido es el concreto. Medido en mm.
Rigidez	Capacidad para mantener la forma después de la extrusión sin fluir ni colapsar. Se caracteriza por un valor de la paleta de cizallamiento o un asentamiento reducido, antes del tiempo de fraguado del concreto fresco. Un concreto rígido permanece blando y puede deformarse plásticamente siempre que la tensión sea lo suficientemente alta.
Desarrollo de resistencia - fraguado/endurecimiento	El tiempo de fraguado comienza cuando el material de construcción cambia de plástico a duro y fuerte. En la etapa dura, el material ya no puede verterse o moverse más. Después de esta fase el desarrollo de la resistencia corresponde al endurecimiento del material
Aplicaciones estructurales	Un material de construcción se considera estructural tan pronto como la resistencia a la compresión del material es mayor que 25 Mpa
Superplastificantes	Los superplastificantes se relacionan con una clase de mezcla química usada en composiciones de cemento hidráulico como el concreto de cemento Portland que tiene la capacidad de reducir en gran medida la demanda de agua manteniendo al mismo tiempo una buena dispersión de las partículas de cemento. En particular, los superplastificantes evitan la agregación de partículas y mejoran las propiedades reológicas y la maleabilidad del cemento y concreto en las diferentes etapas de la reacción de hidratación.
Aglutinante total	Es la suma de todos los componentes cementosos (cemento, ceniza volante, escoria, humos de sílice, etc.)
w/b	Masa total de agua libre (w) en kg dividida entre la masa aglutinante total en kg
WRA	Los agentes reductores de agua (WRA) se relacionan con diversos tipos de plastificantes o superplastificantes, con la capacidad de reducir la demanda de agua en una mezcla cementosa; por lo tanto, aumentan la resistencia

	final mientras se mantiene una buena trabajabilidad.
Capacidad de funcionamiento	La capacidad de funcionamiento de un material se mide con una prueba de asentamiento (Tabla A: asentamiento)
CM1	Material de construcción de acuerdo con la invención en la etapa A
CM2	Material de construcción de acuerdo con la invención que contiene tanto ADMS2 como ADMS1
CM2S	Material de construcción rígido en la salida de la boquilla de impresión

Mezcla/nombre del aditivo	Ejemplos estructurales
PNS: Polinaftaleno sulfonato	
PCE: Éter de policarboxilato/super plastificante de éster	 HPEG PCE

Plastificante lignosulfonato (LS)	
Polimelamina sulfonato (PMS)	
SFS: ácido sulfanílico-fenol- formaldehído	

La información relevante relacionada con las normas y pruebas normativas con respecto a la medición de la consistencia del concreto se describe en A y B, C

Tabla A- Consistencia del concreto (asentamiento) con respecto a las normas EN (europeas) y FR (francesas) y pruebas normativas.

EN 12350-2		NF P 18-305	
Consistencia	asentamiento [mm]	Consistencia	asentamiento [mm]
S1	10 a 40	Rígido	0 a 40
S2	40 a 90	Plástico	50 a 90
S3	100 a 150	altamente plástico	100 a 150
S4	160 a 210	fluido	> 160
S5	> 220	Muy fluido	>210 mm

5

Tabla B - Consistencia del concreto (flujo) con respecto a las normas EN 12350-8 (europeas)

EN 206-1	
categoría	Flujo [mm]
SF1	550 -650
SF2	660 -750
SF3	760 - 850

10 Tabla C- Consistencia de la rigidez del concreto medida mediante probador de la paleta de cizallamiento manual y evaluación visual. Probador equipado con una cuchilla modificada de 100 mm x 50 mm.

Valor de la paleta de cizallamiento		
Evaluación de la capacidad de extrusión	Valor de cizallamiento (kPa)	Consistencia concreta
No extrudible	0-20	Fluido
Extrudible	20-50	Asentamiento bajo o ninguno/sólido/suave
No extrudible	> 50	Seco/muy rígido/duro

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 representa (A) una representación
5 esquemática de una planta mezcladora de concreto (B) una
representación esquemática del dispositivo de la invención
que puede usarse para realizar la invención reivindicada,
presentada para comprender mejor la invención.

La Figura 2 muestra la evolución de las
10 mediciones calorimétricas de CM1 que contienen diferentes
dosificaciones de ADMS1.

Ejemplos

15 Ejemplo 1: Propiedades de un material de construcción CM1
+ SOLO ADMS1 (no forma parte de la invención reivindicada)

Medimos experimentalmente, usando la paleta de
cizallamiento de fluencia, el nivel de rigidez que se
puede obtener usando solo ADMS1 (sin adiciones previas de
20 ADMS2 en CM1), añadido a Test-CM1 (preparado de acuerdo
con el diseño de mezcla que se indica a continuación)
cerca o en el cabezal de la impresora. En la Tabla D1 se
muestran los resultados obtenidos con diversas
dosificaciones. La Tabla D2 también muestra el efecto de
25 la dosificación de ADMS1 sobre el tiempo de fraguado de
la prueba CM1 usando una calorimetría automática, con el

siguiente diseño de mezcla: CEM I 52,5R 450 kg, 0-4 arena redonda 769 kg/m³ y 4-8 agregado redondo 846 kg/m³ y agua W/B=0,50.

- 5 Tabla D1 evolución del cizallamiento de fluencia medido en la prueba CM1 en función de la dosificación de ADMS1 en porcentaje en peso del aglutinante (cemento)

Dosificación de ADMS1 (% en peso del contenido de aglutinante)		Flujo de asentamiento inicial (mm) a 1-3 minutos después de mezclar	Cizalla inicial (kPa) después de 1-3 min de mezclar
0		480	10
6,67e-4	Dosis regular promedio para impresión 3D	470	12
2,00e-3	3 veces la dosificación regular	470	10
6,67e-3	10 veces la dosificación regular	470	13
6,67e-2	100 veces la dosificación regular	470	10

- 10 Tabla D2: Evolución del tiempo de fraguado de la prueba-CM1 con la dosificación de ADMS1

Dosificación de ADMS1 (% del contenido de aglutinante)	Tiempo de fraguado (h)	Resistencia a la compresión de 24 h en cubos (MPa)
0	>4h	20,4
6,67e-4	>4h	19,5
2,00e-3	>4h	21,0
6,67e-3	>4h	19,0
6,67e-2	>4h	20,8

El ADMS1 por sí solo no produce ninguna aceleración del fraguado de CM1 y, al tener un efecto pseudodispersante, disminuye la viscosidad de CM1 en lugar de aumentarla. Por lo tanto, ADMS1 y ADMS2 usados
5 individualmente en CM1 no pueden considerarse ni agentes aceleradores ni modificadores del aumento de la viscosidad, ya que, si se usan solos, no satisfacen los criterios de cizallamiento/extrudabilidad de CM2.

En las tablas D1 se puede ver que la adición de
10 ADMS1 por sí sola no produce ninguna modificación reológica en la composición de la mezcla de concreto, por lo que no será posible imprimir CM1 + ADMS1, ya que el concreto será demasiado fluido al no producirse ninguna rigidez.

De manera similar, se puede ver en la tabla D2
15 que la adición de ADMS1 por sí sola no influye en el tiempo de fraguado de CM1 + ADMS1 durante horas, incluso en dosis 100 veces superiores a las usadas en la presente invención.

La adición de ADMS1 por sí sola no permite que
20 CM1 sea imprimible, ya sea por el aumento de la viscosidad (modificación reológica) o por la reducción del tiempo de fraguado (acelerador).

Ejemplo 2: Implementación del método reivindicado para la producción de material de construcción fresco

Los ejemplos que se muestran a continuación se basan en un diseño experimental simplificado que considera principalmente añadir primero ADMS2 a CM1 y después añadir ADMS1 a CM1. La invención no se limita a los ejemplos proporcionados y, por supuesto, se cubre cualquier combinación de acuerdo con la invención. La implementación del proceso de la presente invención no se limita por el esquema presentado en la Figura 1 (A y B).

Los diseños de mezcla descritos en las Tablas E y F a continuación se obtuvieron usando el proceso de procesamiento por lotes convencional de concreto muy conocido por el experto en la técnica, en una mezcladora convencional de 500 l de capacidad, de acuerdo con el proceso reivindicado y las Figuras 1A y B.

Los cementos usados son cementos comercializados disponibles en Europa.

Los agregados son calcáreos/sílice con un tamaño de 4 a 16 mm.

La arena es de base calcárea/sílice con tamaños de 0 a 4 mm.

Los agregados de peso liviano y la arena se obtienen de arcilla expandida o vidrio expandido, con densidades a granel de 150 kg/m^3 a 1000 kg/m^3 .

Las fibras metálicas se caracterizan por una relación longitud a diámetro en un rango de 20 y 120, con una longitud total ubicada entre 10 mm y 100 mm. Las fibras metálicas son fibras rectas o en forma de gancho con resistencia a la tracción localizadas entre 600 MPa y 4000 MPa y Módulo E ubicado entre 185 GPa y 215 GPa.

Alternativamente, las fibras orgánicas o las fibras minerales han sido como se describe en el EP3307692B1.

Los tamaños de boquillas de impresión 3D están en rango de 10 cm² a 150 cm², preferentemente de 20 cm² a 100 cm² con formas rectangulares, redondas, cuadradas o elípticas, o cualquier otra forma.

Se midieron las propiedades de consistencia de acuerdo con los detalles proporcionados en las Tablas A, B y C.

La rigidez se mide usando un probador de la paleta de cizallamiento manual o evaluación visual (capacidad para mantener la forma después de la extrusión). La resistencia se mide en cubos estándar EN en compresión de acuerdo con la norma EN 12390-3.

Tabla E: ejemplos de diseños de mezcla y propiedades usando agregados de silicatos/calizas densos y arena

25

	MD1	MD2	MD3	MD4	MD5	MD4-1
--	-----	-----	-----	-----	-----	-------

Tipo de aglutinante principal	Cemento	Cemento	Cemento	Cemento	Cemento	Cemento
Dosificación de aglutinante principal kg/m ³	400	420	370	450	450	450
Segundo tipo de aglutinante	NA	Microsilíce	Agente de relleno de piedra caliza	NA	NA	NA
Dosificación de segundo aglutinante (kg/m ³)	NA	48	130	NA	NA	NA
Agua kg/m ³	202	215	190	200	202	200
Arena kg/m ³	755	762	736	798	755	798
Tamaño de agregados grandes	4-8 mm redondo	4-10 mm triturado	4-12 mm redondo	4-8 mm redondo	4-8 mm redondo	4-8 mm redondo
Agregados grandes kg/m ³	906	828	884	878	906	878
Fibras metálicas kg/m ³	NA	20	40	NA	NA	NA
Dosificación de aceleradores de ajuste (ADMS3) en % del contenido de aglutinante	0 %	0 %	0	3,05 %	1,75 % t	0,75 %
ADMS2	SFS	PNS	PNS	PNS	SFS	PNS
WRA	0	PCE	PCE	0	PCE	0
ADMS1	PEO/PEG	PEO/PEG	PEO/PEG	PEO/PEG	PEO/PEG	PEO/PEG
Dosificación de ADMS2 como un porcentaje del aglutinante total	1,20 % (5,4 kg/m ³)	0,68 % (3,18 kg/m ³)	0,40 % (2,00 kg/m ³)	1,00 % (4,50 kg/m ³)	0,015 % (0,67 kg/m ³)	1,00 % (4,50 kg/m ³)
Dosificación de WRA como un porcentaje del aglutinante total	0	0,2 % (0,94 kg/m ³)	0,06 % (0,30 kg/m ³)	0	0,27 % (01,22 kg/m ³)	0
Primer sistema de mezcla añadido a CM1	ADMS2	ADMS1	ADMS2	ADMS1	ADMS2	ADMS1
Segundo sistema de mezcla añadido a CM1 para obtener CM2	ADMS1	ADMS1	ADMS1	ADMS2	ADMS1	ADMS2
Consistencia de CM1 con	Flujo de asentamient	Flujo de asentamient	Flujo de asentamient	Flujo de asentamient	Flujo de asentamient	Flujo de asentamient

el primer sistema de mezcla añadido	o entre 300-550 mm	o entre 300-550 mm	o entre 300-550 mm	o entre 300-550 mm	o SF2	o entre 300-550 mm
Dosificación de ADMS1 de contenido de aglutinantes total	0,0011 % (0,005 kg/m ³)	0,0014 % (0,0065 kg/m ³)	0,0011 % (0,005 kg/m ³)	0,0012 % (0,0054 kg/m ³)	0,0011 % (0,005 kg/m ³)	0,0012 % (0,0054 kg/m ³)
Consistencia de CM2	Extrudible, sin concreto de asentamiento	Extrudible, sin concreto de asentamiento	Extrudible, sin concreto de asentamiento	Extrudible, sin concreto de asentamiento	No extrudible	Extrudible, sin concreto de asentamiento
Valor de la paleta de cizallamiento (kPa)	30	28	42	32	9	34
Resistencia a 1 día (en cubos)	19,6 MPa	25,2 MPa	27,4 MPa	20,0 MPa	18,6 MPa	21,2.0 MPa
Resistencia a 7 días (en cubos)	41,3 MPa	38,0 MPa	37,5 MPa	42,8 MPa	39,3 MPa	40,5 MPa
Resistencia a 28 días (en cubos)	50,4 MPa	48,0 MPa	46,8 MPa	49,9 MPa	47,2 MPa	47,9 MPa

Tabla F: Ejemplos de diseños de mezcla y propiedades usando agregados de peso liviano y arrastrante de aire

	MD1-L	MD2-L
Tipo de aglutinante principal	Cemento	Cemento
Dosificación de aglutinante principal kg/m ³	360	250
Segundo tipo de aglutinante	Cenizas volantes	NA
Dosificación de segundo aglutinante kg/m ³	200	NA
Agua kg/m ³	170	138
Arena de peso liviano kg/m ³	120,1	140
Tamaño de agregados de peso liviano grandes	2-10 mm	NA
Agregados de peso liviano grandes kg/m ³	406,5	0
Tipo de arrastrante de aire	NA	ISOFOAM 6000 de mezclas CEMEX GmbH
Contenido de aire medido	NA	50 %
Fibras metálicas	NA	
ADMS2	SFS	PNS
WRA	PCE	PCE
ADMS1	PEO/PEG	PEO/PEG
Dosificación de ADMS2 en	0,40 % o 2,24 kg/m ³	0,24 % o 0,6 kg/m ³

porcentaje en peso del contenido de aglutinante

Dosificación de ADMS1 en porcentaje en peso del contenido de aglutinante	0,0015 % (0,0084 kg/m ³)	0,0025 % (0,0063 kg/m ³)
Dosificación de WRA en % del contenido de aglutinante	0,06 % o 0,34 kg/m ³	0,30 % o 0,75 kg/m ³
Primer sistema de mezcla añadido a CM1	ADMS2	ADMS1
Segundo sistema de mezcla añadido a CM1 para obtener CM2	ADMS1	ADMS2
Consistencia de CM1 con el primer sistema de mezcla añadido	S4-S5	S4-S5
Otra consistencia de CM1 con el primer sistema de mezcla añadido	SF1 a SF3	SF1 a SF3
Dosificación de aceleradores de ajuste (ADMS3) en % del contenido de aglutinante	0,55 %	3,2 %
Consistencia de CM2	Extrudible	Extrudible
Resistencia a 1 día	21 MPa	0,5 MPa
Resistencia a 7 día	36 MPa	1 MPa
Resistencia a 14 día	40 MPa	1,5 MPa
Resistencia a 28 día	43 MPa	2 MPa

El material de construcción moldeable y extrudible CM1 se prepara en una planta de concreto (A), típicamente con la ayuda de un recipiente mezclador (1) con 5 aspas mezcladoras (2), de acuerdo con los diseños de mezcla descritos en las tablas E y F. Los diversos ingredientes de CM1, así como posiblemente ADMS2, ADMS1 y VMA, se almacenan, por ejemplo, en una serie de silos (3) o dispensadores en la planta dosificadora.

10 El CM1 mixto homogeneizado que opcionalmente puede contener ADMS2 o ADMS1 se transfiere de la unidad de mezcla (1, 2) a un camión de concreto (CT) que está transportando CM1 al sitio de trabajo de impresión 3D.

En el sitio de trabajo, el CM1 se transfiere desde el camión de concreto CT usando, por ejemplo, una bomba de concreto (4) y una tubería (5) (o cualquier otro medio de transporte continuo o discontinuo) al cuerpo de la impresora 3D (6/8), que comprende, entre otros, un dispositivo de bombeo (9) y una boquilla/matriz (10). Alternativamente, el CM1 se vierte primero desde el camión de concreto CT en una tolva o un tanque de almacenamiento de transición (BT) o cualquiera de los similares (no mostrado) conectado al cuerpo de la impresora 3D (6/8) a través de la bomba 4 y la tubería 5 y se transporta al dispositivo de impresión (6, 8, 10) equipado con una bomba o un tornillo infinito (9).

Dependiendo de qué sistema de mezcla ADMS2 o ADMS1 se añada primero, la misma primera mezcla añadida se puede agregar en CM1 en varias etapas del proceso (p. ej., en la planta de premezclado, durante el transporte, durante el almacenamiento en el sitio de trabajo, o en el cabezal de la impresora, mientras que el segundo sistema de mezcla ADMS2 o ADMS1 solo puede añadirse en el cabezal de la impresora para transformar CM1 en CM2 y finalmente CM2S.

Una entrada (11) (no se muestra) proporcionada en el cuerpo del cabezal del extrusor/de la impresora (6/8), permite la adición del ADMS1 o ADMS2 al CM1 para obtener CM2 que se mueve hacia la matriz o la boquilla

(10), que contiene tanto ADMS2 como ADMS1. El material de construcción CM2, que contiene tanto ADMS2 como ADMS1, que reaccionan juntos para formar la red 3D de polímeros, se extrude a través de la boquilla (10). El motor del
5 cabezal de la impresora (6) y el tornillo infinito (9) se seleccionan para que el CM2 rígido (CM2S) pueda extrudirse a través de la boquilla de impresión (10). En otra modalidad particular, el cabezal de la impresora (6) puede incluir dentro del cuerpo (8) una mezcladora o un
10 conjunto de cuchillas mezcladoras (no mostradas), ubicadas hacia arriba del tornillo infinito (9).

El material de constitución rígido resultante (CM2S), que sale de la boquilla o de la matriz (10) es suficientemente resistente para soportar su propio peso
15 sin cambios dimensionales, por ejemplo para formar una parte o una capa de deposición continua sobre capas previamente impresas/depositadas. Las dosificaciones reivindicadas de ADMS2 y ADMS1 permiten obtener valores de cizallamiento de fluencia entre 20 y 50 kPa para los
20 diversos diseños de mezcla de concreto que se usaron para las pruebas de impresión 3D. Estos valores son superiores en más de un orden de magnitud a los obtenidos en EP3260258B1 usando agentes modificadores reológicos en morteros, lo que demuestra que la rigidez de CM2 (y CM2S)
25 es mucho mayor gracias a la presente invención, lo que permite, entre otras cosas, usar agregados de mayor

tamaño que permanecen estables en CM2S sin riesgo de segregación.

Finalmente, la aplicación exitosa de la invención se realizó usando aglutinantes no cementosos (p. ej., geopolímeros) obtenidos usando escoria, escoria granulada de horno molida, puzolanas naturales, residuos de vidrio activados mecánicamente o subproductos industriales de silicatos de aluminio, cenizas volantes o cualquier combinación de estos. Con respecto a la presente invención, el proceso requiere añadir un activador químico a CM1 o a ADMS2 (p. ej., silicatos solubles, silicatos coloidales, Na(OH) o Ca(OH)_2 , etc.) y los tipos exactos de productos químicos para ADMS2 y ADMS1 dependen del tipo de aglutinantes y no se describen en esta solicitud.

Descripción de los resultados

Aunque la invención no se limita a los ejemplos proporcionados en las tablas E y F, ya que podemos entender fácilmente que el rango de contenido de aglutinante (cemento y/o puzolanas) o el contenido de agregados puede ampliarse o modificarse dentro de los rangos reivindicados.

La Tabla E muestra que todos los diseños de mezcla de concreto y dosificaciones de ADMS2, PCE y ADMS1 ubicados dentro de los rangos respectivos reivindicados

pueden transportarse como concreto fluido hasta que se
ponen rígidos cerca de la boquilla de extrusión para
permitir la deposición del material de construcción CM2S
que mantendrá su forma una vez extrudida y permitirá
5 agregar capas adicionales de CMS2S sin colapsar bajo el
peso de las capas adicionales.

La secuencia de adición de ADMS1, ADMS2 y ADMS3
y WRA en CM1, antes de la obtención de CM2 no influye en
las propiedades reológicas finales de CM2 ni en la
10 resistencia mecánica obtenida después del endurecimiento.

Entre otros, el método de acuerdo con la
invención presenta un amplio alcance de ventajas que no
tienen equivalente en el arte previo:

- El método de acuerdo con la invención
15 permite imprimir materiales de construcción
que son verdaderos concretos, con tamaños de
agregados de hasta 16 mm /realmente
limitados por las dimensiones de la boquilla
de impresión ya que otras pruebas han
20 demostrado que se pueden usar agregados de
hasta 32 mm sin ningún efecto sobre las
propiedades de CM2S.
- El método de acuerdo con la invención evitar
tener silos (cemento, adiciones minerales,
25 agregados finos y gruesos, agua, mezclas,
etc.) para mezclar los componentes del

material de construcción para imprimir en el sitio de trabajo, evitando así mano de obra importante, etapas de recarga que consumen mucho tiempo, etc.

- 5 - El método de acuerdo con la invención mantiene todas las ventajas de los materiales de construcción mezclados en una planta mezcladora de concreto industrial, en términos de eficiencia de mezcla, calidad, 10 fiabilidad y calidad constante del material de construcción entregado.
- Además, el proceso de acuerdo con la invención permite imprimir cantidades importantes de material de construcción por 15 hora (dependiendo, sin embargo, de las dimensiones de la boquilla de impresión), que alcanzan hasta 6 m³/hora, lo que no tiene parangón en la industria actual. Esta capacidad se relaciona con la interacción 20 muy rápida entre ADMS2 y ADMS1, y con el hecho de que el proceso no depende de aceleradores de endurecimiento/fraguado ni de modificadores reológicos, que tienen un efecto limitado incluso cuando se usan en 25 conjunto.

- El proceso de acuerdo con la invención también es muy flexible, versátil y sólido en comparación con las soluciones propuestas en el arte previo ya que las adiciones de CMS1, CMS2 y opcionalmente CMS3 y WRA pueden adaptarse a las especificaciones de los contextos industriales y del sitio de trabajo.

El método de acuerdo con la invención presenta también las ventajas de evitar la necesidad de una mezcladora dedicada montada en el cabezal de la impresora (6,8) en combinación con el dispositivo de inyección transportador 9. Normalmente se requiere una mezcladora adicional montada en el cabezal de la impresora cuando se usan aceleradores configurados o si los ingredientes del material que se va a imprimir se mezclan o vuelven a mezclar cerca de la boquilla de impresión.

El método de acuerdo con la invención puede usarse para cualquier forma que pueda imprimirse en 3D (paredes, contenedores, recipientes, perfiles, pilares, losas, formas huecas, con un espesor de pared que varía de 0,01 m a 1,5 metros (pared simple o paredes múltiples paralelas).

El método de acuerdo con la invención también se puede usar para materiales de construcción extrudidos para producir perfiles, tubos, rieles, etc. a escala

industrial, sustituyendo la boquilla de impresión 3D por una matriz de extrusión.