

MINERALISCHE BINDEMITTELZUSAMMENSETZUNG FÜR DEN 3D-DRUCK

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft eine mineralische Bindemittelzusammensetzung, ihre

- 5 Verwendung für den 3D-Druck von Formkörpern sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus der Bindemittelzusammensetzung mittels 3D-Druck.

10 Stand der Technik

Konstruktionsbeton wird üblicherweise zur Formgebung in Schalungen gegossen und darin aushärten gelassen. Die Fertigung der Schalung verursacht Materialkosten und benötigt Zeit, die Formgebung ist beschränkt und Schalungen werden oft mit umweltbelastenden Schalölen behandelt. Der Beton benötigt

15 typischerweise mehrere Stunden, bevor genügend Festigkeit erreicht ist, um die Schalung entfernen zu können.

Der schalungslose Betonbau mittels 3D-Druck gewinnt daher immer mehr an Bedeutung.

- Der Begriff „3D-Druck“, auch „generatives Fertigungsverfahren“, „generative
- 20 Fertigung“ oder „Freiform-Konstruktion“ genannt, bezeichnet dabei Verfahren, bei welchen durch gezielte räumliche Ablagerung, Aufbringung und/oder Verfestigung von Material ein räumliches Objekt bzw. ein Formkörper erzeugt wird. Die Ablagerung, Aufbringung und/oder Verfestigung des Materials erfolgt dabei insbesondere anhand eines Datenmodells des zu erzeugenden Objekts und
- 25 insbesondere lage- oder schichtweise. Die Aufbringung des Materials erfolgt typischerweise mit einem 3D-Drucker. Jedes Objekt wird im generativen Fertigungsverfahren aus mehreren Lagen hergestellt. Zur Fertigung eines Objekts wird ein formloses Material verwendet, welches insbesondere chemischen und/oder physikalischen Prozessen (z.B. Schmelzen, Polymerisieren, Sintern,
- 30 Aushärten) unterzogen wird.

Der 3D-Druck von zementösen Bindemittelzusammensetzungen, insbesondere von Mörtel oder Beton, stellt eine besondere Herausforderung dar.

Typischerweise wird hierfür eine wasserhaltige zementöse Bindemittel-
zusammensetzung zubereitet und zu einem beweglichen Druckkopf eines 3D-
Druckers gefördert. Der mittels Computer gesteuerte, in mindestens eine
Raumrichtung bewegliche, Druckkopf lagert das Material in vorgegebener Menge
5 und Geschwindigkeit, typischerweise in Schichten, ab bis das gewünschte
Formteil fertig gestellt ist.

Die Anforderungen an die rheologischen Eigenschaften und die Festigkeits-
entwicklung der zementösen Bindemittelzusammensetzung sind hoch. Um eine
ökonomische Fertigungsgeschwindigkeit zu erreichen, erfordert der 3D-Druck eine
10 gute Förderbarkeit der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung bis zum
Druckkopf. Da keine Schalung eingesetzt wird, muss das Material nach der
Applikation aus dem Druckkopf genügend Festigkeit aufweisen, um die gegebene
Form beizubehalten. Zudem muss das Material eine rasche Festigkeitsent-
wicklung aufweisen, damit vor dem Auftragen der nächsten horizontal darüber
15 liegenden Schichten, die unteren, tragenden Schichten, genügend Festigkeit
haben, um nicht durch das Gewicht der darüber liegenden Schichten verformt zu
werden. Eine rasche Festigkeitsentwicklung ist insbesondere für Formteile wichtig,
die eine Höhe von 0.5 m, 1 m, 2 m, oder mehr erreichen sollen.
Zudem ist die jeweils oberste Schicht vorteilhaft noch nicht voll ausgehärtet, wenn
20 die nächste darüber liegende Schicht aufgetragen wird, damit ein guter Verbund
der einzelnen Schichten gewährleistet ist.

Zement erreicht seine Festigkeit durch Reaktion mit Wasser in einem chemisch
ablaufenden Prozess, der Zementhydratation. Diese Reaktion wird auch als
25 Abbinden des Zementes bezeichnet. Typischerweise liegt der Zeitraum zwischen
Mischen des Zementes mit Wasser und dem Erreichen von genügender Festigkeit
um formbeständig und tragfähig zu sein im Bereich von mehreren Stunden.

Es wurden bereits Beton- oder Mörtelmischungen für den 3D-Druck eingesetzt, die
30 sehr wenig Wasser enthalten und daher sehr steif sind. Solche Mischungen lassen
sich nur über kurze Strecken und mit hohem Pumpendruck fördern und der so

hergestellte Formkörper enthält oft Fehlstellen, wie beispielsweise Luft einschüsse, ist optisch inhomogen und/oder weist einen schlechten Verbund zwischen den einzelnen aufgetragenen Schichten auf.

- 5 EP 3 421 201 beschreibt eine zementöse Mischung für den 3D Druck. Die Mischung umfasst ein hydraulisches Bindemittel, latent hydraulische Additive, Filler, Aggregate, weitere Additive und Wasser. Die Aggregate weisen zwingend eine Teilchengröße von unter 1 mm auf und die Viskosität der Mischung liegt zwischen 4'000 und 35'000 Pa·s. Die Mischzeit der Mörtel ist sehr lange, und die
10 Druckgeschwindigkeit und Druckhöhe gering.

- WO 2019030255 beschreibt ein Verfahren für den 3D-Druck bei dem eine wasserhaltige mineralische Bindemittelzusammensetzung mit einer Pumpe zu einem kontinuierlichen Mischer befördert wird und in dem kontinuierlichen Mischer
15 mit einem wässrigen Abbindebeschleuniger vermischt wird. Die nun beschleunigte Bindemittelzusammensetzung wird schichtweise mittels eines Druckkopfes appliziert. Das Einmischen des Beschleunigers in die Bindemittelzusammensetzung mit einem kontinuierlichen Mischer der bevorzugt am Druckkopf montiert ist, bedeutet einen zusätzlichen Schritt und erhöht die Kosten
20 für die Installation des Druckers stark.

- Die bisherigen Verfahren lösen das Problem nicht zufriedenstellend. Entweder ist die Fertigungsgeschwindigkeit gering und/oder die Druckhöhe ist klein, oder die Kosten sind hoch. Der optische Aspekt des Formkörpers ist oft mangelhaft
25 und/oder die Festigkeit ist ungenügend.

Es besteht deshalb Bedarf nach zementösen Zusammensetzungen für den 3D-Druck, welche die vorstehend genannten Nachteile möglichst überwinden.

30 **Darstellung der Erfindung**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine verbesserte mineralische Bindemittelzusammensetzung für den 3D-Druck zur Verfügung zu stellen. Die Zusammensetzung soll insbesondere eine effiziente, einfache, kostengünstige,

zuverlässige und möglichst rasche Applikation ermöglichen. Dies nach Möglichkeit bei hoher Qualität der aufgetragenen Schichten bezüglich Festigkeitsentwicklung und optischer Einheitlichkeit.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch eine Zusammensetzung, wie in
5 Anspruch 1 beschrieben, gelöst.

Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung ist einfach zu handhaben. Sie muss nur mit Wasser gemischt werden und kann mittels 3D-Drucker problemlos appliziert werden.

10 Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung enthält bereits Beschleuniger, die Zugabe von Beschleuniger am oder kurz vor dem Druckkopf, ist nicht notwendig.

Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung lässt sich rasch mit Wasser zu einer homogenen wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung
15 verarbeiten. Dies ermöglicht ein kontinuierliches Mischen, was für eine homogene Verarbeitbarkeit und hohe Druckqualität vorteilhaft ist.

Die Stabilität der aufgetragenen Schichten ist hoch und sie erreichen rasch genügend Festigkeit um darüber applizierte weitere Schichten zu tragen, ohne sich zu verformen. Dies ermöglicht einen raschen Druck, auch in vertikaler
20 Richtung.

Durch die Verwendung eines auf Aluminiumsulfat basierenden Beschleunigers wird eine rasche Festigkeitsentwicklung der Bindemittelmischung nach dem Anmachen mit Wasser erreicht.

Auf Aluminiumsulfat basierende Beschleuniger werden typischerweise für
25 Spritzbeton eingesetzt. Hierbei wird eine wässrige Beschleunigerlösung oder -suspension einer nicht beschleunigten Betonmischung direkt an der Spritzdüse zugegeben. Der beschleunigte Beton wird an eine Wand gespritzt und steift sofort an.

Überraschenderweise kann ein auf Aluminiumsulfat basierender Beschleuniger in
30 der erfindungsgemässen Bindemittelzusammensetzung eingesetzt werden, ohne zu einem sofortigen Ansteifen der Mischung nach dem Vermischen mit Wasser zu führen. Die wasserhaltige Bindemittelzusammensetzung bleibt über einen ausreichenden Zeitraum gut verarbeitbar, sodass sie problemlos mittels 3D-

Drucker appliziert werden kann und auch einen guten Verbund mit einer später darüber applizierten neuen Schicht ausbilden kann.

Überraschenderweise kann durch die Verwendung mindestens eines

5 Polycarboxylatethers mit einem entsprechenden Gehalt an Carbonsäuregruppen das Abbindeverhalten der mit Aluminiumsulfat beschleunigten mineralischen Bindemittelzusammensetzung gezielt gesteuert werden. Dadurch kann das Abbindeverhalten der Bindemittelzusammensetzung an die jeweiligen Bedingungen wie beispielsweise der Umgebungstemperatur, der gewünschten

10 vertikalen Druckgeschwindigkeit und der gewünschten Druckhöhe, nur durch Variation der Menge an Polycarboxylatether, angepasst werden.

So kann beispielsweise für den Druck eines Formkörpers mit einer grossen horizontalen Ausdehnung und dadurch bedingter geringerer vertikaler Aufbaugeschwindigkeit im Vergleich zu einem Formkörper mit horizontal kleinerer

15 Ausdehnung und höherer vertikaler Aufbaugeschwindigkeit, die Menge an Polycarboxylatether in der Bindemittelzusammensetzung unterschiedlich sein, um für beide Anwendungen eine optimale Festigkeitsentwicklung zu gewährleisten. Dies ist sehr vorteilhaft, weil durch Variation einer einzigen Komponente eine, an die jeweiligen Herstellungsparameter angepasste, Bindemittelzusammensetzung

20 zur Verfügung gestellt werden kann.

Überraschenderweise können mit der erfindungsgemässen mineralischen Bindemittelzusammensetzung hohe Druckgeschwindigkeit, Druckhöhen über ein

25 Meter und mehr, sowie homogene und ästhetische Formkörper ohne Risse erhalten werden.

Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist eine trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung umfassend Zement und mineralische Füllstoffe für die Herstellung von Formkörpern mittels 3D-Druck, dadurch gekennzeichnet, dass die

- 5 Bindemittelzusammensetzung noch mindestens einen auf Aluminiumsulfat basierenden Beschleuniger, mindestens einen Superverflüssiger auf Basis eines Polycarboxylatethers und mindestens ein Rheologiehilfsmittel umfasst, wobei der Polycarboxylatether, angenommen alle Carbonsäuregruppen liegen als freie Säure vor, mindestens 1 mmol, insbesondere mindestens 1.2 mmol, im Speziellen
10 mindestens 1.8 mmol, Carbonsäuregruppen pro Gramm trockenen Polycarboxylatether aufweist.

- Unter „3D-Druck“ auch als „Freiform-Konstruktion“ bezeichnet, versteht man im vorliegenden Dokument ein schalungsfreies formgebendes Verfahren. Hierbei wird
15 ein verformbares Material in mehreren Schichten oder kleineren Portionen, übereinander und gegebenenfalls auch noch nebeneinander, Schicht für Schicht aufgetragen und so dreidimensionale Gegenstände erzeugt. Dabei erfolgt der Aufbau computergesteuert nach vorgegebenen Massen und Formen. Nach dem Härten des beim Aufbringen verformbaren Materials wird ein fester Formkörper
20 gebildet. Das Aufbringen der Schichten erfolgt beim 3D-Druck typischerweise nicht durch Versprühen des Materials.

- Unter "mineralisches Bindemittel" versteht man im vorliegenden Dokument insbesondere ein Bindemittel, welches in Anwesenheit von Wasser in einer
25 Hydratationsreaktion zu festen Hydraten oder Hydratphasen reagiert.

- Unter "mineralische Bindemittelzusammensetzung" versteht man im vorliegenden Dokument entsprechend eine Zusammensetzung enthaltend mindestens ein mineralisches Bindemittel. Diese enthält insbesondere das Bindemittel, Füllstoffe
30 und optional eines oder mehrere Additive.

Unter „trockener mineralischer Bindemittelzusammensetzung“ versteht man im vorliegenden Dokument eine rieselfähige mineralische Bindemittelzusammensetzung mit einem Feuchtegehalt von unter 0.5 Gewichts-%.

- 5 Unter „wasserhaltige mineralische Bindemittelzusammensetzung“ versteht man im vorliegenden Dokument eine mit Wasser gemischte mineralische Bindemittelzusammensetzung, insbesondere in fluider Form.

- Unter „Polycarboxylatether“ versteht man im vorliegenden Dokument ein
- 10 Kammpolymer umfassend ein Rückgrat aus Kohlenwasserstoffen mit daran gebundenen Carbonsäuregruppen oder deren Salzen und ebenfalls an das Rückgrat kovalent gebundenen Polyalkylenglykol-Seitenketten (= Polyether-Seitenketten). Die Seitenketten sind dabei insbesondere über Ester-, Ether-, Imid- und/oder Amidgruppen an das Polycarboxylat-Rückgrat gebunden.
- 15 Unter der Menge an Carbonsäuregruppen in dem Polycarboxylatether wird eine Angabe in Millimol Carbonsäuregruppen in einem Gramm des Polycarboxylatethers (mmol/g) verstanden. Hierfür werden möglicherweise vorhandene Salze der Carbonsäuren zu den Carbonsäuregruppen gezählt und das Gewicht des Polycarboxylatethers wird in nicht neutralisierter Form eingesetzt.
- 20 Carbonsäureester werden hier nicht zu den Carbonsäuregruppen gezählt, auch nicht, wenn sie in latenter Form, das heisst, wenn sie in alkalischem Medium, z.B. bei pH = 12, hydrolysiert werden können, vorliegen.

- Die Menge an Carbonsäuregruppen in dem Polycarboxylatether kann
- 25 beispielsweise durch Titration bestimmt werden. Methoden zur Titration von Carbonsäuregruppen in einem Polymeren sind dem Fachmann per se bekannt.

- Die Menge an Carbonsäuregruppen in dem Polycarboxylatether kann beispielsweise auch berechnet werden.
- 30 Sofern Polycarboxylatether verwendet werden, die durch eine polymeranaloge Umsetzung eines Polycarboxylates hergestellt wurden, erfolgt die Berechnung gemäss folgender Formel (I):

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

(I)

wobei

CS = die Menge an Carbonsäuregruppen in einem Gramm des

5 Polycarboxylatethers in mmol/g,

 $M_n(BB)$ = mittleres Molgewicht des Polycarboxylatrückgrats in g/mol, $M(Monomer)$ = durchschnittliches Molgewicht der Monomeren des Polycarboxylatrückgrats in g/mol, $m(BB)$ = Einwaage des Polycarboxylatrückgrats in g bei der Herstellung des

10 Polycarboxylatethers,

 $n_a(SK)$ = Stoffmenge der a. Seitenkette in mol bei der Herstellung des

Polycarboxylatethers (entspricht dem Quotienten aus der Einwaage der a.

Seitenkette bei der Herstellung des Polycarboxylatethers und deren mittlerem Molgewicht),

15 $M_n(Polymer)$ = mittlere Molmasse des Polycarboxylatethers in g/mol.

Dabei wird die mittlere Molmasse des eingesetzten Polycarboxylatethers insbesondere mittels GPC gegen PEG als Standard bestimmt.

Im Folgenden wird ein Berechnungsbeispiel präsentiert:

20 Hergestellt wird ein Polycarboxylatether durch Umesterung einer

Polymethacrylsäure der mittleren Molmasse 7'000 g/mol mit einem Methoxy-terminiertem Polyethylenglykol der mittleren Molmasse 1'000 g/mol. Die Einwaage der Polyacrylsäure beträgt 100 g, die Einwaage des Methoxy-terminierten Polyethylenglykol beträgt 150 g. Aus diesen Angaben ergibt sich:

25 $M_n(BB) = 7'000$ g/mol $M(Monomer) = 84$ g/mol $m(BB) = 100$ g $n_a(SK) = 150/1'000$ g/mol = 0.15 g/mol

Die mittlere Molmasse des entstehenden Polymers wird mittels GPC-Analyse zu

30 17'500 g/mol bestimmt. Daraus folgt: $M_n(Polymer) = 17'500$ g/mol

Daraus lässt sich CS wie folgt berechnen:

$$CS = \frac{83.3 - \frac{83.3}{1 + \frac{1.19 - 0.15}{0.15}}}{17500} * 1000 = 4.16$$

- 5 Sofern Polycarboxylatether verwendet werden, die durch eine radikalische Polymerisation aus alkylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt wurden, erfolgt die Berechnung gemäss folgender Formel (II):

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

10 (II)

wobei

CS = die Menge an Carbonsäuregruppen in einem Gramm des Polycarboxylatethers in mmol/g ,

n_s = Stoffmenge der Carbonsäuregruppen in mol, die in den zur Herstellung des

- 15 Polycarboxylatethers verwendeten Monomeren enthalten sind,

$m(\text{Monomer}_a)$ = Einwaage des a. Monomers in g bei der Herstellung des Polycarboxylatethers.

Im Folgenden wird ein Berechnungsbeispiel präsentiert:

- 20 Hergestellt wird ein Polycarboxylatether durch radikalische Polymerisation eines Gemisches aus 100 g Acrylsäure und 200 g eines ethoxylierten Allylethers mit einer mittleren Molmasse von 2'500 g/mol. Aus diesen Angaben ergibt sich:

$n_s = 100/72 \text{ g/mol} = 1.39 \text{ g/mol}$,

$m(\text{Monomer}_a) = 100 + 200 \text{ g} = 300 \text{ g}$,

- 25 Daraus lässt sich CS berechnen zu $1.39 / 300 * 1000 \text{ mmol/g} = 4.63 \text{ mmol/g}$.

Unter „Rheologiehilfsmittel“ versteht man im vorliegenden Dokument eine Substanz, die die rheologischen Eigenschaften der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung verändern kann, insbesondere erhöht sie die

- 30 Viskosität, die Fließgrenze und/oder die Thixotropie.

Unter „Formstabilität“ wird im vorliegenden Dokument eine Materialeigenschaft verstanden, bei der das Material nach der Formgebung die einzelnen Dimensionen um maximal 10% verändert, sofern keine äussere Kraft ausser der Schwerkraft auf das geformte Material einwirkt.

5

Unter „Standfestigkeit“ wird im vorliegenden Dokument jene Festigkeit verstanden, die ein härgbares Material nach der Applikation vor dem Aushärten aufweist.

Als Zement kann jeder verfügbare Zementtyp oder eine Mischung von zwei oder mehreren Zementtypen verwendet werden, beispielsweise die unter der DIN EN 10 197-1 klassifizierten Zemente: Portlandzement (CEM I), Portlandkompositzement (CEM II), Hochofenschlackezement (CEM III), pozzolanischer Zement (CEM IV) und Kompositzement (CEM V). Selbstverständlich sind Zemente, die gemäß einem alternativen Standard, wie beispielsweise dem ASTM-Standard, produziert werden, gleichermassen geeignet.

Bevorzugt ist Portlandzement CEM I oder CEM II gemäss DIN EN 197-1.

Besonders bevorzugt ist Portlandzement CEM I 42.5 oder CEM I 52.5. Solche Zemente geben gute Festigkeit und gute Verarbeitbarkeit.

Für die Herstellung von weissen oder eingefärbten Formkörpern ist es vorteilhaft, 20 wenn ein Weisszement CEM I oder CEM II, verwendet wird.

Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung enthält vorteilhaft noch mindestens ein latent hydraulisches oder pozzolanisches Bindemittel, insbesondere Metakaolin und/oder Silicastaub (amorphes SiO_2). Das latent 25 hydraulische oder pozzolanische Bindemittel ist bevorzugt in 0.1 bis 10 Gewichts-%, insbesondere in 0.5 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung, vorhanden. Diese Zusätze können die Verarbeitbarkeit der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung und die Festigkeit der ausgehärteten Bindemittelzusammensetzung erhöhen.

30

Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung enthält mineralische Füllstoffe.

Füllstoffe sind chemisch inerte feste partikuläre Materialien und werden in verschiedenen Formen, Grössen und als unterschiedliche Materialien angeboten, die von feinsten Sandpartikeln bis grossen groben Steinen variieren. Geeignet sind prinzipiell alle Füllstoffe die üblicherweise für Beton und Mörtel verwendet werden. Beispiele von besonders geeigneten Füllstoffen sind Gesteinskörnungen, Kies, Sand, insbesondere Quarzsand, Kalksteinsand und Schlackesand, zerkleinerte Steine, kalzinierte Kiesel oder leichte Füllstoffe wie Blähton, Blähglas, Schaumglas, Bimsstein, Perlit und Vermiculit. Weitere vorteilhafte Füllstoffe sind feine oder sehr feine Füllstoffe wie gemahlener Kalkstein oder Dolomit, Aluminiumoxid, Silicastaub (amorphes SiO_2), Quarzmehl oder gemahlene Stahlschlacke ohne oder mit nur schwach latent hydraulischer Reaktivität. Bevorzugte Füllstoffe sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Quarzsand, Quarzmehl, Kalksteinsand, gemahlener Kalkstein und gemahlene Stahlschlacke. Bevorzugt umfasst der Füllstoff mindestens einen fein gemahlene kristallinen Füllstoff, insbesondere Kalkstein. Dieser kann die frühe Festigkeitsentwicklung der mit Wasser vermischten Bindemittelzusammensetzung fördern.

Die Partikelgrösse der Füllstoffe richtet sich nach der Anwendung und liegt im Bereich von 0.1 μm bis 32 mm und mehr. Bevorzugt werden unterschiedliche Partikelgrössen gemischt um die Eigenschaften der Bindemittelzusammensetzung optimal einzustellen. Es können auch Füllstoffe aus unterschiedlichen Materialien gemischt werden. Die Partikelgrösse kann mit Hilfe einer Siebanalyse bestimmt werden.

Bevorzugt sind Füllstoffe mit Partikelgrössen von maximal 8 mm, mehr bevorzugt maximal 5 mm, noch mehr bevorzugt maximal 3.5 mm, am meisten bevorzugt maximal 2.2 mm, insbesondere maximal 1.2 mm oder maximal 1.0 mm.

Die Partikelgrösse wird insbesondere durch die geplante Schichtdicke der aufgetragenen Schichten im 3D-Druck bestimmt. So ist eine maximale Partikelgrösse der Füllstoffe sinnvollerweise maximal so gross wie die geplante Schichtdicke bei der Applikation.

Bevorzugt enthält die Bindemittelzusammensetzung 20 bis 40 Gewichts-%, insbesondere 22 bis 36 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der

trockenen Bindemittelzusammensetzung, feine Füllstoffe mit einer Partikelgrösse von unter 0.125 mm.

Geeignete Füllstoffe mit kleiner Partikelgrösse sind insbesondere feine Quarzsande, Quarzmehl, gemahlenes Calciumcarbonat oder gemahlene

5 Stahlschlacke.

Bevorzugt enthält die Bindemittelzusammensetzung 1 bis 10 Gewichts-%, mehr bevorzugt 2 bis 5 Gewichts-%, gemahlenes Calciumcarbonat mit einer Partikelgrösse von unter 0.01 mm. Das sehr feine Calciumcarbonat verbessert die

10 kann die Festigkeitsentwicklung der Bindemittelzusammensetzung erhöhen.

In speziellen Anwendungen können auch Füllstoffe mit Partikelgrössen bis 32 mm, mehr bevorzugt bis 20 mm, am meisten bevorzugt bis 16 mm, verwendet werden.

Partikelgrössen können gemäss den Normen ASTM C136 sowie ASTM C117

15 mittels Siebanalyse bestimmt werden.

Bevorzugt sind die mineralischen Füllstoffe in 45 bis 85 Gewichts-%, insbesondere 50 bis 80 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung, vorhanden.

20

Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung enthält einen auf Aluminiumsulfat basierenden Beschleuniger.

Der Beschleuniger bewirkt eine rasche Festigkeitsentwicklung der Bindemittelzusammensetzung nach einem Vermischen mit Wasser.

25 Der Beschleuniger enthält vorteilhaft mindestens 30 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 35 Gewichts-%, mehr bevorzugt mindestens 40 Gewichts-%, Aluminiumsulfat, gerechnet als Aluminiumsulfat-Hydrat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.

Der Beschleuniger kann vorteilhaft neben dem Aluminiumsulfat noch weitere

30 Bestandteile wie Aminoalkohole, Alkali- und Erdalkalinitrate, Alkali- und Erdalkalinitrite, Alkali- und Erdalkalithiocyanate, Alkali- und Erdalkalihalogenide, Alkalicarbonat, Glycerin, Glycerinderivate, weitere Aluminiumsalze, Aluminiumhydroxide, Alkali- und Erdalkalihydroxide, Alkali- und Erdalkalisilikate,

Alkali- und Erdalkalioxide oder Alkali- und Erdalkalisalze der Ameisensäure, oder Mischungen davon, enthalten.

In einer speziell bevorzugten Bindemittelzusammensetzung besteht der Beschleuniger zu mindestens 90 Gewichts-%, insbesondere zu mindestens 95
5 Gewichts%, aus Aluminiumsulfat-Hydrat oder ist Aluminiumsulfat-Hydrat.

Bevorzugt ist die Bindemittelzusammensetzung frei von Aminoalkoholen. Aminoalkohole haben einen intensiven unangenehmen Geruch, können die Gesundheit gefährden und zu unkontrolliertem Ansteifen der Bindemittel-
10 zusammensetzung nach dem Vermischen mit Wasser führen.

Bevorzugt ist der auf Aluminiumsulfat basierende Beschleuniger in 0.1 bis 2 Gewichts-%, mehr bevorzugt in 0.3 bis 1.5 Gewichts-%, insbesondere in 0.4 bis 1.0 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittel-
15 zusammensetzung, vorhanden.

Eine solche Dosierung des Beschleunigers, insbesondere in Kombination mit einem Polycarboxylatether, führt zu einer raschen Festigkeitsentwicklung der mit Wasser vermischten Bindemittelzusammensetzung ohne die Verarbeitbarkeit für
20 den Druckvorgang zu verschlechtern.

Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung umfasst mindestens einen Superverflüssiger auf Basis Polycarboxylatether. Der mindestens eine Polycarboxylatether enthält Carbonsäuregruppen in Form von freien, das bedeutet
25 nicht neutralisierten, Carbonsäuregruppen und/oder in Form ihrer Alkali- und/oder Erdalkalisalze.

Bevorzugt ist ein Polycarboxylatether der neben den Carbonsäuregruppen keine weiteren anionische Gruppen aufweist.

Weiter bevorzugt ist ein Polycarboxylatether, dessen Seitenketten zu mindestens
30 80 mol-%, bevorzugt mindestens 90 mol-%, speziell bevorzugt zu 100 mol-% aus Ethylenglykoleinheiten bestehen.

Bevorzugt weisen die Seitenketten ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 10'000 g/mol, bevorzugt 800 bis 8'000 g/mol, speziell bevorzugt 1'000

bis 5'000 g/mol, auf. Es können auch Seitenketten mit unterschiedlichen Molekulargewichten in dem Polycarboxylatether vorhanden sein.

Bevorzugt ist ein Polycarboxylatether der aus Methacrylsäure- und/oder Acrylsäure-Einheiten und Monomereinheiten mit Polyalkylenglykol-Ketten

5 aufgebaut ist.

Bevorzugt weist der mindestens eine Polycarboxylatether ein mittleres Molekulargewicht M_w von 8'000 bis 200'000 g/mol, insbesondere 10'000 bis 100'000 g/mol, gemessen gegen Polyethylenglykol-Standards, auf.

10 Solche Polycarboxylatether bewirken, auch in Gegenwart des auf Aluminiumsulfat basierenden Beschleunigers und bei tiefem Wassergehalt, eine gute Verarbeitbarkeit der mit Wasser vermischten Bindemittelzusammensetzung. Ein tiefer Wassergehalt bewirkt eine hohe Festigkeit eines ausgehärteten Formkörpers.

15 In Kombination mit dem auf Aluminiumsulfat basierenden Beschleuniger wirken solche Polycarboxylatether besonders gut als Mittel zur Steuerung des Ansteifens und/oder Abbindens der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung.

Der mindestens eine Polycarboxylatether kann als wässrige Lösung in die Bindemittelzusammensetzung eingebracht werden, beispielsweise durch

20 Aufsprühen auf die Füllstoffe vor dem Vermischen mit dem mineralischen Bindemittel.

Bevorzugt liegt der mindestens eine Polycarboxylatether als Pulver in der trockenen Bindemittelzusammensetzung vor.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der mindestens eine Polycarboxylatether eine Block- oder Gradientenstruktur auf. Unter „Polycarboxylatether mit Block- oder Gradientenstruktur“ wird im vorliegenden Dokument ein Polymer verstanden, in dem die Monomereinheiten in nicht-statistischer Abfolge vorliegen, das heisst die Abfolge wird nicht zufällig erhalten.

30 In dem Polycarboxylatether mit Block- oder Gradientenstruktur umfasst mindestens ein Abschnitt Monomereinheiten umfassend Polyalkylenglykol-Seitenketten und keine oder kaum Monomereinheiten mit Carbonsäuregruppen und mindestens ein Abschnitt Monomereinheiten mit Carbonsäuregruppen und

keine oder kaum Monomereinheiten mit Polyalkylenglykol-Seitenketten. Solche Block- oder Gradientenpolymere weisen daher Abschnitte mit hoher Dichte an anionischen Gruppen und Abschnitte die keine oder nur wenige anionischen Gruppen enthalten auf.

5

Überraschenderweise entfalten Polycarboxylatether mit Block- oder Gradientenstruktur sehr rasch ihre Wirkung als Verflüssiger. Sie sind daher besonders gut geeignet für Anwendungen in denen die Mischzeit von Bindemittelzusammensetzung und Wasser sehr kurz ist, insbesondere für

10 kontinuierliches Mischen.

Polycarboxylatether mit Block- oder Gradientenstruktur bewirken zudem eine tiefe Viskosität der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung. Dies verbessert die Pumpbarkeit der mit Wasser vermischten Bindemittelzusammensetzung. Ebenfalls
15 überraschend hält die gute verflüssigende Wirkung der Polycarboxylatether mit Block- oder Gradientenstruktur in der erfindungsgemässen Bindemittelzusammensetzung nur einige Minuten an, was für den 3D-Druck vorteilhaft ist, weil dadurch eine gute Verarbeitbarkeit der Bindemittelzusammensetzung direkt nach dem Mischen mit Wasser sowie eine
20 gute Standfestigkeit der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung nach der Applikation erreicht werden kann.

Bevorzugt ist der mindestens eine Polycarboxylatether in 0.02 bis 5 Gewichts-%, mehr bevorzugt in 0.05 bis 4 Gewichts-%, insbesondere in 0.1 bis 3 Gewichts-%,
25 gerechnet als trockenes Polymer bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung, vorhanden.

Vorteilhaft erfolgt die Dosierung des mindestens einen Polycarboxylatethers in der Bindemittelzusammensetzung angepasst an die jeweilige Druckaufgabe. So
30 werden vorteilhaft vor dem Druck die Druckparameter, wie typischerweise die gewünschte Höhe des Formkörpers, die Dicke der aufgetragenen Schichten, die Druckgeschwindigkeit und die zu erwartende Umgebungstemperatur, erfasst und anschliessend mittels Erfahrungswerten, Tabellen und/oder Computerprogramm

die optimale Menge an Polycarboxylatether in der Bindemittelzusammensetzung ermittelt.

So kann beispielsweise für den Druck eines Formkörpers mit einer grossen horizontalen Ausdehnung und dadurch bedingter geringerer vertikaler

- 5 Aufbaugeschwindigkeit im Vergleich zu einem Formkörper mit horizontal kleinerer Ausdehnung und höherer vertikaler Aufbaugeschwindigkeit, die Menge an Polycarboxylatether in der Bindemittelzusammensetzung unterschiedlich sein, um für beide Anwendungen eine optimale Festigkeitsentwicklung zu gewährleisten.
- 10 Vorteilhaft wird die Gesamtmenge an Polycarboxylatether in der trockenen Bindemittelzusammensetzung bereitgestellt.

Es kann aber auch vorteilhaft sein, insbesondere bei mengenmässig kleinen Anwendungen und/oder wenn die Druckparameter variabel sind, speziell durch

- 15 Temperaturschwankungen, Wartepausen oder wenn der zu druckende Formkörper unterschiedliche Teile mit unterschiedlichen Dimensionen aufweist, wenn nur ein Teil des Polycarboxylatethers in der trockenen Bindemittelzusammensetzung vorhanden ist und ein weiterer Teil, jeweils angepasst an die aktuellen Druckbedingungen, während oder kurz nach dem
- 20 Vermischen mit Wasser zugegeben wird.
- Vorteilhaft wird der weitere Teil des Polycarboxylatethers zusammen mit dem Anmachwasser in einem kontinuierlichen Mischprozess zugegeben.

- Die trockene Bindemittelzusammensetzung kann so in grosser Menge hergestellt
- 25 werden, was vorteilhaft ist, und die Anpassung der Eigenschaften der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung an die jeweiligen Druckbedingungen erfolgt einfach und kostengünstig erst kurz vor der Applikation.

- Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung enthält mindestens ein
- 30 organisches und/oder anorganisches Rheologiehilfsmittel.
- Geeignete Rheologiehilfsmittel sind insbesondere modifizierte Stärke, Amylopektin, modifizierte Cellulose, mikrobielle Polysaccharide, Galactomannane,

Alginate, Tragakant, Polydextrose, Superabsorber oder mineralische Verdickungsmittel.

Bevorzugt ist das Rheologiehilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
5 modifizierten Stärken, modifizierten Cellulosen, mikrobiellen Polysacchariden, Superabsorber und mineralischen Verdickungsmitteln.

Bevorzugt beträgt die Gesamtmenge an Rheologiehilfsmittel in der trockenen Bindemittelzusammensetzung 0.01 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung.

10

Die modifizierte Stärke ist bevorzugt ein Stärkeether, insbesondere Hydroxypropylstärke, Carboxymethylstärke oder Carboxymethylhydroxypropylstärke. Die modifizierte Stärke ist bevorzugt in 0.01 bis 2 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung,
15 vorhanden.

Die modifizierte Cellulose ist bevorzugt Methylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder Methylhydroxyethylcellulose und ist bevorzugt in 0.01 bis 2 Gewichts-%, bezogen
20 auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung, vorhanden.

Das mikrobielle Polysaccharid ist bevorzugt Welan Gum, Xanthan Gum oder Diutan Gum und ist bevorzugt in 0.01 bis 0.1 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung, vorhanden.

25

Der Superabsorber ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polyvinylalcohol, Isobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Homo- und Copolymere von monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure,
30 Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, bevorzugt Polyacrylsäure, welche teilweise oder vollständig neutralisiert sein können, und Co- und Terpolymere der genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Vinylsulfonsäure, (Meth)acrylamidoalkylsulfonsäuren, Allylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure,

Vinylphosphonsäure, (Meth)acrylamid, N-alkyliertem (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, Vinylpyrrolidon, Hydroxyalkyl(meth)acrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, (Meth)acrylsäureester von Polyethyleneglycolmonoallylethern, Vinylacetat und/oder Styrol.

5

Die Superabsorber Homo- und Copolymere können linear oder verzweigt sein, die Copolymere können statistisch oder als Block- oder Gradientenpolymere vorliegen. Bevorzugt sind die Homo- und Copolymere zusätzlich noch vernetzt. Bevorzugt ist der Superabsorber Polyacrylsäure welche teilweise oder vollständig

10 neutralisiert sein kann und vernetzt ist.

Bevorzugt ist der Superabsorber, wenn vorhanden, in 0.01 bis 0.5 Gewichts-%, insbesondere in 0.05 bis 0.3 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung, vorhanden.

15 Das mineralische Verdickungsmittel ist bevorzugt ein spezielles Silikat oder Tonmineral, insbesondere ein Bentonit oder Sepiolith, bevorzugt Sepiolith. Das mineralische Verdickungsmittel ist bevorzugt in 0.1 bis 1 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung, vorhanden.

20

Bevorzugt enthält die Bindemittelzusammensetzung mindestens zwei, mehr bevorzugt mindestens drei, unterschiedliche Rheologiehilfsmittel.

Das Rheologiehilfsmittel ist besonders geeignet, die Formstabilität der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung zu gewährleisten und einer aufgetragenen Schicht genügend Standfestigkeit zu verleihen um eine oder mehrere weitere Schichten zu tragen, ohne die Form wesentlich zu ändern bevor die Hydratation des Zementes einsetzt.

25 30 Bevorzugte Kombinationen von zwei oder mehreren Rheologiehilfsmitteln sind:

- modifizierte Cellulose und mikrobielles Polysaccharid;
- modifizierte Cellulose und Superabsorber;
- mikrobielles Polysaccharid und Superabsorber;

- mikrobielles Polysaccharid, Superabsorber und mineralisches Verdickungsmittel;
- modifizierte Cellulose, mikrobielles Polysaccharid und Superabsorber;
- modifizierte Cellulose, mikrobielles Polysaccharid, Superabsorber und mineralisches Verdickungsmittel.

5

Durch die Kombination von zwei oder mehr Rheologiehilfsmitteln können die unterschiedlichen Verdickungseigenschaften der Rheologiehilfsmittel optimal aufeinander abgestimmt werden. Dies bewirkt eine gute Verarbeitbarkeit bei guter Standfestigkeit der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung.

10

Speziell bevorzugt ist eine Kombination von Rheologiehilfsmitteln die mindestens einen Superabsorber umfasst.

Der Superabsorber wirkt zusätzlich noch als Mittel zur Schwindreduktion, was

15 besonders vorteilhaft ist.

Bevorzugt enthält die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung noch 0.1 bis 5 Gewichts-%, bevorzugt 0.1 bis 4.5 Gewichts-%, mehr bevorzugt 0.5 bis 3 Gewichts-%, Calciumsulfoaluminat, bezogen auf das Gesamtgewicht der

20 trockenen Bindemittelzusammensetzung.

Ein geeignetes Calciumsulfoaluminat ist beispielsweise in Denka CSA #20, erhältlich bei Newchem, Schweiz, vorhanden.

Das Calciumsulfoaluminat kann, speziell in der bevorzugten Dosierung, einerseits die frühe Festigkeitsentwicklung der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung steigern und gleichzeitig das Schwinden reduzieren.

25

Ein höherer Gehalt an Calciumsulfoaluminat in der Bindemittelzusammensetzung kann die Endfestigkeit eines gedruckten Formkörpers reduzieren und erhöht die

30 Kosten für die Zusammensetzung.

Überraschenderweise kann durch die Kombination von Calciumsulfoaluminat und Rheologiehilfsmittel, insbesondere einem Superabsorber, das Schwinden der

Bindemittelzusammensetzung nach der Applikation stark reduziert werden. Schwinden kann zur Bildung von Rissen in dem hergestellten Formkörper führen. Risse können die Dauerhaftigkeit der gedruckten Strukturen reduzieren und stören den optischen Eindruck.

5

Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung enthält vorteilhaft noch mindestens ein weiteres Additiv zur Reduktion des Schwindens ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykolen, Polyglykolen und Wasser speichernden Materialien, wie insbesondere poröse Steine, gemahlene Ziegel und/oder

10 gemahlener Zementstein.

Die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung enthält bevorzugt noch mindestens einen Entschäumer, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Öl-basierten Entschäumern, insbesondere auf Mineralölen,

15 Pflanzenölen oder Weissölen basierte Entschäumer welche ein Wachs und/oder hydrophobe Kieselsäure enthalten können, Silikon-basierten Entschäumern welche beispielsweise durch Alkoxylierung oder Fluorinierung modifiziert sein können, Alkylestern von Phosphor- oder Phosphonsäure, alkoxylierten Polyolen, insbesondere ethoxylierte Diole, Fettsäure-basierten Entschäumern, insbesondere
20 mono- und Diglyceride von Fettsäuren und alkoxylierten Fettalkoholen, und Mischungen davon.

Bevorzugt ist der Entschäumer ausgewählt aus der Gruppe umfassend ethoxyliertes 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol, eine Kombination von Fettalkoholalkoxylaten und Polysiloxan und einer Kombination von Mineralöl und
25 einem Silikonöl enthaltend hydrophobe Kieselsäure.

Der Entschäumer ist bevorzugt in 0.01 bis 1 Gewichts-%, insbesondere in 0.1 bis 0.8 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung, vorhanden.

30

Der Einsatz eines Entschäumers ist vorteilhaft, weil dadurch die Bildung von Luftporen beim Vermischen der trockenen Bindemittelzusammensetzung mit Wasser verhindert oder vermindert wird. Luftporen können das Fördern der

wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung zum Druckkopf stören, und reduzieren im ausgehärteten Formkörper die Festigkeit und Poren stören den optischen Eindruck des Formkörpers.

- 5 Überraschend bewirkt der Entschäumer zusätzlich noch eine Reduktion des Schwindens und damit der Rissbildung im ausgehärteten Formkörper.

Optional kann die trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung noch wenigstens ein weiteres Additiv, beispielsweise ein Betonzusatzmittel und/oder ein

- 10 Mörtelzusatzmittel, beinhalten. Das wenigstens eine weitere Additiv umfasst insbesondere ein Fliessmittel, einen Verzögerer, ein Netzmittel, Fasern, einen Farbstoff, ein Konservierungsmittel, einen weiteren Beschleuniger, ein Dispersionspolymer, ein kationisches Polymer, ein kationisches Polykondensat, ein kationisches Kammpolymer, einen Luftporenbildner, einen weiteren
15 Schwindreduzierer oder einen Korrosionsinhibitor oder Kombinationen davon.

Das Fliessmittel ist insbesondere Natriumglukonat, Lignosulfonat, sulfoniertes Naphthalin-Formaldehyd-Kondensat, sulfoniertes Melamin-Formaldehyd-Kondensat, sulfoniertes Vinylcopolymer, Polyalkylenglykol mit

- 20 Phosphonatgruppen, Polyalkylenglykol mit Phosphatgruppen oder ein aromatisches Kondensat mit Phosphonatgruppen und Polyalkylenglykol-Ketten.

Der Einsatz von Erhärtungsverzögerern kann vorteilhaft sein, da dadurch die Verarbeitungsdauer der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung verlängert

- 25 wird. Der Erhärtungsverzögerer ist bevorzugt eine Hydroxycarbonsäure, insbesondere Weinsäure, Zitronensäure oder Gluconsäure, ein Zucker, insbesondere Saccharose, ein Phosphat oder ein Phosphonat, oder deren Salze oder Mischungen davon.

- 30 Eine bevorzugte Bindemittelzusammensetzung umfasst:

- 10 bis 50 Gewichts-%, bevorzugt 12 bis 40 Gewichts-%, insbesondere 15 bis 35 Gewichts-%, Zement, insbesondere Portlandzement,

- 0.1 bis 5 Gewichts-%, bevorzugt 0.1 bis 4.5 Gewichts-%, mehr bevorzugt 0.5 bis 3 Gewichts-%, Calciumsulfoaluminat,
 - 0 bis 10 Gewichts-%, bevorzugt 0.1 bis 5 Gewichts-%, mindestens eines latent hydraulischen Bindemittels, insbesondere Metakaolin und/oder Silicastaub,
 - 5 - 45 bis 85 Gewichts-%, bevorzugt 50 bis 80 Gewichts-%, mineralische Füllstoffe,
 - 0.1 bis 2 Gewichts-% eines Beschleunigers auf Basis von Aluminiumsulfat,
 - 0.02 bis 5 Gewichts-% mindestens eines Polycarboxylatethers,
 - 0.01 bis 2 Gewichts-% mindestens eines Rheologiehilfsmittels,
 - 10 - 0.01 bis 1 Gewichts-% mindestens eines Entschäumers und
 - 0 bis 10 Gewichts-% weitere Additive,
- bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine wasserhaltige mineralische Bindemittelzusammensetzung, erhalten durch Vermischen der trockenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung, wie vorgängig beschrieben, mit Wasser, insbesondere mit 10 bis 25 Gewichts-%, bevorzugt 12 bis 22 Gewichts-%, mehr bevorzugt 14 bis 20 Gewichts-%, Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Bindemittelzusammensetzung.

20

Das Vermischen mit Wasser erfolgt bevorzugt in einem kontinuierlichen Mischer. Dadurch wird eine hohe Fertigungsgeschwindigkeit gewährleistet. Zudem muss bei einem möglichen Unterbruch kein in einer nicht kontinuierlichen Mischeinrichtung bereits gemischtes Material entsorgt werden.

25

Vorteilhaft liegt der Abbindebeginn der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung zwischen etwa 10 Minuten und 1 Stunde, und das Abbindeende zwischen etwa 30 Minuten und 3 Stunden, gemessen gemäss DIN EN 196-3 bei 20°C mit einer automatischen Vicat-Apparatur.

30

Vorteilhaft erreicht die wasserhaltige Bindemittelzusammensetzung bei 20°C eine Stunde nach der Applikation eine Festigkeit von mindestens 0.05 MPa, bevorzugt mindestens 0.08 MPa, insbesondere mindestens 0.1 MPa, und nach 3 Stunden,

bevorzugt 2 Stunden, mindestens 0.5 MPa, insbesondere 1 MPa. Die Festigkeit kann mit einer Penetrationsmethode, wie beispielsweise in ASTM C 403 beschrieben, bestimmt werden.

- 5 Eine solche Festigkeitsentwicklung der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung ist besonders vorteilhaft für eine effiziente Herstellung von Formkörpern.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung für die Herstellung von Formkörpern
10 mittels 3D-Druck.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Applizieren einer mineralischen Bindemittelzusammensetzung, insbesondere mittels 3D-Druck, umfassend die Schritte:

- 15 - Bereitstellen einer trockenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung, wie vorgängig beschrieben, Wasser und optional mindestens eines weiteren Additivs;
- Zugabe der trockenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung, Wasser und des optional mindestens einen weiteren Additivs in eine
20 Mischvorrichtung, insbesondere in eine Mischkammer der Mischvorrichtung, mit einer Zuführvorrichtung;
- Vermischen der trockenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung mit Wasser und dem optional mindestens einem weiteren Additiv in der
25 Mischvorrichtung unter Erhalt einer wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung;
- Zuführen der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung durch eine Förderleitung zu einem in wenigstens einer Raumrichtung bewegbaren Druckkopf unter Verwendung einer Fördervorrichtung;
- 30 - Applizieren der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung mit dem bewegbaren Druckkopf.

Vorteilhaft wird bei diesem Verfahren

- -mindestens ein weiteres Additiv der trockenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung zusammen mit dem Wasser zugegeben, wobei das mindestens eine weitere Additiv einen weiteren Polycarboxylatether, einen Verzögerer und/oder ein weiteres Rheologiehilfsmittel, insbesondere einen Polycarboxylatether, umfasst, und
- wobei die Dosierung des mindestens einen weiteren Additivs in Abhängigkeit von Druckbedingungen wie horizontaler und vertikaler Druckgeschwindigkeit, Druckhöhe und Umgebungstemperatur, angepasst wird.

Bevorzugt ist das mindestens eine weitere Additiv ein Polycarboxylatether, ein Verzögerer und/oder ein Rheologiehilfsmittel wie vorgängig beschrieben.

- 15 Bevorzugt ist der weitere Polycarboxylatether identisch mit dem Polycarboxylatether in der trockenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung, liegt hier aber insbesondere als wässrige Lösung vor.

- Es kann aber auch von Vorteil sein, wenn der weitere Polycarboxylatether nicht identisch mit dem Polycarboxylatether in der trockenen mineralischen Bindemittel-
- 20 zusammensetzung ist. Insbesondere unterscheidet sich der weitere Polycarboxylatether von dem Polycarboxylatether in der trockenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung durch die Anzahl an Carbonsäuregruppen pro g Polymer und/oder das mittlere Molekulargewicht M_w der Polyalkylenglykol-Seitenketten oder er weist eine Block- oder Gradientenstruktur auf, falls der
- 25 Polycarboxylatether in der trockenen Bindemittelzusammensetzung keine Block- oder Gradientenstruktur aufweist.

- Bevorzugt wird der weitere Polycarboxylatether, falls vorhanden, in 0.01 bis 5 Gewichts-%, insbesondere in 0.08 bis 4 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht
- 30 der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung zugegeben.

Bevorzugt wird der Verzögerer, falls vorhanden, in 0.01 bis 3 Gewichts-%, insbesondere in 0.03 bis 2 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung, zugegeben.

- Bevorzugt wird das weitere Rheologiehilfsmittel, falls vorhanden, in 0.01 bis 2 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung, zugegeben

- Mit einem solchen Verfahren kann die Festigkeitsentwicklung der Bindemittelzusammensetzung an den Druckprozess kontinuierlich angepasst werden, was einen qualitativ hochstehenden Aufbau des Formkörpers trotz möglicher Temperaturschwankungen, ungewollter oder gewollter Änderungen der Druckgeschwindigkeit und/oder Unterbrechungen des Druckvorganges ermöglicht.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird während des Druckvorganges mindestens eine Eigenschaft des aufgetragenen Materials ermittelt und bei Abweichung der Eigenschaft von den vorgegebenen Sollwerten das weitere Additiv, insbesondere ein Polycarboxylatether, ein Verzögerer und/oder ein Rheologiehilfsmittel, in der Mischvorrichtung zudosiert.

- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann, insbesondere mittels einer an oder kurz vor dem Druckkopf angebrachten Pumpe, mindestens ein weiteres Rheologiehilfsmittel, insbesondere eine modifizierte Cellulose und/oder ein mikrobielles Polysaccharid, bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung, in die wasserhaltige Bindemittelzusammensetzung eingebracht werden. Dadurch können ungewollte Schwankungen in der Standfestigkeit der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung ausgeglichen werden.

- Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können Formkörper durch schichtweisen Auftrag homogen und schnell erstellt werden.

30

Die Druckgeschwindigkeit, das heisst die Geschwindigkeit der horizontalen Bewegung des Druckkopfes, beträgt bevorzugt mindestens 20 mm pro Sekunde,

mehr bevorzugt mindestens 30 mm pro Sekunde, insbesondere mindestens 40 mm pro Sekunde.

Es kann auch vorteilhaft sein, insbesondere für schnellen Druck und schnelle Fertigung des Formkörpers, wenn die Druckgeschwindigkeit höher ist,

- 5 insbesondere mehr als 50 mm pro Sekunde, 100 mm pro Sekunde, 150 mm pro Sekunde, 200 mm pro Sekunde bis zu 500 mm pro Sekunde, beträgt.

Die vertikale Druckgeschwindigkeit ist abhängig von der horizontalen Dimension des Formkörpers, der Dicke der einzelnen applizierten Schichten und der

- 10 horizontalen Druckgeschwindigkeit. Bevorzugt liegt der Zeitraum zwischen dem Auftragen der unteren Schicht und der darüber liegenden nächsten Schicht zwischen etwa 1 Sekunde und 30 Minuten, insbesondere zwischen 10 Sekunden und 10 Minuten.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Formkörper, hergestellt durch Vermischen einer trockenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung, wie vorgängig beschrieben, mit Wasser und optional weiteren Additiven, schichtweises Auftragen der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung mit einem 3D-Drucker und Härten
20 der Bindemittelzusammensetzung.

Die Höhe einer einzelnen Schicht, typischerweise in einer Richtung im Wesentlichen senkrecht zu den durch einzelne Schichten gebildeten Ebenen gemessen, insbesondere in vertikaler Richtung, beträgt bevorzugt 0.2 mm bis 200 mm, mehr

- 25 bevorzugt 1 mm bis 100 mm, insbesondere 2 mm bis 50 mm.

Die Gesamthöhe des Formkörpers oder die Dicke aller Einzelschichten des Formkörpers zusammengekommen beträgt bevorzugt 0.01 m bis 100 m oder mehr, mehr bevorzugt 0.1 m bis 80 m, noch mehr bevorzugt 0.3 m bis 30 m, insbesondere 0.5 m bis 10 m.

30

Bevorzugt hat der Formkörper eine Höhe von mindestens 0.5 m, mehr bevorzugt mindestens 1 m, im Speziellen mindestens 1.5 m oder 2 m.

Die Oberfläche des Formkörpers kann, solange sie noch bearbeitbar ist, mit geeigneten Werkzeugen geglättet, ausgebessert oder speziell verformt werden. Dies kann als Teil der maschinellen Fertigung erfolgen, oder manuell als separater Schritt. Die Oberfläche kann auch mit einer funktionellen oder dekorativen

5 Beschichtung versehen werden, beispielsweise mit einer Farbe.

Der Formkörper kann auch, solange er noch bearbeitbar ist, mit geeigneten Werkzeugen geschnitten werden. So können Löcher, insbesondere für Festeröffnungen, Türöffnungen, Leitungsdurchgänge oder auch Schnitte, insbesondere für spätere Bearbeitungsschritte, in den Formkörper eingebracht werden.

Der mit dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Formkörper kann nahezu jede beliebige Form aufweisen. Der Formkörper ist beispielsweise ein Bauwerk, ein Fertigteil für ein Bauwerk, ein Bauelement, ein Mauerwerk, eine Brücke, eine Säule, ein Dekorationselement wie beispielsweise künstliche Berge, Riffe oder Skulpturen, ein Becken, ein Brunnen oder eine Wanne. Dabei kann der Formkörper eine Vollform oder eine Hohlform, mit oder ohne Boden, darstellen.

20 Der Formkörper kann direkt vor Ort erstellt und nach der Applikation nicht mehr bewegt werden. Der Formkörper kann aber auch an einem anderen Ort, insbesondere in einer Fabrik, erstellt werden. Dies erfolgt bevorzugt auf einer Unterlage, auf der er nicht haftet. Nach dem Aushärten kann der Formkörper an den gewünschten Ort transportiert werden.

25

Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen und mit Bezug auf schematische Zeichnungen beschrieben.

30

Kurze Beschreibung der Figuren

- Fig. 1 zeigt: eine schematische Darstellung eines beispielhaften Systems zum Applizieren einer wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung.
- Fig. 2 zeigt: eine graphische Darstellung der zeitlichen Festigkeitsentwicklung von wasserhaltigen zementösen Bindemittelzusammensetzungen.

Ausführungsbeispiele

- In Fig. 1 ist schematisch ein beispielhaftes System 1 zur Durchführung eines Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung zum Applizieren der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung dargestellt.
- Das System 1 umfasst eine Bewegungsvorrichtung 2 mit einem beweglichen Arm 2.1. Am freien Ende des Arms 2.1 ist ein Druckkopf 3 angebracht, welcher durch den Arm 2.1 in allen drei Raumdimensionen bewegbar ist. Damit kann der Druckkopf 3 an eine beliebige Position im Arbeitsbereich der Bewegungsvorrichtung 2 bewegt werden.
- Der Druckkopf 3 weist im Innern einen von der dem Arm 2.1 zugewandten Stirnseite (in Fig. 1 oben) zur gegenüberliegenden und freien Stirnseite durchgehenden rohrförmigen Durchlass 3.1 zur Durchleitung einer wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung auf. Am freien Ende mündet der Durchlass 3.1 in einen steuerbaren Auslass 4 in Form einer Düse, die kontinuierlich geöffnet und geschlossen werden kann.
- Eine Einlassdüse 5 zur Zugabe eines Additivs mündet in einen dem Arm 2.1 zugewandten Bereich seitlich in den Durchlass 3.1. Durch die Einlassdüse 5 kann der sich durch den Durchlass 3.1 bewegend wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung bei Bedarf ein Additiv, beispielsweise ein Rheologiehilfsmittel, zugegeben werden.

Im Innern des Druckkopfs 3 in Bezug auf die Einlassdüse stromabwärts ist des Weiteren ein statischer Mischer 6 im Durchlass 3.1 angeordnet, welcher die wasserhaltige mineralische Bindemittelzusammensetzung und das Additiv beim Durchfluss zusätzlich vermischt.

5

Im Bereich des steuerbaren Auslasses 4 ist zudem eine Messeinheit 8 zur Bestimmung des Drucks im rohrförmigen Durchlass 3.1 angeordnet. Eine Abtastrate der Messeinheit 8 beträgt z.B. 10 Hz.

- 10 Am Druckkopf 3 ist zudem eine Vorrichtung 7 zum Entlüftung der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung angebracht. Die Vorrichtung ist als Vakuumbehandlungsvorrichtung ausgestaltet und ermöglicht es, den Luftanteil in der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung zu reduzieren. Hierfür kann beispielsweise ein Abschnitt der Wandung des Durchlasses 3.1 als
- 15 gaspermeable Membran ausgestaltet werden, so dass durch Anlegen eines Unterdrucks ausserhalb des Durchlasses 3.1 Luft aus der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung gezogen wird.

Das System 1 zum Applizieren einer wasserhaltigen mineralischen

- 20 Bindemittelzusammensetzung verfügt zudem über eine Zuführvorrichtung 9, welche eingangsseitig mit drei Behältnissen 11.1, 11.2, 11.3 und einem Reservoir 11.4 korrespondiert. In jedem der drei Behältnisse 11.1, 11.2, 11.3 befindet sich je eine Komponente der wasserhaltigen mineralischen Binde-
- mittelzusammensetzung. Die erste Komponente, welche im ersten Behältnis 11.1 vorliegt, ist eine trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung. Die zweite
- 25 Komponente, welche im zweiten Behältnis 11.2 vorliegt, besteht beispielsweise aus Wasser. Bei der im dritten Behältnis 11.3 vorliegenden dritten Komponente handelt es sich z.B. um ein Fließmittel in Form eines Polycarboxylatethers. Im Reservoir 11.4 liegt z.B. ein Rheologiehilfsmittel in Form von modifizierter
- 30 Cellulose und/oder einem mikrobiellen Polysaccharid vor.

Ausgangsseitig verfügt die Zuführvorrichtung 9 über drei separate Auslässe, welche mit je einem von drei Einlässen 10.1, 10.2, 10.3 einer Mischvorrichtung 10

verbunden sind. Die Zuführvorrichtung 9 verfügt zudem über einzeln ansteuerbare Dosiervorrichtungen (in Fig. 1 nicht gezeigt), so dass sich die einzelnen Komponenten in den einzelnen Behältnissen 11.1, 11.2, 11.3 individuell in die Mischvorrichtung 10 dosieren lassen.

5

Ein weiterer Auslass der Zuführvorrichtung ist mit der Einlassdüse 5 verbunden (in Fig. 1 nicht dargestellt), so dass über eine weitere Dosiervorrichtung der Zuführvorrichtung 9 Additiv aus dem Reservoir 11.4 in die Einlassdüse 5 gefördert werden kann.

10

Die Mischvorrichtung 10 ist als dynamischer Mischer ausgebildet und umfasst nebst diesem eine integrierte Fördervorrichtung in Form eines Schneckenförderers. In der Mischvorrichtung werden die einzeln zudosierten Komponenten miteinander vermischt und in die ausgangsseitig an der Mischvorrichtung angebrachte flexible Leitung 12 gefördert. Im Betrieb kann die Vermischung und Förderung der Bindemittelzusammensetzung kontinuierlich erfolgen.

15

Über die flexible Leitung 12, welche mit an der dem Arm 2.1 zugewandten Stirnseite des Druckkopfs in den rohrförmigen Durchlass 3.1 mündet, kann die wasserhaltige mineralische Bindemittelzusammensetzung in den Druckkopf 3 gefördert und durch den steuerbaren Auslass 4 kontinuierlich appliziert werden.

20

Ebenfalls Bestandteil des Systems 1 ist eine Messeinheit 13, welche im Bereich zwischen der Mischvorrichtung 10 und dem Druckkopf 3 in die Förderleitung 12 integriert ist. Die Messeinheit beinhaltet beispielsweise einen Ultraschalltransducer, welcher zur Bestimmung der Flieseigenschaften der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung ausgebildet ist. Eine Abtastrate der Messeinheit 13 beträgt z.B. 10 Hz.

25

Eine zentrale Steuereinheit 14 des Systems 1 umfasst einen Prozessor, eine Speichereinheit sowie mehrere Schnittstellen zum Empfang von Daten und mehrere Schnittstellen zur Ansteuerung von einzelnen Komponenten des Systems 1.

30

Die Mischvorrichtung 10 ist dabei über eine erste Steuerleitung 15a mit der Steuereinheit 14 verbunden, während die Zuführvorrichtung über eine zweite Steuerleitung 15b mit der Steuereinheit 14 verbunden ist. Dadurch lassen sich die
5 einzelnen Komponenten in den Behältnissen 11.1, 11.2, 11.3 über die zentrale Steuereinheit entsprechend vorgegebenen und in der Steuereinheit gespeicherten Rezepturen in die Mischvorrichtung 10 dosieren und mit einstellbaren Förderraten in die flexible Leitung 12 fördern.

10 Der steuerbare Auslass 4, die Einlassdüse 5, sowie die Vorrichtung 7 zur Entlüftung der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung am Druckkopf sind je über eine separate Steuerleitung 15c, 15d, 15e ebenfalls mit der Steuereinheit 14 verbunden und können durch diese gesteuert bzw. kontrolliert werden.

15 Über eine weitere Steuerleitung 15g mit der Steuereinheit 14 verbunden ist auch die Bewegungsvorrichtung 2. Damit kann über die Steuereinheit 14 die Bewegung des Druckkopfs 3 gesteuert werden.

20 Die Messeinheit 8 ist mit einer Datenleitung 15h mit der Steuereinheit 14 verbunden, so dass in der Messeinheit erfasste Druckdaten in die Steuereinheit 14 übermittelt werden können.

Analog ist die Messeinheit 13 mit einer Datenleitung 15f mit der Steuereinheit 14
25 verbunden, so dass in der Messeinheit erfasste Daten, welche die Fliesseigenschaften charakterisieren, in die Steuereinheit 14 übermittelt werden können.

Die Steuereinheit 14 ist dabei beispielsweise so programmiert, dass:

30 (i) die Zugaberaten der drei Komponenten der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung mit der Zuführvorrichtung 9 in Abhängigkeit der über die Messeinheit 13 ermittelten Fliesseigenschaften der wasserhaltigen

mineralischen Bindemittelzusammensetzung in der flexiblen Leitung gesteuert werden;

- (ii) die in der Mischvorrichtung 10 integrierte Fördervorrichtung in Abhängigkeit
5 des über die Messeinheit 8 ermittelten Drucks 8 sowie der Struktur des mit der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung zu erzeugenden Objekts gesteuert wird;
- (iii) die Zugaberate des Additivs über die Einlassdüse 5 in Abhängigkeit der
10 über die Messeinheit 13 ermittelten Flieseigenschaften der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung sowie der Struktur des zu erstellenden Objekts kontrolliert wird;
- (iv) der Grad der Entlüftung des aushärtbaren Baustoffs in der Vorrichtung 7 in
15 Abhängigkeit der über die Messeinheit 13 ermittelten Flieseigenschaften der wasserhaltigen mineralischen Bindemittelzusammensetzung gesteuert wird;
- (v) die Bewegungsvorrichtung 2 und damit die Position des Druckkops 3 in
Abhängigkeit eines im Datenspeicher der Steuereinheit 14 gespeicherten Modells
20 des zu erzeugenden Objekts gesteuert wird.

Beispiel 1

Die erfindungsgemäße trockene mineralische Bindemittelzusammensetzung
25 weist die in Tabelle 1 beschriebene Zusammensetzung auf.

Tabelle 1:

Komponente	Gewichts-% in der Bindemittelzusammensetzung
Zement CEM I 52.5	25
Metakaolin	4.5
Betoflow® D	5
Nekafill® 15	20
Quarzsand 0-1 mm	42
Denka CSA #20	2
Sika® ViscoCrete®-225P	0.25
Carbowet® 4000	0.5
Modifizierte Cellulose	0.05
Anorganischer Verdicker	0.1
Superabsorber	0.1
Aluminiumsulfat	0.5

Verwendete Materialien

- 5 Aluminiumsulfat ist $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, erhältlich bei Merck, Schweiz.
 Betoflow® D ist ein feines Calciumcarbonat-Pulver von etwa 1-5 µm Partikelgrösse, erhältlich bei Omya.
 Nekafill® 15 ist ein Kalksteinmehl, erhältlich bei Kalkfabrik Netstal.
 Sika® ViscoCrete®-225P ist ein pulverförmiger Superverflüssiger auf Basis eines
- 10 Polycarboxylatethers, erhältlich bei Sika.
 Carbowet® 4000 ist ein Entschäumer, erhältlich bei Air Products Chemicals Europe.
 Denka CSA #20 ist ein Schwindreduzierer auf Basis Calciumsulfoaluminatzement, erhältlich bei Newchem, Schweiz.
- 15 Der 3D-Druck wurde mit einem System wie beispielhaft in Fig. 1 dargestellt, durchgeführt.
- Die trockene Bindemittelzusammensetzung mit der in Tabelle 1 angegebenen
- 20 Zusammensetzung, wurde kontinuierlich mit einer solchen Menge Wasser in der

Mischvorrichtung vermischt, um ein Gewichts-Verhältnis von Wasser zu trockener Bindemittelzusammensetzung von etwa 0.16 zu erhalten. Anschliessend wurde die wasserhaltige mineralische Bindemittelmischung mit dem in der Mischvorrichtung integrierten Schneckenförderer über die flexible Förderleitung zu dem Druckkopf des 3D-Druckers gefördert.

- Die Förderung der trockenen Bindemittelzusammensetzung, die Zugabe des Wassers, das Mischen mit dem Wasser, das Fördern der wasserhaltigen Bindemittelzusammensetzung und die Bewegung des Druckkopfes wurden über eine Steuereinheit gesteuert.
- Die Temperatur des Anmachwassers und die der Umgebungsluft lag bei etwa 25°C.

Die Bindemittelzusammensetzung wurde mit dem Druckkopf auf eine Plastikfolie, die auf einem Betonboden ausgelegt war, in Schichten von etwa 30 mm Breite und 10 mm Höhe aufgetragen. Die horizontale Geschwindigkeit des Druckkopfes betrug dabei etwa 40 mm pro Sekunde. In mehreren vertikal übereinander liegenden Schichten wurde ein Rohr mit etwa 0.6 m Durchmesser und einer Höhe von 2 Metern hergestellt. Der Formkörper war nach etwa 2 Stunden und 40 Minuten fertig gestellt. Die Höhe der unteren Schichten und der oberen Schichten unterschieden sich nicht mehr als 5%. Der gedruckte Formkörper wies eine wellenförmige, sehr einheitliche Oberfläche ohne sichtbare Fehlstellen auf. Auch nach 3 Tagen Lagerung bei 25°C und etwa 40% relativer Luftfeuchte zeigte der Formkörper keine sichtbaren Risse.

Etwa 16 Stunden nach dem Auftragen der letzten Schicht wurde der Hohlkörper mit Hilfe von Tragriemen und einem Kran auf eine Transportpalette gehoben, ohne dass Schäden an dem gedruckten Formkörper entstanden.

Nach etwa vier Tagen wurde der Formkörper mit Hilfe eines schweren Hammers zerstört und die Bruchstücke optisch analysiert. Die Bruchflächen wiesen eine einheitliche Oberfläche, ohne Lufteinschlüsse oder Fehlstellen auf. Die Bruchflächen zeigten keine bevorzugte Orientierung, das heisst, die aufgetragenen Schichten wiesen einen gleich guten Verbund untereinander wie innerhalb der gleichen Schicht auf.

Für die Bestimmung der Festigkeit des Mörtels wurden Prismen von 40 x 40 x 160 mm hergestellt und gemäss DIN EN 196-1 geprüft. Die Druckfestigkeit des Mörtels nach 28 Tagen Lagerung bei 20°C und 95% rel. Luftfeuchte betrug 50.2 MPa, die Biegezugfestigkeit 8 MPa.

5

Beispiel 2

Für Beispiel 2 wurden Versuche wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Allerdings wurde in der Formulierung der Tabelle 1 die Menge an Denka CSA #20 wie in Tabelle 2 angegeben jeweils angepasst. Es wurden Erstarrungsbeginn und

10 Erstarrungsende nach DIN EN 196-3 bestimmt. Ausserdem wurde die lineare Volumenabnahme innerhalb von 16 h nach dem Anmachen mit Wasser in Anlehnung an EN 12617-4 bestimmt. Die folgende Tabelle 2 gibt einen Überblick der Ergebnisse.

15 Tabelle 2: Formulierungen und Ergebnisse des Beispiels 2

	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4
Denka CSA #20 ^{*1}	0	2	4	8
Erstarrungsbeginn [min]	5.2	2.0	1.5	1
Erstarrungsende [min]	10.9	2.7	1.9	1.2
lineare Volumenabnahme [µm/m]	2986	1204	736	324

^{*1} Gewichts-% in der Bindemittelzusammensetzung der Tabelle 1

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde unter Beibehaltung der Druckparameter wiederholt, allerdings

20 enthielt die Bindemittelzusammensetzung kein Aluminiumsulfat. Noch bevor eine Druckhöhe von 0.3 m erreicht war, fiel die Struktur in sich zusammen.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Frischmörtel aus 120 kg Zement CEM I 52.5, 92 kg Quarzsand von 0-1 mm, 33 kg Betoflow®-D, 80 kg Nekafill® 15, 0.6 kg Sika® ViscoCrete®-225P, 0.004 kg

25 Carbowet® 4000, 0.3 kg Superabsorber und 56.8 kg Wasser wurde in einem Zwangsmischer zubereitet.

Die Applikation mittels 3D-Drucker erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Der Mörtel floss aus der Austragsdüse und konnte nicht in Schichten aufgetragen werden. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.

- In Fig. 2 ist schematisch die zeitliche Festigkeitsentwicklung von Mörteln gleich
- 5 nach dem Vermischen mit Wasser bis zu mehreren Stunden dargestellt:
- | | |
|-------------------------|--|
| durchgezogene Linie: | typische Festigkeitsentwicklung eines Mörtels wie in Beispiel 1 beschrieben; |
| gepunktete Linie: | typische Festigkeitsentwicklung eines Mörtels wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben; |
| 10 unterbrochene Linie: | typische Festigkeitsentwicklung eines Mörtels wie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben. |

Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen sind lediglich als illustrative

Beispiel zu verstehen, welche im Rahmen der Erfindung beliebig abgewandelt

15 werden können.

So kann beispielsweise der statische Mischer 6 weggelassen werden, so dass im Druckkopf weder ein statischer noch ein dynamischer Mischer vorliegt.

20 Zusätzlich oder anstelle der in der Mischvorrichtung 10 integrierten Fördervorrichtung können eine oder mehrere weitere Fördervorrichtungen in der Förderleitung 12 und/oder im Druckkopf 3 vorgesehen werden. Dabei kann es sich auch um andere Fördervorrichtungen handeln als um Förderschnecken.

25 Ebenfalls möglich ist es, im Bereich des Druckkopfs 3 und/oder in der Förderleitung 12 anstelle oder zusätzlich zu den Messeinheit 8, 13 andere Messeinheit vorzusehen, welche z.B. eine Temperaturmessung ermöglichen. Auch denkbar ist es, die Messeinheit 13 in der Förderleitung vollständig wegzulassen oder im Druckkopf zu integrieren.

30

Die Mischvorrichtung 10 kann auch weniger oder mehr Einlässe aufweisen, so dass zusätzliche Komponenten, welche in zusätzlichen Behältnissen vorliegen, zudosiert werden können.

Anstelle eines oder mehrere der Behältnisse 11.1, 11.2, 11.3 können auch Anschlüsse an externe Quellen, z.B. an einen Wasseranschluss, vorliegen.

- 5 Auch möglich ist es, die Steuereinheit anders zu programmieren, beispielsweise so dass ein Volumenstrom durch die Förderleitung 12 und/oder den Druckkopf 3 berücksichtigt wird.

Bezugszeichenliste

- | | | |
|----|--------|---------------------------------------|
| 10 | 1 | System |
| | 2 | Bewegungsvorrichtung |
| | 2.1 | beweglicher Arm |
| | 3 | Druckkopf |
| | 3.1 | Durchlass |
| 15 | 4 | steuerbarer Auslass |
| | 5 | Einlassdüse |
| | 6 | statischer Mischer |
| | 7 | Entlüftungsvorrichtung |
| | 8 | Druckmesseinheit |
| 20 | 9 | Zuführvorrichtung |
| | 10 | Mischvorrichtung |
| | 10.1 | erster Einlass |
| | 10.2 | zweiter Einlass |
| | 10.3 | dritter Einlass |
| 25 | 11.1 | erstes Behältnis |
| | 11.2 | zweites Behältnis |
| | 11.3 | drittes Behältnis |
| | 11.4 | Reservoir |
| | 12 | flexible Leitung |
| 30 | 13 | Messeinheit mit Ultraschalltransducer |
| | 14 | Steuereinheit |
| | 15a..h | Steuer- und Datenleitungen |