

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 333**

21 Número de solicitud: 202030917

51 Int. Cl.:

B33Y 70/10 (2010.01)

C04B 18/04 (2006.01)

C04B 20/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

10.09.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.03.2022

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA (100.0%)

Avda. los Castros s/n

39005 Santander (Cantabria) ES

72 Inventor/es:

YORIS NÓBILE, Adrián Isidro;

MARTÍNEZ SÁNCHEZ, Jorge;

BLANCO FERNÁNDEZ, Elena y

CASTRO FRESNO, Daniel

54 Título: **Morteros de conchas marinas trituradas para impresión en 3D**

57 Resumen:

La presente invención está relacionada con nuevas composiciones para preparar cementos geopolímeros con buenas propiedades mecánicas y de imprimibilidad, adecuados para ser utilizados tanto como materiales de construcción como materiales para impresión 3D. Los cementos geopolímeros de la invención son obtenidos de residuos y/o subproductos de procesos industriales disminuyendo así el impacto ambiental y el consumo de CO₂ y sus procesos de obtención son rápidos, con bajo impacto ambiental y respetuosos con el medio ambiente.

DESCRIPCIÓN

Morteros de conchas marinas trituradas para impresión en 3D

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención está relacionada con el sector materiales de construcción, obtenidos de residuos y/o subproductos de procesos industriales, de manera particular con morteros que tienen buenas propiedades mecánicas y de trabajabilidad adecuados para ser utilizados
10 como material para impresión 3D.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En los últimos años, la tecnología de impresión 3D se ha extendido masivamente a múltiples
15 campos de la técnica incluyendo el ámbito de la construcción. En particular, la tecnología de fabricación aditiva es una de las tecnologías más desarrolladas y más concretamente, la fabricación mediante métodos de extrusión. Uno de los retos para que los morteros y hormigones puedan ser usados como material de impresión está en que estos tienen que tener buena resistencia y durabilidad, así como propiedades reológicas específicas, de
20 modo tal que el material tenga una buena fluidez en el momento que se incorpore a la impresora y pueda ser extruido por la boquilla. Una vez extruido, debe contar con una consistencia lo suficientemente elevada para que conserve su forma y permita la adición de capas superiores sin que se llegue a deformar el material en las capas inferiores, además de garantizar la adherencia entre las distintas capas de adición.

25 Se distinguen dos tipos de cementos: los cementos hidráulicos y los cementos geopoliméricos, también llamados cementos geopolímeros. Los cementos geopoliméricos son el resultado de una reacción de policondensación mineral, denominada geosíntesis, de manera contraria a los aglutinantes tradicionales hidráulicos en los que el endurecimiento es
30 el resultado de una hidratación de los aluminatos de calcio y de los silicatos de calcio. Los geopolímeros que comprenden alumino-silicatos también se conocen como geopolímeros alumino-silicatos, cementos geopolímeros o poli(sialato), cuya red de sialato está constituida por unos tetraedros SiO_4 y AlO_4 alternativamente enlazados por unos átomos de oxígeno. Los cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , H_3O^+) presentes en las cavidades estructurales del poli(sialato)
35 equilibran la carga negativa de Al^{+3} en coordinación (IV). La fórmula empírica de los

polisialatos es: $Mn \{-(SiO_2)_z-AlO_2\}_n, wH_2O$, donde M es el catión K, Na o Ca, “n” el grado de polimerización y “z” es igual a 1, 2, 3 ó más, hasta 32. Los polímeros de red tridimensional (3D) son de tipo:

- 5 Poli(sialato) $Mn-(-Si-O-Al-O-)_n$, M-PS Si:Al=1:1
- Poli(sialato-siloxo) $Mn-(Si-O-Al-O-Si-O-)_n$ M-PSS Si:Al=2:1
- Poli(sialato-disiloxo) $Mn-(Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n$ M-PSDS Si:Al=3:1

Los cementos geopolímeros se pueden obtener utilizando otro tipo de silico-aluminato, como
 10 las cenizas volantes, residuo industrial de las centrales térmicas de carbón.

En el contexto de la presente invención, el término cemento hidráulico se define como un conglomerante formado a partir de una mezcla de arena caliza y arcilla (obtenida por ejemplo de cenizas volantes) calcinadas y posteriormente molidas, que tiene la propiedad de
 15 endurecerse después de ponerse en contacto con el agua. En el contexto de la presente invención, el término cemento geopolímero o cemento geopoliméricos se define como un conglomerante formado a partir de una mezcla de arena caliza y arcillas calcinadas y posteriormente molidas (como por ejemplo, cenizas volantes), que tiene la propiedad de endurecerse después de ponerse en contacto con el agua y una solución alcalina. En el
 20 contexto de esta invención, los términos cemento geopolimérico y cemento geopolímero se usan de manera indistinta y se refieren a lo mismo.

Los cementos geopolímeros se pueden usar en la construcción para impresión 3D. En este caso, es altamente deseable que los geopolímeros para impresión 3D en construcción
 25 puedan ser obtenidos de fuentes sostenibles, originando así un bajo impacto ambiental en su producción. En esta línea, se han desarrollado hormigones y morteros compuestos entre otros materiales de geopolímeros, obtenidos de materiales reciclados o de subproductos de procesos industriales, como las escorias molidas o cenizas volantes. Estos desechos comprenden aluminosilicatos, por lo que mezclados con una solución alcalina, actúan como
 30 aglomerantes de los cementos. Las soluciones alcalinas se conocen comúnmente como activadores; entre ellas se encuentra el hidróxido sódico, el hidróxido potásico, el silicato sódico o el silicato potásico.

Los geopolímeros también pueden comprender en su composición áridos reciclados como
 35 reemplazo, parcial o total, de los áridos naturales. Los áridos reciclados más habituales

proviene de los residuos de la construcción y demolición y de vidrios triturados. Un material alternativo a los áridos reciclados son las conchas marinas trituradas, que se obtienen como un residuo de la producción de pesca y cultivo de moluscos y que actualmente se depositan en vertederos u ocasionalmente se emplean como abono agrícola y alimento para aves. La gestión de residuos de conchas marinas genera en general un problema medioambiental, ya que para su descarte son depositados en vertederos, y si no son tratados previamente para eliminar sus partes orgánicas, generan una contaminación aún mayor en el entorno donde se depositen, causando además malos olores y la proliferación de hongos e insectos. La alta producción de este residuo y la poca demanda del mismo para poder usarlo en aplicaciones alternativas plantea un desafío en la búsqueda de otras estrategias para su valorización.

En los últimos años se han realizado estudios en relación al uso de conchas marinas, de distintas especies de moluscos, en la preparación de cementos como los publicados por Nazari et al., "Prediction early age compressive strength of OPC-based geopolymers with different alkali activators and seashell powder by gene expression programming," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1433–1442, Mar. 2013, C. Varhen et al., "Experimental investigation of Peruvian scallop used as fine aggregate in concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 136, pp. 533–540, Apr. 2017 o A. Wardhono, "1220-1230 The Effect of Seashell Waste on Setting and Strength Properties of," 2019. Estos tenían como principal objetivo la preparación y uso convencional de morteros u hormigones de cemento, pero no describen el uso de cementos geopolímeros con contenido de conchas marinas para uso en impresión 3D.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar materiales adecuados para impresión 3D que comprendan geopolímeros en donde se evite o reduzca el uso de áridos naturales, los cuales requieren de una explotación minera para su obtención y degradan las áreas naturales correspondientes y que, a la vez, puedan ser obtenidos con un bajo impacto ambiental a partir de residuos, preferiblemente de residuos de conchas marinas.

Las dosificaciones de mortero para obras convencionales (vertido en un encofrado) no son aptas para su empleo en impresión 3D; por tanto, es necesario desarrollar materiales adecuados para impresión 3D que tengan buena imprimibilidad, puedan mantener su forma y poseer buena resistencia en estado fresco y endurecido, además de ser capaz de soportar el peso de las capas aditivas superiores.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El primer aspecto de la invención está relacionado con una composición adecuada para preparar un geopolímero caracterizada porque comprende por lo menos:

- 5 – Cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F;
- Arena caliza;
- Conchas marinas trituradas;
- Disolución acuosa que comprende un hidróxido alcalino con una molaridad en un rango entre 12 hasta 16 M;
- 10 – Nano sílice;
- Micro sílice y;
- Agua;
- donde la concentración de la arena caliza está en un rango entre el 80 % hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición;
- 15 – donde la concentración de conchas trituradas marinas está en un rango entre el 80 % hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición;
- 20 – donde la concentración de la disolución acuosa que comprende un hidróxido alcalino está en un rango entre 50% hasta el 70% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición; y
- donde la cantidad de agua que se añade a la composición está en un rango entre
- 25 el 4% al 8% en peso con respecto al peso de cenizas volantes en la composición.

Las composiciones del primer aspecto proporcionan una buena reología a los cementos que se puede obtener a partir de estas para ser impresos, además de proporcionar cementos con buena capacidad de extrusión e imprimibilidad 3D, a la vez que mantiene buenas

30 propiedades, tales como densidad, flexión y compresión, además de ser más livianos. Estas composiciones permiten de manera ventajosa obtener cementos a partir de materiales reciclables con bajo impacto ambiental y bajo consumo de CO₂.

El segundo aspecto de la invención está relacionado con un cemento geopolímero que se obtiene a partir de la composición del primer aspecto, caracterizado porque comprende por lo menos:

- Cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F;
- 5 – Arena caliza;
- Conchas marinas trituradas;
- Hidróxido alcalino
- Nano sílice;
- Micro sílice y;
- 10 – Agua:

donde el porcentaje en peso de las conchas marinas y/o de arena caliza con respecto al total está, cada uno de ellos de manera individual, en un rango entre 18-36%;

15

donde el porcentaje en peso de las cenizas volantes con respecto al total está en un rango entre 23 hasta 30 %;

20

donde el porcentaje en peso del hidróxido alcalino con respecto al total está en un rango entre 9 hasta 13,5%.

El cemento geopolímero del segundo aspecto es adecuado para impresión 3D y tiene una buena capacidad de extrusión o imprimibilidad 3D, de modo que la mezcla tiene buena trabajabilidad para ser extruida por la boquilla de la impresora. Además, el cemento geopolímero del segundo aspecto, una vez extruido, tiene una consistencia adecuada que le permite mantener su forma y soportar el peso de las capas superiores sin deformarse.

25

El cemento geopolímero del primer aspecto presenta muy buenas propiedades, tales como densidad, flexión y compresión además de ser más livianos. Asimismo, los cementos del segundo aspecto tienen la ventaja que se obtienen a partir de materiales reciclables con bajo impacto ambiental y bajo consumo de CO₂.

30

El tercer aspecto de la invención está relacionado con un proceso para la preparación del cemento del segundo aspecto de la invención, que comprende por lo menos las etapas de:

- i) Mezclar la cantidad necesaria de arena caliza, conchas marinas trituradas, cenizas volantes y la micro sílice en un mezclador, el cual proporciona una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm, hasta que se obtiene una mezcla homogénea;
- 5 ii) Incorporar una disolución acuosa de un hidróxido alcalino al producto obtenido en la etapa anterior y mezclar proporcionando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta que se obtiene una mezcla homogénea;
- 10 iii) Incorporar agua a la mezcla obtenida en la etapa anterior y mezclar proporcionando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta obtener una mezcla homogénea, seguido de la adición de nano sílice y opcionalmente al menos un superplastificante aplicando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta obtener una mezcla homogénea;

15

Someter la mezcla de la etapa anterior a una velocidad de mezclado entre 200 hasta 300 rpm, seguido de un mezclado a una velocidad superior, entre 350 hasta 500 rpm, para proporcionar así una mezcla adecuada para su empleo en impresión 3D. El proceso para obtener los cementos del segundo aspecto es un proceso rápido y con bajo impacto ambiental y respetuoso con el medio ambiente.

20

El cuarto aspecto de la invención está relacionado con el uso de las composiciones del primer aspecto en la preparación de un cemento geopolímero, preferiblemente en la preparación de un cemento adecuado para impresión 3D. En una realización particular, el

25 cuarto aspecto está relacionado con el uso de la composición del primer aspecto en la fabricación de cementos geopolímeros para su uso en la construcción o de ingeniería civil.

El quinto aspecto de la invención está relacionado con el uso del cemento geopolímero del segundo aspecto como material de impresión 3D y/o en su uso como material en la

30 construcción o de ingeniería civil.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El primer aspecto de la invención está relacionado con una composición adecuada para

35 preparar un geopolímero caracterizada porque comprende por lo menos:

- Cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F;
 - Arena caliza;
 - Conchas marinas trituradas;
 - Disolución acuosa que comprende un hidróxido alcalino con una molaridad en un rango entre 12 hasta 16 M;
 - Nano sílice;
 - Micro sílice y;
 - Agua;
 - opcionalmente por lo menos un superplastificante;
- 10
- donde la concentración de la arena caliza está en un rango entre el 80 % hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición;
- 15
- donde la concentración de conchas trituradas marinas está en un rango entre el 80 % hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición;
- 20
- donde la concentración de la disolución acuosa, que comprende un hidróxido alcalino, está en un rango entre 50% hasta el 70% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición; y
 - donde la cantidad de agua que se añade a la composición está en un rango entre el 4% al 8% en peso con respecto al peso de cenizas volantes en la composición.
- 25
- La composición del primer aspecto es adecuada para la obtención de cementos geopolímeros para su uso en impresión 3D, así como para la obtención de cementos geopolímeros para su uso como material en la construcción o de ingeniería civil.
- 30
- Las cenizas volantes de la invención son cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F, las cuales se pueden obtener de residuos industriales que provienen de la combustión del carbón en centrales térmicas, altos hornos y calderas de calefacción. En una realización preferida de todos los aspectos de la invención, las cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F comprenden óxido de calcio (CaO) en un ratio en peso por debajo del 10% con respecto al total del peso de las cenizas volantes. Más preferiblemente, el ratio del óxido de

calcio (CaO) está por debajo del 6% en peso con respecto al total del peso de las cenizas volantes.

En una realización preferida, las cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F comprenden

5 SiO₂ y Al₂O₃, preferiblemente el porcentaje en peso de ambos está entre el 70% hasta el 90% con referencia al total de las cenizas volantes. Las cenizas volantes pueden contener también MgO, SO₃, NaO y/o K₂O. El tamaño de partícula de las cenizas volantes se midió por granulometría. El 90 % de las partículas de las cenizas volantes tiene un tamaño de

10 partícula medio en volumen igual o inferior 100 micras; preferiblemente, el 90 % de las partículas de las cenizas volantes tiene un tamaño de partícula medio en volumen igual o inferior a 100 micras. Incluso más preferiblemente, el 90 % de las partículas de las cenizas volantes tiene un tamaño de partícula medio en volumen igual o inferior a 50 micras.

La arena caliza de la presente invención está compuesta mayoritariamente por carbonato de

15 calcio (CaCO₃), generalmente calcita. En una realización particular, la arena caliza comprende trazas de magnesita (MgCO₃) y otros carbonatos. En otra realización particular la arena caliza también puede contener pequeñas cantidades de minerales como arcilla, hematita, siderita y/o cuarzo.

20 En una realización preferida la arena caliza tiene un tamaño de partícula medio en volumen medido por granulometría inferior a 4 mm, preferiblemente el tamaño de partícula medio en volumen de la arena caliza medido por granulometría está comprendido en un rango entre 4 mm hasta 0,05 mm. Más preferiblemente, entre 3 mm hasta 0,05 mm. Aún más preferiblemente, el 90% de las partículas tiene un tamaño de partícula medio en volumen en

25 un rango entre 4 mm hasta 0,05 mm. Y todavía más preferiblemente, el 80 % de las partículas tiene un tamaño de partícula medio en volumen en un rango entre 2 mm hasta 0,250 mm y/o el 20% de las partículas tiene un tamaño de partícula medio en volumen inferior a 250 micras. La arena caliza con tamaños de partículas más pequeños, donde el 90% de las partículas medidas por granulometría tiene un tamaño de partícula medio en

30 volumen entre 0,8 mm hasta 0,05 mm, no mostró tan buenos resultados de flexión y compresión.

En una realización preferida de la composición del primer aspecto, las conchas marinas trituradas tienen un tamaño de partícula medido por granulometría comprendido entre 4 mm

hasta 0,05 mm, más preferiblemente entre 2 mm hasta 0,05 mm. Aún más preferiblemente, el 95% de las partículas tiene un tamaño de partícula medio en volumen en un rango entre 4 mm hasta 0,05 mm. Todavía más preferiblemente, el 80 % de las partículas tiene un tamaño de partícula medio en volumen en un rango entre 2 mm hasta 0,1 mm y/o el 20% de las partículas tiene un tamaño de partícula medio en volumen inferior a 125 micras.

Los tamaños de partícula preferidos de la arena caliza como de las conchas marinas trituradas mejoran la impresión de los cementos de la invención y los hacen más adecuados para impresión 3D. Preferiblemente, las conchas marinas trituradas de la invención comprenden óxido de calcio (CaO). En una realización, las conchas marinas de la presente invención comprenden óxido de calcio o/y óxido de silicio, óxido de aluminio o/y óxido de magnesio.

En una realización preferida de la composición del primer aspecto, el hidróxido alcalino puede ser seleccionado de hidróxido de sodio, hidróxido potásico, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el hidróxido alcalino de la invención es hidróxido sódico. El hidróxido alcalino se añade a la composición del primer aspecto en forma de disolución acuosa en una concentración molar en un rango entre 12-16 M. El hidróxido alcalino se usa como activador en la composición del primer aspecto, para endurecer el cemento que se genera en el segundo aspecto de la invención y proporcionarle las propiedades de imprimibilidad adecuadas para el uso de este cemento en aplicaciones de impresión 3D. Además del agua comprendida en la disolución que comprende el hidróxido alcalino, la composición del primer aspecto comprende una cantidad adicional de agua. Esta agua adicional mejora la trabajabilidad de la composición. Tal como se menciona en párrafos anteriores, la cantidad de agua que se añade a la composición del primer aspecto está comprendida en un rango entre el 4% al 8% en peso con respecto al peso de cenizas volantes.

El empleo de otros activadores como silicato sódico o silicato potásico proporcionaron una mezcla que no era adecuada para impresión 3D, ya que dichas mezclas no mantienen su forma de manera adecuada una vez extruidas. De manera desventajosa, las composiciones del primer aspecto que contenían silicato sódico o silicato potásico se endurecieron muy rápido, proporcionando composiciones que no resultaron adecuadas para su uso como material para impresión 3D, pudiendo, además, causar daños y demoras dentro del equipo de extrusión debido al endurecimiento rápido de dichas composiciones.

En una realización preferida, la composición del primer aspecto y el cemento del segundo aspecto no comprenden silicato sódico y/o silicato potásico.

5 La disolución acuosa que comprende por lo menos un hidróxido alcalino se utiliza en la composición del primer aspecto en una concentración en un rango entre 50% hasta el 70% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes, preferiblemente entre 55-65% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes. Dicho rango proporciona tiempos de endurecimiento adecuados, sin que estos sean demasiado rápidos a la vez que proporcionan buenas propiedades de densidad, flexión y compresión.

10

En una realización particular, la composición del primer aspecto comprende sílice. Preferiblemente comprende nano sílice, micro sílice o mezclas de las mismas. En el contexto de la presente invención, el termino nano sílice se refiere a nanopartículas de dióxido de silicio, preferiblemente amorfas. Preferiblemente, las partículas de nano sílice
15 tienen una densidad en un rango entre 1 hasta 2 g/cm³, más preferiblemente entre 1 hasta 1,3 g/cm³.

20

Y el termino micro sílice se refiere a micropartículas de dióxido de silicio. Su presencia proporciona buena resistencia mecánica para su empleo en la impresión 3D a mediano y largo plazo.

25

En una realización más preferida, la concentración de nano sílice está en un rango entre 4% hasta el 6% en peso con referencia al peso de las cenizas volantes y/o la concentración de micro sílice está en un rango entre 8% hasta el 12% en peso con referencia al peso de las cenizas volantes. Dichas concentraciones proporcionan cementos adecuados para impresión 3D con buenas propiedades de flexión, compresión y densidad, y mejoran la trabajabilidad y cohesión de la mezcla.

30

La nano sílice usada en la presente invención se puede usar como una suspensión de nano sílice amorfa. Ésta proporciona una buena trabajabilidad y cohesión de los cementos obtenidos a partir de la composición del primer aspecto, de manera que se obtienen cementos geopolímeros adecuados para su impresión 3D. A su vez, la nano sílice usada en una concentración en peso entre el 4 hasta 6% en la composición del primer aspecto de la invención facilita el uso de menor cantidad de activador, hidróxido alcalino. El reemplazo de

cenizas volantes o de arena caliza con micro sílice o nano sílice reduce considerablemente la huella de CO₂ en la fabricación de estos cementos.

En otra realización preferida, la composición del primer aspecto comprende un superplastificante, que actúa como un aditivo reductor de agua y mejora la fluidez de la composición del primer aspecto. En el contexto de la presente invención, el término superplastificante se refiere a plastificantes de las familias del naftaleno sulfonato y de las familias de los policarboxilatos. Preferiblemente, el superplastificante es un éter de policarboxilato y/o un éster de policarboxilato. Los policarboxilatos de la presente invención son polímeros de ácido acrílico o copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico o polímeros que se obtienen por polimerización del ácido acrílico para formar largas cadenas sobre las cuales se enlazan cadenas laterales de polióxido de etileno o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la viscosidad del policarboxilato es igual o inferior a 80 cps, medida a 20° C con Brookfield Sp00/60rpm, más preferiblemente igual o inferior a 70 cps.

Preferiblemente, el superplastificante es de la familia de los naftalenos sulfonatos, tales como Naftalén sulfonato de sodio condensado. Preferiblemente, el Naftalén sulfonato de sodio condensado tiene una densidad entre 1 hasta 1,3 g/cm³ y más preferiblemente, entre 1 hasta 1,1 g/cm³.

En una realización más preferida, el superplastificante se encuentra en una concentración en un rango entre el 6% hasta el 10% en peso respecto a la cantidad de cenizas volantes, que proporciona cementos geopolímeros adecuados para impresión 3D que poseen buenas propiedades mecánicas y físicas, además de ayudar a disminuir la cantidad de activador. Aún más preferiblemente entre el 7% hasta el 9%.

El segundo aspecto de la invención está relacionado con un cemento geopolímero obtenido a partir de la composición del primer aspecto de la invención.

El cemento geopolímero del segundo aspecto está caracterizado porque comprende por lo menos:

- Cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F;
- Arena caliza;
- Conchas marinas trituradas;
- Hidróxido alcalino

- Nano sílice;
- Micro sílice y;
- Agua
- Opcionalmente, al menos un superplastificante;

5

donde el porcentaje en peso de las conchas marinas y/o de arena caliza con respecto al total está, cada uno de ellos de manera individual, en un rango entre 18-36%;

10

donde el porcentaje en peso de las cenizas volantes con respecto al total está en un rango entre 23 hasta 30%;

donde el porcentaje en peso del hidróxido alcalino con respecto al total está en un rango entre 9 hasta 13,5%.

15

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, el porcentaje en peso de la arena caliza está en un rango entre 18 hasta 36%, más preferiblemente, 20 hasta 32%.

20

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, el porcentaje en peso de las conchas marinas está en un rango entre 18 hasta 36%, más preferiblemente, entre 20 hasta 32%.

25

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, el porcentaje en peso de las cenizas volantes está en un rango entre 23 hasta 30% y más preferiblemente, entre 25 hasta 28%

30

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, el porcentaje del hidróxido alcalino en peso está en un rango entre 9 hasta 13,5% y más preferiblemente, entre 9,5 hasta 12,5%.

35

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, el porcentaje de agua en peso está en un rango entre 4 hasta 5% y más preferiblemente. entre 4,2 hasta 4,8%.

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto el porcentaje en peso de la nano sílice está en un rango entre 0,8 hasta 1,6% y más preferiblemente, entre un 1 hasta un 1,4%.

- 5 En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto el porcentaje en peso de la micro sílice está en un rango entre 1,6 hasta 3,2% y más preferiblemente, entre 2 hasta 2,8%.

- 10 En una realización preferida del cemento del segundo aspecto, el hidróxido alcalino puede ser seleccionado de hidróxido de sodio, hidróxido potásico o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el hidróxido alcalino de la invención es hidróxido sódico.

- 15 Las cenizas volantes de tipo F del cemento geopolímero del segundo aspecto son las mismas que las definidas para el primer aspecto y cumplen las mismas características. Las cenizas de tipo F comprenden SiO_2 , Al_2O_3 y CaO , y/o el CaO está presente en el contenido de las cenizas en un porcentaje en peso inferior al 10%, preferiblemente inferior al 6%.

- 20 En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, el cemento geopolímero comprende cenizas de tipo F que contienen SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 estando el contenido en peso de estos 3 compuestos entre el 70% hasta el 90% con referencia al peso total de las cenizas volantes.

- 25 La arena caliza del cemento del segundo aspecto de la invención son las mismas que las definidas para el primer aspecto y cumplen las mismas características. En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, que contiene carbonato de calcio, preferiblemente comprende, además, trazas de magnesita y otros carbonatos.

- 30 Las conchas marinas trituradas del cemento del segundo aspecto de la invención son las mismas que las definidas para el primer aspecto y cumplen las mismas características. En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, las conchas marinas contienen óxido de calcio (CaO). Más preferiblemente, conchas marinas trituradas comprenden óxido de calcio y/o óxido de silicio, óxido de aluminio y/o óxido de magnesio.

- 35 La micro sílice y la nano sílice del cemento geopolímero del segundo aspecto son las mismas que las definidas para el primer aspecto y cumplen las mismas características.

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, comprende agua. El porcentaje total del agua del cemento geopolímero se calcula sumando la cantidad de agua que se añade a la mezcla de la composición del primer aspecto y el agua
 5 comprendida en la disolución acuosa alcalina de la composición del primer aspecto. Parte del agua total que se añade a la composición del primer aspecto de la invención (suma de ambos valores), se evapora durante el proceso de preparación del cemento geopolímero que se genera en el segundo aspecto. La concentración de agua en el cemento geopolímero del segundo aspecto es por lo tanto inferior y está en un rango entre 4 hasta 5%, más
 10 preferiblemente entre 4,2 hasta el 4,8%.

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, el superplastificante se selecciona de la lista que consiste en compuestos de la familia de los naftalenos sulfonatos y de las familias de los policarboxilatos. Preferiblemente, los
 15 superplastificantes comprendidos en el segundo aspecto son los mismos que en la composición del primer aspecto de la invención.

En una realización preferida del cemento geopolímero del segundo aspecto, el porcentaje en peso del superplastificante con respecto al total está en un rango entre 0,9 hasta 3% y más
 20 preferiblemente, entre 1,3 hasta 2,6%.

En una realización particular, el cemento geopolímero del segundo aspecto está caracterizado porque comprende por lo menos:

- Cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F;
- 25 – Arena caliza;
- Conchas marinas trituradas;
- Hidróxido alcalino
- Nano sílice;
- Micro sílice y;
- 30 – Agua
- Opcionalmente, al menos un superplastificante;

donde el ratio en peso entre la arena caliza y las cenizas volantes está en un rango entre 0,80 hasta 1,2; preferiblemente entre 0,9 hasta 1,1;

35

donde el ratio en peso entre las conchas marinas y las cenizas volantes está en un rango entre 0,80 hasta 1,2; preferiblemente entre 0,9 hasta 1,1;

5 donde el ratio en peso entre hidróxido alcalino y cenizas volantes está en un rango entre 0,32 hasta 0,52; y preferiblemente entre 0,36 hasta 0,48;

10 y donde opcionalmente el ratio en peso entre el superplastificante y las cenizas volantes está en un rango entre 0,06 hasta el 0,10, preferiblemente entre 0,07 hasta 0,09. Preferiblemente, el superplastificante se selecciona de la lista que consiste en compuestos de la familia de los naftalenos sulfonatos y de las familias de los policarboxilatos. Los superplastificantes comprendidos en el segundo aspecto de la invención son los mismos que en la composición del primer aspecto de la invención.

15 En una realización más preferida, el cemento geopolímeros del segundo aspecto está caracterizado porque comprende por lo menos:

- Cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F en una concentración en peso con respecto al total entre 25-28%;
- Arena caliza en una concentración en peso con respecto al total entre 20-32%;
- Conchas marinas trituradas en una concentración en peso con respecto al total entre 20-32%;
- 20 – Hidróxido alcalino en una concentración en peso con respecto al total entre 9,5-12,5%
- Nano sílice en una concentración en peso con respecto al total entre 1 -1,4%;
- Micro sílice en una concentración en peso con respecto al total entre 2 -2,8%;
- 25 – Agua en una concentración en peso con respecto al total entre 4,2-48%;
- Opcionalmente, al menos un superplastificante en una concentración en peso con respecto al total entre 1.3-2,6%.

30 El geopolímero del segundo aspecto presenta buenas propiedades de imprimibilidad, flexión compresión y densidad.

El tercer aspecto de la invención está relacionado con un proceso para la preparación de los cementos geopolímeros a partir de la composición del primer aspecto. Dicho proceso comprende por lo menos las etapas de:

35

- i) Mezclar la cantidad necesaria de arena caliza, conchas marinas trituradas, ceniza volante y micro sílice en un mezclador, el cual proporciona una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm, hasta que se obtiene una mezcla homogénea;
- 5 ii) Incorporar una disolución acuosa de un hidróxido alcalino al producto obtenido en la etapa anterior y mezclar, proporcionando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta que se obtiene una mezcla homogénea;
- iii) Incorporar agua a la mezcla obtenida en la etapa anterior y mezclar proporcionando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta obtener una
- 10 mezcla homogénea, seguido de la adición de nano sílice y opcionalmente al menos un superplastificante, aplicando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta obtener una mezcla homogénea;
- iv) Someter la mezcla de la etapa anterior a una velocidad de mezclado entre 200 hasta 300 rpm, seguido de un mezclado a una velocidad superior, entre 350 hasta 500
- 15 rpm, para proporcionar así una mezcla adecuada para su empleo en impresión 3D.

En una realización preferida el proceso del tercer aspecto además se caracteriza porque:

- la concentración de arena caliza de la etapa i) está en un rango entre el 80% hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes;
- 20 – la concentración de conchas trituradas marinas de la etapa i) está en un rango entre el 80% hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes; y
- la concentración de micro sílice de la etapa i) está en un rango entre el 8% hasta el 12% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes.
- 25 – la concentración de la disolución acuosa que comprende un hidróxido alcalino de la etapa ii) está en un rango entre 50% hasta el 70% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición;
- donde la cantidad de agua de la etapa iii) que se añade a la composición está en un rango entre el 4% al 8% en peso con respecto al peso de cenizas volantes en la composición;
- 30 – la concentración de nano sílice de la etapa iii) está en un rango entre el 4% hasta el 6% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes.
- opcionalmente, la concentración de superplastificante de la etapa iii) está en un rango entre el 6% hasta el 10% en peso con respecto al peso de las cenizas
- 35 volantes, más preferiblemente la concentración de superplastificante está en un

rango entre 7% hasta el 9%.

La amasadora comprende varias velocidades de agitación. Una velocidad lenta, con un rango de revoluciones hasta 200 rpm (revoluciones por minuto), otra media con un rango de revoluciones entre 200 hasta 300 rpm y otra alta con un rango de revoluciones entre 300 hasta 500 rpm. Preferiblemente, la amasadora es una amasadora planetaria

El cuarto aspecto de la invención está relacionado con el uso de las composiciones del primer aspecto en la preparación de un cemento geopolímero, preferiblemente en la preparación de un cemento adecuado para impresión 3D. En una realización particular, el cuarto aspecto está relacionado con el uso de la composición del primer aspecto en la fabricación de cementos geopolímeros para su uso en la construcción o de ingeniería civil.

El quinto aspecto de la invención está relacionado con el uso del cemento geopolímero del segundo aspecto como material de impresión 3D y/o en su uso como material en la construcción o de ingeniería civil.

Método de granulometría para medir el tamaño de partícula

El termino granulometría, también conocido como número de malla, es la distribución del tamaño de un grano o partículas, ya sea arenas, gravas, u otros medios granulares. La granulometría se puede llevar a cabo por medio de una criba, pila de mallas o de tamices. El cribado es un método de separación de una mezcla de granos o partículas en dos o más fracciones de tamaño: los materiales de gran tamaño son atrapados por encima de una malla, mientras que los materiales de menor tamaño pueden pasar a través de esta y ser retenidos por otras mallas inferiores. Las mallas o tamices se pueden utilizar en las pilas, para dividir los granos en varias fracciones de tamaño y por lo tanto determinar las distribuciones de tamaño de partícula.

Los tamices que se han utilizado tienen los siguientes diámetros: 4 mm; 2 mm; 1 mm; 500 μm ; 250 μm , 125 μm y 63 μm .

En la práctica los pesos de cada tamaño se expresan como porcentajes retenidos en cada malla con respecto al total de la muestra. Estos porcentajes retenidos se calculan tanto

parciales como acumulados en cada malla, ya que con estos últimos se procede a trazar la gráfica de valores de material (granulometría).

Procedimiento:

5

La preparación de la muestra de cemento geopolímero para analizar se realizó siguiendo las indicaciones de la norma UNE 933-1.

10

Una vez preparada la muestra se ordenan los tamices de forma que arriba se coloca el tamiz con el paso de luz de malla más grueso. Después, se procede a pesar y se anota el peso de cada tamiz vacío. A continuación, pesamos 200 gr de muestra y lo añadimos sobre los tamices. En función del paso de luz de los distintos tamices, la fuerza de la gravedad y los movimientos de tamizado se van separando las diferentes partículas que componen la muestra según el tamaño de estas. Una vez separada la muestra se pesan los tamices con la cantidad de muestra que ha quedado retenida en cada uno, de forma independiente. Calculando la diferencia de peso entre el tamiz antes de comenzar el procedimiento (vacío) y una vez se realiza la medición (lleno), se procede a calcular el porcentaje de retención de muestra en cada tamiz.

15

20 El porcentaje de muestra (%) en cada tipo de tamiz se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\frac{(P2-P1)}{P \text{ muestra}} \times 100 = X \%$$

25

Donde:

P1= peso del tamiz vacío

P2= peso del tamiz lleno después de la separación

P muestra= peso de la muestra que hemos tamizado

30

Por ejemplo, para el tamiz con una luz de malla de 250 micras el porcentaje de muestra que tiene un tamaño de partícula (en volumen) superior a 250 micras es de un 60.4% o inferior a 63 micras es un 9.4%. Los porcentajes de partículas retenidos en el tamiz son porcentajes acumulados.

35

Ejemplo 1. Composición para la preparación del geopolímero del primer aspecto.

Composición	Ejemplo 1
Cenizas volantes	600 g
Arena caliza	600 g
Conchas marinas trituradas	600 g
Disolución de hidróxido de sodio [14M]	350 g
Agua	35 g
Nano Sílice	30 g
Micro Sílice	60 g
Superplastificante	55 g

Tabla 1: Composiciones del primer aspecto y composiciones de referencia.**Ejemplo 2: Composición del cemento geopolímero obtenida a partir de la composición del ejemplo 1.**

Cemento del ejemplo 1	Ejemplo 1 Porcentaje en peso con referencia al peso total de la mezcla
Cenizas volantes	26,1%
Arena caliza	26,1%
Conchas marinas trituradas	26,1%
Hidróxido de sodio	11%
Agua	4,4%
Nano Sílice	1,3%
Micro Sílice	2,6%
Superplastificante	2,4%

Tabla 2: Composición del cemento de la invención**Ejemplo 3:** Preparación de los cementos del segundo aspecto de la invención (ejemplo 4)

Se mezclaron 600 g de arena caliza, 600 g de conchas marinas, 600 g de la ceniza y 60 de micro sílice en una mezcladora planetaria y se agitó la mezcla a una velocidad de 142 rpm durante 15 segundos, hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Después se incorporó

350 g de una disolución acuosa de hidróxido sódico (14 M) al producto obtenido en la etapa anterior y se mezcló todo con una velocidad de mezclado de 142 rpm durante 30 segundos, hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Al completar la etapa anterior, se incorporó agua a la mezcla obtenida y se mezcló hasta volver a obtener una mezcla homogénea a una

5 velocidad de mezclado de 142. Seguidamente se añadió 30 g de nano sílice y 55 g del superplastificante durante 2 min a una velocidad de 142 rpm, hasta obtener una mezcla homogénea.

Posteriormente, a la mezcla obtenida en la etapa anterior se le aplicó una velocidad de

10 mezclado de 234 rpm durante 2 min seguido de un mezclado a una velocidad superior a 429 rpm durante 2 min, para proporcionar así una mezcla adecuada para su empleo en impresión 3D.

Ejemplo 4: Análisis del tamaño de partícula de las cochas marinas trituradas y de la arena caliza usadas en la composición del ejemplo 1 y en el cemento del ejemplo 2.

15

Tamiz (luz de malla)	Porcentaje de partículas en la muestra retenidas en el tamiz	
	Arena de conchas marinas trituradas	Arena caliza
Tamaño de partícula > 4 mm	0,0%	0,0%
Tamaño de partícula > 2 mm	0,0%	10,2%
Tamaño de partícula > 1 mm	0,2%	42,7%
Tamaño de partícula > 500 micras	27,5%	62,3%
Tamaño de partícula > 250 micras	60,4%	75,1%
Tamaño de partícula > 125 micras	77,8%	82,1%
Tamaño de partícula > 63 micras	90,6%	87,7%
Tamaño de partícula < 63 micras	9,4%	12,3%

Tabla 3: Porcentajes de partículas retenidos en los diferentes tamices usados en el método de granulometría.

20

Ejemplo 5: Análisis de los cementos geopolímeros preparados del ejemplo 2, según el proceso del ejemplo 3.

Para llevar acabo los análisis de resistencia a flexión, compresión y densidad de los

25 cementos geopolímeros de la invención se prepararon unas probetas prismáticas de 4x4x16 cm mediante moldeo siguiendo las recomendaciones de la norma UNE 196-1.

Para la determinación de la densidad de los cementos geopolímeros obtenidos se consideraron las dimensiones de las probetas correspondientes y su peso respectivo según cada edad, de ese modo se obtuvo la densidad aparente.

5

Así mismo, también se prepararon los cementos geopolímeros impresos (probetas prismáticas impresas) siguiendo también la normativa UNE 196-1. Para la obtención de las probetas prismáticas de dimensiones 4x4x16 cm, inicialmente se elaboraron placas de 40x51x6,4 cm (ancho, largo, espesor) mediante la impresora 3D, las cuales se dejaron curar al aire a temperatura ambiente de laboratorio (20 °C). Entre los 7 y 14 días de edad, las placas se cortaron mediante sierra circular para poder obtener las probetas prismáticas de 4x4x16 cm. Una vez cortadas las probetas, éstas se mantuvieron expuestas al aire a temperatura ambiente de laboratorio (20 °C) hasta las fechas de ensayo respectivas.

10

15 Los resultados de flexión, compresión y densidad de los cementos de la invención se detallan en la tabla 4 y de los cementos de la invención impresos se detallan en la tabla 5.

Días	Densidad (Kg/m ³)	Flexión (MPa)	Compresión (MPa)
7	1934	2,2	7,1
63	1859	7,6	30,1
91	1871	8,6	33,7

Tabla 4: Propiedades del cemento de la invención (ejemplo 2)

Días	Flexión (MPa)	Compresión (MPa)
63	6,8	26
91	7,2	27

20

Tabla 5: Propiedades del cemento de la invención impreso (ejemplo 2).

Análisis reológico.

Del mismo modo, se realizaron análisis reológicos de los cementos geopolímeros de la invención. Estos análisis se realizaron mediante el uso de un reómetro capilar, con un tubo de diámetro 72 mm, en el cual se vierte el cemento a evaluar y mediante un

25

émbolo o pistón, se comprime el cemento para extrudirlo o hacerlo pasar por un tubo capilar de menor sección (sección cuadrada y 20 mm de lado), en donde se encuentra un sensor de presión, que registra el esfuerzo a medida que se desplaza el mortero. El ensayo se realiza a diferentes velocidades de corte o velocidades de cizalla, entre 1 y 100 s⁻¹, y este se representa en una gráfica frente a la tensión de cizalla que junto con el modelo de Herschel-Bulkley se utilizan para determinar la viscosidad del material en función también de velocidad de cizalla (shear rate). Los cementos geopolímeros de la invención proporcionaron muy buenos resultados reológicos.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición adecuada para preparar un geopolímero caracterizada porque comprende por lo menos:
 - 5 – Cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F;
 - Arena caliza;
 - Conchas marinas trituradas;
 - Disolución acuosa que comprende un hidróxido alcalino con una molaridad en un rango entre 12 hasta 16 M;
 - 10 – Nano sílice;
 - Micro sílice y;
 - Agua;
 - donde la concentración de la arena caliza está en un rango entre el 80% hasta el
 - 15 120% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición;
 - donde la concentración de conchas trituradas marinas está en un rango entre el 80% hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición;
 - 20 – donde la concentración de la disolución acuosa que comprende un hidróxido alcalino está en un rango entre 50% hasta el 70% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición; y
 - 25 – donde la cantidad de agua que se añade a la composición, está en un rango entre el 4% al 8% en peso con respecto al peso de cenizas volantes en la composición.
2. La composición según la reivindicación anterior, que además comprende un
- 30 superplastificante.
3. La composición según la reivindicación anterior, donde el superplastificante se selecciona de la lista que consiste en compuestos de la familia de los naftaleno sulfonatos y de la familia de los policarboxilatos.

35

4. La composición según la reivindicación anterior, donde el superplastificante se encuentra presente en una concentración en un rango entre el 6% hasta el 10% en peso respecto a la cantidad de cenizas volantes.
- 5 5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las cenizas volantes tienen un contenido en CaO inferior al 10% en peso.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de la arena caliza y/o la concentración de conchas trituradas marinas
10 están en un rango entre el 90% hasta el 110% en peso con respecto al contenido de cenizas volantes.
7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de la disolución acuosa que comprende un hidróxido alcalino está en
15 un rango entre 55% hasta el 65% en peso con respecto a las cenizas volantes y/o la concentración de agua está en un rango entre el 5% al 7% en peso con respecto al contenido de cenizas volantes.
8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el
20 hidróxido alcalino es hidróxido de sodio.
9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de nano sílice está en un rango entre 4% hasta el 6% en peso con referencia a las cenizas volantes y/o la concentración de micro sílice está en un
25 rango entre 8% hasta el 12% en peso con referencia a las cenizas volantes.
10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la arena caliza tiene tamaño de partícula medio en volumen medido por granulometría comprendido en un rango entre 4 mm hasta 0.05 mm.
30
11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la arena caliza tiene un tamaño de partícula medio en volumen medido por granulometría entre 3 mm hasta 0.05 mm,
- 35 12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las conchas marinas trituradas tienen un tamaño de partícula medio en volumen medido por granulometría entre 4 mm hasta 0.05 mm.

13. Cemento geopolímero caracterizado porque comprende por lo menos:

- Cenizas volantes sílico aluminosas del tipo F;
- Arena caliza;
- Conchas marinas trituradas;
- Hidróxido alcalino
- Nano sílice;
- Micro sílice y;
- Agua

5

10 donde el porcentaje en peso de las conchas marinas con respecto al total está en un rango entre 18-36%;

donde el porcentaje en peso de arena caliza con respecto al total está en un rango entre 18-36%;

15

donde el porcentaje en peso de las cenizas volantes con respecto al total está en un rango entre 23 hasta 30%; y

20

donde el porcentaje en peso del hidróxido alcalino con respecto al total está en un rango entre 9 hasta 13,5%.

14. El cemento geopolímero de acuerdo a la reivindicación anterior, donde

25

-el porcentaje en peso de las conchas marinas con respecto al total está en un rango entre 20 hasta 32%;

-el porcentaje en peso de arena caliza con respecto al total está en un rango entre 20 hasta 32 %;

30

-el porcentaje en peso de las cenizas volantes con respecto al total está en un rango entre 25 hasta 28 %;

-el porcentaje en peso del hidróxido alcalino con respecto al total está en un rango entre 9,5 hasta 12,5%;

35

-el porcentaje de agua en peso con respecto al total está en un rango entre 4,2 hasta 4,8%;

-el porcentaje de nano sílice en peso con respecto al total está en un rango entre 1 hasta 1,4%;

5 -el porcentaje de micro sílice en peso con respecto al total está entre 2 hasta 2,8%.

15. El cemento geopolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende al menos un superplastificante.

10 16. El cemento geopolímero según la reivindicación anterior, donde el superplastificante se selecciona de la lista que consiste en compuestos de la familia de los naftalenos sulfonatos y de las familias de los policarboxilatos.

15 17. El cemento geopolímero según cualquiera de las reivindicaciones 15-16, donde el porcentaje en peso del superplastificante con respecto al total está en un rango entre 0,9 hasta 3%.,

20 18. El cemento geopolímero según cualquiera de las reivindicaciones 13-17, donde las cenizas volantes de tipo F, comprenden SiO_2 , Al_2O_3 y CaO , y/o donde el CaO está presente en un porcentaje en peso inferior al 10%.

25 19. El cemento geopolímero de acuerdo a la reivindicación 18, donde, el SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 están presentes y la suma de su contenido en peso con referencia al total de las cenizas volantes, está entre el 70% hasta el 90%.

20. El cemento geopolímero de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 13-19, donde la arena caliza comprende carbonato de calcio, preferiblemente además comprende trazas de magnesita y otros carbonatos.

30 21. El cemento geopolímero de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 13-20, donde las conchas marinas comprenden óxido de calcio (CaO).

35 22. El cemento geopolímero de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 13-21, donde las conchas marinas comprenden óxido de calcio y/o óxido de silicio, óxido de aluminio y/o óxido de magnesio.

23. El cemento geopolímero de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 13-22 adecuado para impresión 3D.

24. Proceso para la preparación de los cementos geopolímeros según las reivindicaciones 13-23 que comprende por lo menos las etapas de:

- i) Mezclar la cantidad necesaria de arena caliza, conchas marinas trituradas, cenizas volantes y la micro sílice en un mezclador, el cual proporciona una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm, hasta que se obtiene una mezcla homogénea.;
- ii) Incorporar una disolución acuosa de un hidróxido alcalino al producto obtenido en la etapa anterior y mezclar proporcionando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta que se obtiene una mezcla homogénea.;
- iii) Incorporar agua a la mezcla obtenida en la etapa anterior y mezclar proporcionando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta obtener una mezcla homogénea, seguido de la adición de nano sílice y opcionalmente al menos un superplastificante, aplicando una velocidad de mezclado en un rango entre 100 hasta 200 rpm hasta obtener una mezcla homogénea.;
- iv) Someter la mezcla de la etapa anterior a una velocidad de mezclado entre 200 hasta 300 rpm, seguido de un mezclado a una velocidad superior, entre 350 hasta 500 rpm, para proporcionar así una mezcla adecuada para su empleo en impresión 3D.

25. El proceso según la reivindicación 24, donde el mezclador es una amasadora que puede proporcionar varias velocidades de mezclado hasta 500 rpm.

26. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 24-25 donde el tiempo total de mezclado de las etapas i) hasta la iv) está entre 5-10 min.

27. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 24-26, donde el primer mezclado de la etapa iv) se lleva a cabo en un intervalo de tiempo entre 1 hasta 4 min y el segundo mezclado se lleva a cabo en un rango entre 1- 4 min.

28. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 24-27, donde la adición de la solución del hidróxido alcalino de la etapa ii), se lleva a cabo en un intervalo de tiempo entre 10 hasta 45 segundos.

29. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 24-28, donde

- la concentración de arena caliza de la etapa i) está en un rango entre el 80% hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes.;
- la concentración de conchas trituradas marinas de la etapa i) está en un rango entre el 80% hasta el 120 % en peso con respecto al peso de las cenizas volantes.; y
- la concentración de micro sílice de la etapa i) está en un rango entre el 8% hasta el 12% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes.
- la concentración de la disolución acuosa que comprende un hidróxido alcalino de la etapa ii) está en un rango entre 50% hasta el 70% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes en la composición.;
- donde la cantidad de agua de la etapa iii) que se añade a la composición, está en un rango entre el 4% al 8% en peso con respecto al peso de cenizas volantes en la composición.
- la concentración de nano sílice de la etapa iii) está en un rango entre el 4% hasta el 6% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes..
- opcionalmente, la concentración de superplastificante de la etapa iii) está en un rango entre el 6% hasta el 10% en peso con respecto al peso de las cenizas volantes..

30. El uso de las composiciones según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la preparación de un cemento geopolímero.

31. El uso las composiciones según la reivindicación anterior, en la preparación de un cemento geopolímero adecuado para impresión 3D.

32. El uso de las composiciones según la reivindicación anterior, en la fabricación del cemento geopolímero según cualquiera de las reivindicaciones 13-23.

33. Materiales de construcción 3D que comprende el cemento geopolímero según cualquiera de las reivindicaciones 13-23 o el cemento geopolímero obtenido de cualquiera de las reivindicaciones 24-29.
- 5 34. El uso del cemento geopolímero según cualquiera de las reivindicaciones 13-23 o del cemento geopolímero obtenido de cualquiera de las reivindicaciones 24-29 en la fabricación de materiales de construcción o de ingeniería civil.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202030917

②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.09.2020

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MARTÍNEZ SÁNCHEZ J. DESARROLLO DE MORTEROS CON GEOPOLÍMEROS PARA LA IMPRESIÓN 3D. TRABAJO FIN DE MASTER, 00/06/2019, Páginas 1 a 91. (resumen), páginas 25 - 32	1-34
A	CN 111592287 A (UNIV NANCHANG HANGKONG) 28/08/2020, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-34
A	CN 105994221 A (JIANGSU HAOYU ELECTRONIC TECH CO LTD) 12/10/2016, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-34
A	M. SAUERWEIN et al. Local and recyclable materials for additive manufacturing: 3D printing with mussel shells. Materials Today Communications, 15/03/2018, Vol. 15, Páginas 214 a 217. (resumen)	1-34
A	BAYUAJI, RIDHO et al. The influence of utilizing seashell waste materials and fly ash on binding time for geopolymer. Proceedings of the International Conference on Solid Waste Technology and Management , 33rd, 10/04/2018, Páginas 359 a 366	1-34

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.04.2021

Examinador
A. Rua Aguete

Página
1/3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 202030917

22 Fecha de presentación de la solicitud: 10.09.2020

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

51 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MUSTAKIM, S.M et al . Improvement in Fresh, Mechanical and Microstructural Properties of Fly Ash- Blast Furnace Slag Based Geopolymer Concrete By Addition of Nano and Micro Silica. SILICON, 08/07/2020, Páginas 1 a 14. (resumen)	1-34
A	KR 102016558B B1 (CHUN JIN YOUNG) 03/09/2019, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-34

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.04.2021

Examinador
A. Rua Aguete

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B33Y70/10 (2020.01)**C04B18/04** (2006.01)**C04B20/00** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B33Y, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, PATENW, XPESP, CAPLUS