

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 318**

51 Int. Cl.:

B28B 7/46 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 40/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2018 PCT/US2018/039657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019 WO19005900**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2018 E 18823539 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023 EP 3645228**

54 Título: **Mezcla de hormigón que potencia la resistencia temprana**

30 Prioridad:

28.06.2017 US 201762525927 P

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

23.02.2024

73 Titular/es:

**GCP APPLIED TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
2325 Lakeview Parkway
Alpharetta, GA 30009, US**

72 Inventor/es:

**YURDAKUL, EZGI;
BOYER, DAMLA;
RIEDER, KLAUS-ALEXANDER y
LEMMA, YOHANNES, K.**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 959 318 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de hormigón que potencia la resistencia temprana

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de aditivos químicos para preparaciones que contienen aglutinantes cementosos; y, más particularmente, al uso en hormigón proyectado, u otros hormigones o morteros, de una composición de mezcla que comprende sílice coloidal, siloxano y dispersante de cemento de polímero de policarboxilato.

Antecedentes de la invención

Se conoce el uso de aditivos químicos aceleradores del fraguado para mejorar la resistencia temprana en mezclas cementosas tales como hormigón proyectado. Por ejemplo, dependiendo del diseño de la mezcla, los aceleradores del fraguado han alcanzado dos MegaPascales (MPa) de resistencia a la compresión en mezclas de hormigón proyectado tres horas después de su aplicación.

Debido a la rápida aceleración del fraguado, dichas mezclas químicas logran la resistencia temprana deseada; pero, desafortunadamente, también conllevan una serie de desventajas. Estas desventajas incluyen el desperdicio por rebote del hormigón proyectado, problemas de consolidación y compactación, así como preocupaciones sobre la resistencia a largo plazo y la disminución de la plasticidad (por ejemplo, asentamiento cero) de la mezcla de hormigón proyectado.

La industria ha estado usando humo de sílice o sílice coloidal, debido a un efecto puzolánico sobre la potenciación de la resistencia temprana del aglutinante de cemento, o, como otro ejemplo, debido al rebote reducido en aplicaciones de hormigón proyectado. Sin embargo, el área superficial elevada de la sílice aumenta la demanda de agua en las mezclas cementosas, reduce la trabajabilidad y aumenta la viscosidad, todo lo cual afecta negativamente a la bombeabilidad de las mezclas cementosas.

El documento US 2004/097600 A1 desvela un método de producción de una dispersión acuosa que comprende mezclar al menos un compuesto de silano y partículas de sílice coloidal para formar partículas de sílice coloidal silanizadas, mezclar dichas partículas de sílice coloidal silanizadas con un aglutinante orgánico para formar la dispersión. La invención también se refiere a una dispersión que puede obtenerse mediante el método y al uso del mismo.

La industria de la construcción busca activamente una solución que no solamente pueda mejorar el desarrollo de resistencia a edad temprana y la reducción del rebote logrado con la sílice coloidal, sino que también pueda compensar la repercusión de cualquier acelerador del fraguado, lo que de otro modo es perjudicial para el rendimiento de las mezclas cementosas. Los solicitantes creen que debe abordarse la demanda de la industria de un desarrollo de resistencia aún más rápido. Por ejemplo, la industria usa cada vez más hormigón proyectado con fines de soporte del terreno, en estructuras de excavación temporales y permanentes, y para aplicaciones de minería y túneles. Asimismo, los arquitectos e ingenieros parecen depender cada vez más del hormigón proyectado para portar cargas inmensas y proporcionar integridad estructural a velocidades más rápidas. Por lo tanto, la potenciación de la resistencia a edad temprana es deseable para lograr objetivos de seguridad y productividad. Los presentes inventores creen que incluso las mejoras más pequeñas en la potenciación de la resistencia a edad temprana pueden ayudar a obtener beneficios significativos en todas estas áreas, particularmente en aplicaciones urgentes donde la tasa de ganancia de resistencia es crucial para garantizar la integridad estructural en un entorno subterráneo por seguridad.

Sigue existiendo la necesidad de aditivos suplementarios para potenciar la resistencia a edad temprana y también para compensar la repercusión perjudicial de los aceleradores en el rebote en aplicaciones de hormigón proyectado, así como para lograr propiedades de compactación en sistemas cementosos hidratables en su conjunto.

Sumario de la invención

Para superar las desventajas de la técnica anterior, la presente invención proporciona una composición de aditivo para mezclas cementosas hidratables, que comprende una suspensión líquida estable que comprende un dispersante de polímero de policarboxilato, al menos una solución de sílice coloidal y al menos un compuesto de siloxano.

Sorprendente e impredeciblemente, los presentes inventores lograron una suspensión líquida estable a pesar del hecho de que (1) el polímero de policarboxilato no es compatible ni miscible con el compuesto de siloxano; y también a pesar del hecho de que (2) la sílice coloidal no es compatible ni miscible con la sílice coloidal, como se ilustra, respectivamente, en las Fig. 1 y 2, como se analiza con más detalle a continuación en el presente documento.

Una composición de aditivo de ejemplo de la invención para modificar composiciones cementosas hidratables, tales como hormigón y hormigón proyectado, comprende: una suspensión líquida que comprende (A) un dispersante de

cemento de polímero de policarboxilato, (B) al menos una solución de sílice coloidal que tiene un tamaño promedio de partículas de sílice de 5 a 150 nanómetros y que está dispersada en una solución acuosa o no acuosa, en donde el peso seco de la solución de sílice coloidal está presente en una cantidad del 1 % al 54 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida, y (C) al menos un compuesto de siloxano en donde los átomos de silicio y los átomos de oxígeno están unidos dentro de una cadena principal lineal o cíclica; estando presente el peso seco del dispersante de cemento de polímero de policarboxilato del componente (A) en una cantidad no inferior al 1,5 % y no superior al 50 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida; y estando presente el peso húmedo del compuesto de siloxano del componente (C) en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 50 % en peso (húmedo) basándose en el peso total de la suspensión líquida; y en donde la composición de aditivo puede obtenerse mezclando en primer lugar los componentes (A) y (B) entre sí para obtener una dispersión coloidal uniforme; y, posteriormente, mezclar el componente (C) en la dispersión coloidal uniforme obtenida para formar la suspensión líquida.

Un método de ejemplo de la invención para fabricar la composición de aditivo comprende: mezclar entre sí un dispersante de cemento de polímero de policarboxilato y sílice coloidal para obtener una dispersión coloidal combinada; y, posteriormente, mezclar en la dispersión coloidal combinada al menos un compuesto de siloxano para obtener una suspensión líquida, estando presente el polímero de policarboxilato en una cantidad no inferior al 1,5 % y no superior al 50 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida; estando presente la sílice coloidal en una cantidad no inferior al 1 % y no superior al 54 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida, teniendo las partículas de sílice un tamaño de partícula promedio de 5 a 150 nanómetros; y estando presente el al menos un compuesto de siloxano en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 50 % en peso (húmedo) basándose en el peso total de la suspensión líquida.

La presente invención también proporciona una composición que comprende un aglutinante cementoso y la composición de aditivo descrita en el presente documento, así como un método de aplicación de hormigón que contiene la suspensión líquida de componentes descrita anteriormente.

Los presentes inventores creen que el uso de la suspensión líquida estable para incorporar el compuesto de siloxano en la matriz del material cementoso tiene beneficios en términos de rebote reducido, resistencia mejorada y capacidad de acabado potenciada, así como en el aspecto visual, de la superficie del hormigón, el hormigón proyectado u otros materiales cementosos que contienen la composición de aditivo.

Otras ventajas y características de la invención se describen a continuación en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

Una apreciación de los beneficios y características de la presente invención puede comprenderse más fácilmente considerando la siguiente descripción escrita de realizaciones de ejemplo junto con los dibujos, en donde

La Fig. 1 es una fotografía de diversas suspensiones líquidas preparadas mediante diferentes combinaciones de polímero de policarboxilato y un siloxano lineal o cíclico, cada uno de los cuales dio como resultado no miscibilidad y separación (de izquierda a derecha: 33 % de policarboxilato en peso húmedo [19,8 % en peso seco] del peso total de la suspensión líquida + 67 % de siloxano cíclico en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; 33 % de policarboxilato en peso húmedo [19,8 % en peso seco] del peso total de la suspensión líquida + 67 % de siloxano lineal en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; 50 % de policarboxilato en peso húmedo [30 % en peso seco] del peso total de la suspensión líquida + 50 % de siloxano cíclico en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; 50 % de policarboxilato en peso húmedo [30 % en peso seco] del peso total de la suspensión líquida + 50 % de siloxano lineal en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; 67 % de policarboxilato en peso húmedo [40,2 % en peso seco] del peso total de la suspensión líquida + 33 % de siloxano cíclico en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; 67 % de policarboxilato en peso húmedo [40,2 % en peso seco] del peso total de la suspensión líquida + 33 % de siloxano lineal en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida;

la Fig. 2 es una fotografía de un intento de combinación de siloxano y sílice coloidal, dando como resultado no miscibilidad y separación;

las Fig. 3A, 3B y 3C son tres fotografías que muestran la importancia del orden de adición de los componentes de la mezcla, expuestas en forma de tríptico, en donde la fotografía más a la izquierda (Fig. 3A) representa una combinación homogénea (sin separación de fases) de sílice coloidal (etapa 1), polímero de policarboxilato (etapa 2), siloxano (etapa 3); la fotografía del centro (Fig. 3B) muestra la separación de fases de Policarboxilato (etapa 1), siloxano (etapa 2), sílice coloidal (etapa 3); y la fotografía más a la derecha (Fig. 3C) representa la separación de fases de sílice coloidal (etapa 1), siloxano (etapa 2) y polímero de policarboxilato (etapa 3);

las Fig. 4A, 4B y 4C son tres fotografías, expuestas en forma de tríptico, que representa las diversas repercusiones sobre la viscosidad, según lo efectuado por diversos tamaños de partícula de sílice coloidal y la concentración de sólidos totales en un aditivo líquido;

la Fig. 5 es una fotografía de una composición de mezcla de tipo gel que ilustra el efecto de la tasa de dosificación del componente de polímero de policarboxilato sobre la viscosidad de la composición de mezcla;

5 la Fig. 6 es un gráfico de barras que ilustra la mejora porcentual en términos de resistencia a la compresión de un hormigón que contiene sílice coloidal y siloxano lineal, en comparación con una muestra de hormigón de control que contiene solamente sílice coloidal;

10 la Fig. 7 es un gráfico de barras que ilustra la mejora porcentual en términos de resistencia a la compresión de un hormigón que contiene la sílice coloidal/polímero de policarboxilato/siloxano de la invención, en comparación con la muestra de hormigón de control que contenía solamente polímero de policarboxilato y sílice coloidal pero sin siloxano;

15 la Fig. 8 es una fotografía de muestras de referencia de hormigón (en el lado derecho de la fotografía) en comparación con una mezcla de hormigón que contiene siloxano (en el lado izquierdo de la fotografía) que demostró una mejor capacidad de acabado;

20 las Fig. 9A, 9B, 9C, 9D y 9E son fotografías de superficies de hormigón preparadas usando el mismo diseño de mezcla pero aplicadas a través de diferentes métodos de aplicación; y

25 la Fig. 10 es un gráfico de barras que ilustra la mejora porcentual en términos de resistencia a la compresión a lo largo del tiempo, de un hormigón que contiene tanto siloxano como sílice coloidal, en comparación con muestras de hormigón de control que no contenían siloxano o sílice coloidal, o solamente uno de entre siloxano o sílice coloidal.

Descripción detallada de realizaciones de ejemplo

30 El término "cemento" se refiere a cemento hidratable producido pulverizando clínker que consiste en silicatos de calcio hidráulicos y una o más formas de sulfato de calcio (por ejemplo, yeso). El término "mortero" se refiere a pastas de cemento formadas con agua y que adicionalmente incluyen árido fino (por ejemplo, arena); mientras que el término "hormigón" se refiere a morteros que adicionalmente incluyen árido grueso (por ejemplo, piedras trituradas o grava).

35 El término "cementoso", como se usa en el presente documento, se refiere a materiales que incluyen o comprenden cemento (por ejemplo, cemento Portland) o que de otro modo actúan como aglutinantes para mantener unidos los áridos finos (por ejemplo, arena), los áridos gruesos (por ejemplo, piedras trituradas, grava) o mezclas de los mismos. Normalmente, el cemento Portland se combina con uno o más materiales cementosos suplementarios ("SCM", por sus siglas en inglés) y se proporciona en forma de una combinación. Los SCM pueden incluir piedra caliza, cal hidratada, cenizas volantes, escoria granulada de alto horno y humo de sílice, u otros materiales. Los materiales aglutinantes cementosos en hormigones (hormigón proyectado) y morteros que pueden modificarse mediante composiciones de aditivo y métodos de la invención pueden incluir también otros cementos y materiales cementosos, tales como cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o materiales cementosos suplementarios, tales como humo de sílice, metacaolín, arcilla, polvo de piedra caliza, yeso, caolín, arcilla calcinada, caolín calcinado, ceniza de cáscara de arroz o mezclas de los mismos.

45 El término "hidratable", como se usa en el presente documento, tiene por objeto referirse a cemento, mortero, hormigón (incluyendo hormigón proyectado) u otros materiales cementosos que se endurecen por interacción química con el agua. El clínker de cemento Portland es una masa parcialmente fusionada compuesta principalmente por silicatos de calcio hidratables. Los silicatos de calcio son esencialmente una mezcla de silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, "C₃S" en notación química de cemento) y silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, "C₂S") en la que el primero es la forma dominante, con cantidades menores de aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, "C₃A") y aluminoferrita tetracálcica ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, "C₄AF"). Véase, por ejemplo, Dodson, Vance H., Concrete Admixtures (Van Nostrand Reinhold, Nueva York, NY 1990), página 1.

55 Como se ha mencionado en el Sumario, la presente invención proporciona una suspensión estable de dispersante de cemento de polímero de policarboxilato, sílice coloidal y compuesto de siloxano. Esto fue sorprendente e inesperado, en vista del hecho de que (1) el polímero de policarboxilato no es compatible ni miscible con el compuesto de siloxano; y también a pesar del hecho de que (2) la sílice coloidal no es compatible ni miscible con la sílice coloidal.

60 Como se ilustra en la Fig. 1, se combinaron diversas combinaciones de polímero de policarboxilato y compuestos de siloxano, en diversos intervalos y usando formas tanto cíclicas como lineales de compuestos de siloxano, pero se descubrió que todos se separaron inmediatamente. De izquierda a derecha, estas muestras fueron las siguientes: (i) policarboxilato (19,8 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida) y siloxano cíclico (67 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida); (ii) policarboxilato (19,8 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida) y siloxano lineal (67 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida); (iii) policarboxilato (30 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida) y siloxano cíclico (50 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida); (iv) policarboxilato (30 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida) y siloxano lineal (50 % en peso

húmedo del peso total de la suspensión líquida); (v) policarboxilato (40,2 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida) y siloxano cíclico (33 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida); y (vi) policarboxilato (40,2 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida) y siloxano lineal (33 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida).

5 De forma similar, como se muestra en la Fig. 2, el intento de combinación de siloxano y sílice coloidal dio como resultado una separación muy clara. La fotografía ilustra que estos componentes son inmiscibles y altamente incompatibles.

10 Sorprendentemente, sin embargo, cuando los inventores combinaron policarboxilato con sílice coloidal para lograr una dispersión coloidal uniforme y posteriormente añadieron el siloxano, lograron una suspensión líquida homogénea y estable, como se muestra en la Fig. 3A. Esto fue inesperado e impredecible dado que la adición secuencial de (1) policarboxilato, después (2) siloxano seguido de (3) sílice coloidal dio como resultado una separación de fases tripartita, como se muestra en la Fig. 3B; y también dado que la adición secuencial de (1) sílice coloidal, después (2) siloxano seguido de (3) policarboxilato también dio como resultado una separación de fases tripartita, como se muestra en la Fig. 3C.

Los inventores señalan que, como se muestra en la Fig. 3A, su preferencia es colocar la sílice coloidal en primer lugar en un recipiente (por ejemplo, vaso de precipitados, vaso de mezcla) y posteriormente introducir el componente de policarboxilato en la sílice coloidal (ya que es una mejor técnica añadir la alícuota más pequeña al componente de mayor volumen); pero, para fines de producción comercial, los inventores creen que estos dos componentes podrían introducirse simultáneamente, o, en cualquier orden en el vaso o recipiente de mezcla, siempre que estos dos componentes se combinen en primer lugar para establecer una suspensión coloidal mixta uniforme y homogénea, antes de introducir el compuesto de siloxano para obtener la composición de aditivo en suspensión líquida de la invención.

30 Durante la experimentación, los presentes inventores notaron que existe un delicado equilibrio entre los tres componentes (A), (B) y (C) en términos de su tipo, grado y tasa de dosificación, y cómo estos pueden afectar a la viscosidad y la estabilidad de la composición de mezcla. Por ejemplo, fue inesperado que el grado de la sílice coloidal afectase a la estabilidad de la composición de mezcla, en donde se encontró que los grados de sílice coloidal que tenían tamaños de partícula que variaban de 20 nanómetros a 25 nanómetros o de 80 nanómetros a 95 nanómetros eran las selecciones más ideales para evitar materiales de tipo gel. Para los fines presentes, un estado de gel se definirá en el presente documento como una viscosidad superior a 7000 cP medida con Brookfield LV, husillo 64, 60 revoluciones por minuto (rpm), muestra a 21 °C y temperatura ambiente. Asimismo, los presentes inventores también descubrieron inesperadamente que existe un porcentaje mínimo de polímero de policarboxilato necesario en la composición de mezcla para evitar la formación de gel, en donde las formulaciones preparadas con menos del 5 % al 10 % de polímero de policarboxilato en peso seco tendían a formar geles independientemente del grado de sílice coloidal seleccionado.

40 Como se muestra en las fotografías de las Fig. 4A, 4B y 4C, se muestran las diversas repercusiones sobre la viscosidad de las composiciones de mezcla (que contienen todos los componentes (A), (B) y (C)). La Fig. 4A ilustra el efecto usar un grado de sílice coloidal con un tamaño de partícula de 5 nm y una concentración de sólidos totales del 15 %. La Fig. 4B ilustra un grado de sílice coloidal con un tamaño de partícula de 8 nm y una concentración de sólidos totales del 30 %. La Fig. 4C ilustra un grado de sílice coloidal con un tamaño de partícula de 35 nm y una concentración de sólido total del 50 %.

50 Como se muestra en la Fig. 5, la tasa de dosificación del componente de polímero de policarboxilato puede tener un efecto significativo sobre la viscosidad de las formulaciones de mezcla de la invención. Para lograr una mezcla fluida, de tipo gel (que tenga una viscosidad inferior a 7000 cP medida con Brookfield LV, husillo de 64, 60 rpm, muestra de 21 °C y temperatura ambiente), la composición del aditivo debe incorporar un dispersante de cemento de polímero de policarboxilato en el intervalo del 1,5 % al 50 % en peso seco basándose en el peso total de la suspensión líquida; más preferentemente, en una cantidad del 4,5 % al 24,5 % en peso seco basándose en el peso total de la suspensión líquida; y, mucho más preferentemente, en una cantidad del 6 % al 21 % en peso seco basándose en el peso total de la suspensión líquida. Por ejemplo, las formulaciones que contienen el 10 % de polímero de policarboxilato tienden a volverse de tipo gel (viscosidad superior a 7000 centipoises (cP) medida con Brookfield LV, husillo de 64, 60 rpm, muestra de 21 °C y temperatura ambiente), como se muestra en la Fig. 5, donde se ve la formación de gel de la composición de mezcla alrededor de la circunferencia interior del recipiente.

60 **Sílice coloidal.** La sílice coloidal de ejemplo, contemplada para su uso en la presente invención, debe comprender partículas ultrafinas de dióxido de silicio que están suspendidas en un líquido en donde los tamaños de partícula varían entre 5 y 150 nanómetros; más preferentemente, de 15 a 95 nanómetros.

La concentración de sólidos totales de ejemplo debe ser del 10 % y del 60 %, y más preferentemente del 15 % al 50 %, dependiendo del tamaño de partícula, en donde concentraciones mayores (iguales o superiores al 50 % de sólidos totales) contienen tamaños de partícula superiores a 20 nanómetros, se prefieren ligeramente sobre concentraciones menores (iguales o inferiores al 30 % de sólidos totales) en las que los tamaños de partícula son tan

pequeños como de 5 nanómetros.

Aunque los inventores creen que el intervalo de tamaños de partícula de 15 a 150 nm es viable, las condiciones de formulación y la calidad de la fuente bien podrían dictar el tamaño de intervalo preferido que ha de usarse. Los presentes inventores descubrieron que los tamaños de partícula de sílice coloidal en el intervalo de 14 a 30 nm, así como en el intervalo de 80 a 95 nm, ayudaron a evitar la creación de composiciones de mezcla de tipo gel y, por lo tanto, creen que los tamaños de partícula entre estos intervalos y por encima de aquellos sometidos a ensayo también deberían ayudar a evitar la creación de geles.

La composición de mezcla debe incorporar una solución de sílice coloidal en el intervalo del 1 % al 54 % en peso seco basándose en el peso total de la suspensión líquida; más preferentemente, en una cantidad del 3 % al 42 % en peso seco basándose en el peso total de la suspensión líquida; y, mucho más preferentemente, en una cantidad del 4 % al 36 % en peso seco basándose en el peso total de la suspensión líquida.

El pH de la sílice coloidal de ejemplo puede ser de 1 a 13, más preferentemente de 6 a 12 y mucho más preferentemente de entre 7 y 11.

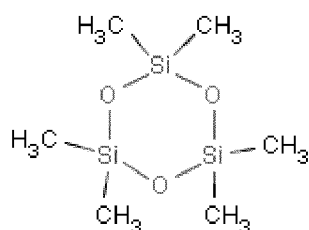
Dispersantes de cemento de polímero de policarboxilato. Los dispersantes de cemento de polímero de policarboxilato con frecuencia se denominan reductores de agua de intervalo alto ("HRWR", por sus siglas en inglés) porque permiten una gran reducción (por ejemplo, del 12 % al 15 % o más) en el agua que de otro modo se requeriría para obtener un valor de trabajabilidad (o asentamiento) dado en un diseño de mezcla de hormigón. Los presentes inventores creen que hay disponibles varios polímeros de policarboxilato HRWR que podrían ser adecuados para los usos contemplados por la presente invención. En general, los dispersantes de polímero de policarboxilato actúan para dispersar partículas de cemento dentro de lechadas y pastas acuosas porque contienen grupos carboxílicos para unirse a las partículas de cemento, así como grupos oxialquilenos (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno) para mantener un equilibrio hidrófilo/hidrófobo deseado. En ocasiones se denominan polímeros de tipo "peine", ya que normalmente se usan monómeros que contienen grupos carboxilo para formar una estructura de cadena principal a la que se unen cadenas colgantes de óxido de polietileno (EO), óxido de polipropileno (PO) o una mezcla de grupos EO/PO se unen normalmente a través de uniones éster, amida y/o éter. Se prefieren los dispersantes de cemento HRWR de polímero de tipo peine de policarboxilato en forma de soluciones acuosas de poliacrilato a base de grupos de unión éster o éter con grupos de cadena lateral principalmente de polietileno. Se conocen polímeros dispersantes de cemento de policarboxilato que tienen función HRWR (véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. 6.187.841 de Tanaka *et al.* (MBT); la patente de los EE.UU. 6.569.234 de Yamashita *et al.* (NSK)); las patentes de los EE.UU. 6.441.054 y 7.972.436 de GCP Applied Technologies Inc., el cesionario común del presente documento). Los presentes inventores también creen que las formulaciones de superplastificantes (HRWR) disponibles en GCP Applied Technologies Inc. (Cambridge, MA, EE.UU.) bajo el nombre del producto ADVA® también serían adecuadas para los fines de la presente invención, que puede comprender además mezclas adicionales (por ejemplo, agentes antiespumantes, agentes incorporadores de aire, agentes de mitigación de arcilla) de acuerdo con las preferencias o necesidades del usuario final,

En diversos aspectos de ejemplo de la invención, como se detallará a continuación en el presente documento, la composición de aditivo puede comprender uno o más agentes desaireantes (antiespumantes), uno o más agentes incorporadores de aire, o una combinación de dichos agentes, con el fin de gestionar el tamaño y la uniformidad de la distribución de los huecos de aire deseados en un material de hormigón o mortero resultante. Los métodos de ejemplo de la invención pueden incluir la adición de dichos agentes de gestión del aire en la porción de polímero de policarboxilato añadida a la sílice coloidal como forma preferida de adición. Como alternativa, dichos agentes de gestión del aire pueden incorporarse después de la adición de la porción de policarboxilato, o después de que los Componentes A, B y C se han mezclado entre sí uniformemente.

Compuestos de siloxano. Se cree que los compuestos de siloxano que tienen estructuras lineales y cíclicas son útiles en las diversas composiciones de aditivos y métodos de ejemplo de la invención. Las moléculas de silicona elegidas no están destinadas a reaccionar con ningún producto químico de la mezcla ni a iniciar una reacción de polimerización; y, por lo tanto, los grupos unidos a las siliconas no deberían ser polimerizables. Por lo tanto, en realizaciones de ejemplo preferidas, las suspensiones líquidas descritas en el presente documento deben estar sustancialmente desprovistas de iniciadores, catalizadores y agentes reticulantes. Los inventores proporcionan algunos ejemplos, que son estructuralmente representativos pero de ningún modo exhaustivos, de compuestos de siloxano determinados como adecuados para su uso en composiciones y métodos de la invención.

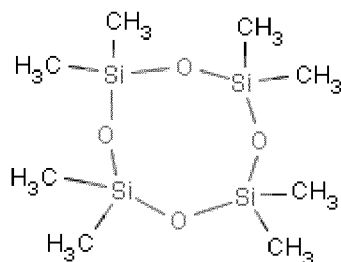
Nombre: Hexametilclotrisiloxano (D3); Fórmula molecular: C₆-H₁₈-O₃-Si₃; Peso molecular: 222,46 g/mol; Estructura:

ES 2 959 318 T3



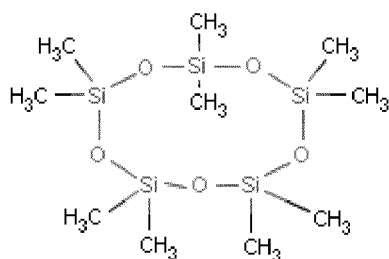
Nombre: Octametilciclotetrasiloxano (D4); Fórmula molecular: C₈-H₂₄-O₄-Si₄; Peso molecular: 296,64 g/mol;
Estructura:

5



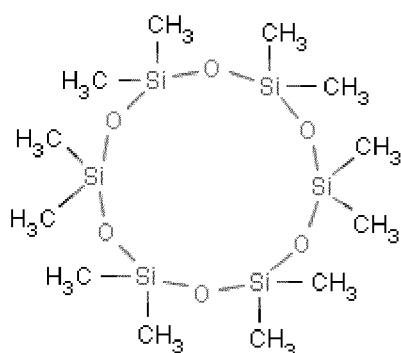
Nombre: Decametilciclopentasiloxano (D5); Fórmula molecular: C₁₀-H₃₀-O₅-Si₅; Peso molecular: 370,80 g/mol;
Estructura:

10



Nombre: Dodecametilciclohexasiloxano (D6); Fórmula molecular: C₁₂-H₃₆-O₆-Si₆; Peso molecular: 444,93 g/mol;
Estructura:

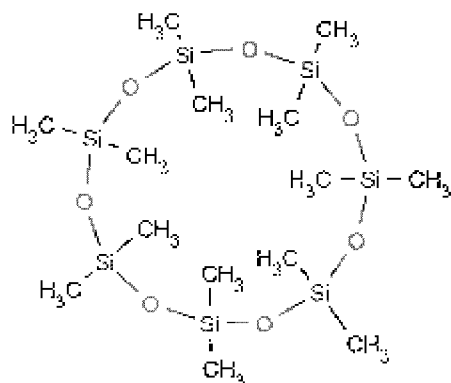
15



Nombre: Tetradecametilcicloheptasiloxano (D7); Fórmula molecular: C₁₄-H₄₂-O₇-Si₇; Peso molecular: 519,078 g/mol;
Estructura:

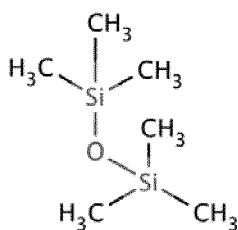
20

ES 2 959 318 T3



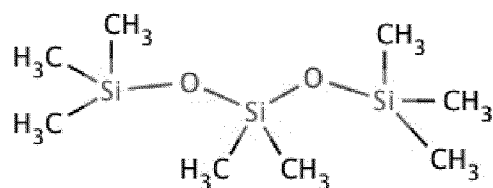
Nombre: Hexametildisiloxano (L2); Fórmula molecular: C₆-H₁₈-O-Si₂; Peso molecular: 162,379 g/mol; Estructura:

5



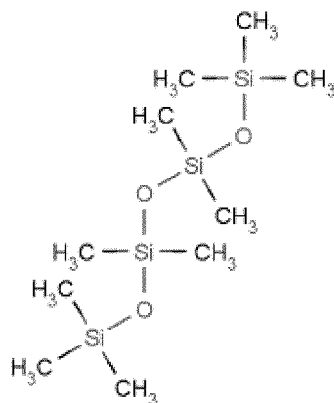
Nombre: Octametiltrisiloxano (L3); Fórmula molecular: C₈-H₂₄-O₂-Si₃; Peso molecular: 236,533 g/mol; Estructura:

10



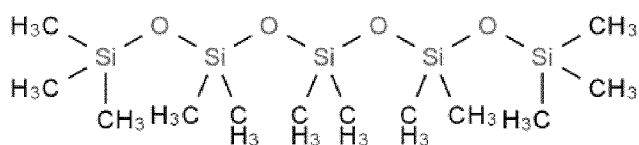
Nombre: Decametiltetrasiloxano (L4); Fórmula molecular: C₁₀-H₃₀-O₃-Si₄; Peso molecular: 310,687 g/mol; Estructura:

15



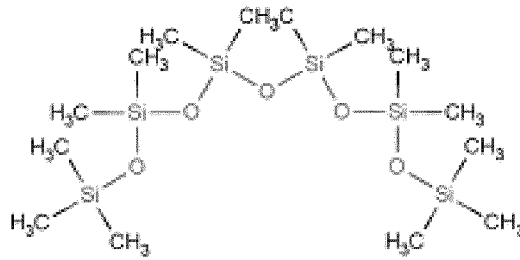
Nombre: Dodecametilpentasiloxano (L5); Fórmula molecular: C₁₂-H₃₆-O₄-Si₅; Peso molecular: 384,841 g/mol; Estructura:

20



Nombre: Tetradecametilhexasiloxano (L6); Fórmula molecular: C₁₄-H₄₂-O₅-Si₆; Peso molecular: 458,995 g/mol;

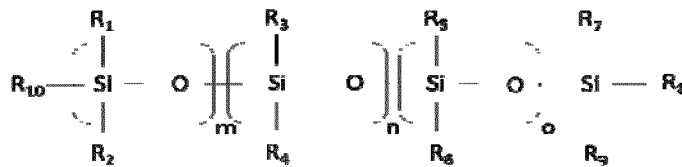
Estructura:



5 Por lo tanto, los inventores contemplan diversos aspectos de ejemplo de la presente invención de la siguiente manera.

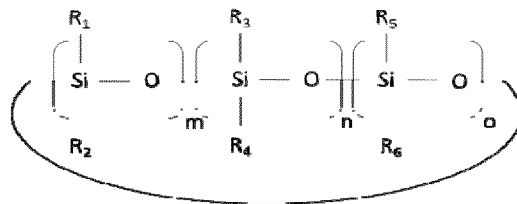
La invención proporciona una composición de aditivo para mezclas cementosas hidratables, que comprende: una suspensión líquida que comprende (A) un dispersante de cemento de polímero de policarboxilato, (B) al menos una solución de sílice coloidal que tiene un tamaño promedio de partículas de sílice de 5 a 150 nanómetros y que está dispersada en una solución acuosa o no acuosa, en donde el peso seco de la solución de sílice coloidal está presente en una cantidad del 1 % al 54 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida, y (C) al menos un compuesto de siloxano en donde los átomos de silicio y los átomos de oxígeno están unidos dentro de una cadena principal lineal o cíclica; estando presente el peso seco del dispersante de cemento de polímero de policarboxilato del componente (A) en una cantidad no inferior al 1,5 % y no superior al 50 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida; y estando presente el peso húmedo del compuesto de siloxano del componente (C) en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 50 % en peso basándose en el peso total de la suspensión líquida; y en donde la composición de aditivo puede obtenerse mezclando en primer lugar los componentes (A) y (B) entre sí para obtener una dispersión coloidal uniforme; y, posteriormente, mezclar el componente (C) en la dispersión coloidal uniforme obtenida para formar la suspensión líquida.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano tiene una estructura de cadena principal lineal representada por la Fórmula I



Fórmula (I)

o una estructura de cadena principal cíclica representada por la Fórmula II



Fórmula (II)

en donde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ representan cada uno independientemente grupos hidrógeno, halógeno, epoxi, alquilo, amino, amido, aliloxi, alcoxi, cetoximato, aciloxi, amido de ácido o aminoxi; y

m, n, y o representan cada uno independientemente un número entero; y, en donde

en la Fórmula I, la suma de m + n + o = 2-10; m es 1-10, n es 0-9 y o es 0-9, y,

en la Fórmula II, la suma de m + n + o = 3-10, m es 1-10, n es 0-7 y o es 0-7.

En un tercer aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano es un

dimetilsiloxano cíclico.

5 En un cuarto aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano es un compuesto cíclico elegido de hexametilciclotetrasiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, tetradecametilcicloheptasiloxano y mezclas de los mismos.

10 En un quinto aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano es un compuesto cíclico elegido de octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano y tetradecametilcicloheptasiloxano, y mezclas de los mismos.

15 En un sexto aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano es un compuesto cíclico elegido de decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano y mezclas de los mismos.

20 En un séptimo aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano es un siloxano lineal.

25 En un octavo aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano es un siloxano lineal elegido de hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano y tetradecametilhexasiloxano, y mezclas de los mismos.

30 En un noveno aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano es un siloxano lineal elegido de octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano, tetradecametilhexasiloxano y mezclas de los mismos.

35 En un décimo aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde el compuesto de siloxano es un siloxano lineal elegido de decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano y mezclas de los mismos.

40 En un decimoprimer aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde los componentes (A), (B) y (C) están presentes en la suspensión líquida en las siguientes relaciones: (A) del 1,5 % al 50 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; (B) del 1 % al 54 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; y (C) del 5 % al 50 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; y, más preferentemente, en las relaciones: (A) del 4,5 % al 24,5 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; (B) del 3 % al 42 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; y (C) del 15 % al 35 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; y, mucho más preferentemente, en las relaciones: (A) del 6 % al 21 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; (B) del 4 % al 36 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; y (C) del 20 % al 30 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida.

45 En un decimosegundo aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo que comprende además una mezcla de hormigón convencional elegida de un reductor de agua, acelerador del fraguado, retardante del fraguado, agente potenciador de la resistencia, agente desaireante (por ejemplo, antiespumante), agente incorporador de aire, aditivo reductor de la contracción o una mezcla de los mismos.

50 Por ejemplo, una composición de aditivo o método de ejemplo de la invención puede incluir además el uso de un reductor de agua seleccionado del grupo que consiste en lignosulfonatos, condensados de naftalenosulfonato y formaldehído, condensados de melaminasulfonato y formaldehído, ácido glucónico o gluconato, jarabe de maíz o una mezcla de los mismos. Otras realizaciones de ejemplo adicionales pueden incluir el uso de al menos un potenciador de la resistencia. Por ejemplo, los potenciadores de la resistencia pueden ser una alcanolamina, y más preferentemente una alcanolamina terciaria seleccionada de trietanolamina, triisopropanolamina, dietanol isopropanolamina, etanol diisopropanolamina, tetra(hidroxietil)etilendiamina, tetra(hidroxipropil)etilendiamina, metil dietanolamina o mezclas de las mismas. Como muchos o la mayoría de estos tienden a incorporar aire en la mezcla cementosa, se preferiría el uso de un agente de un agente desaireante (por ejemplo, antiespumante).

55 Otra composición de aditivo o método de ejemplo adicional de la invención puede incluir además un agente incorporador de aire, un agente desaireante o mezcla de los mismos. Por ejemplo, en las patentes de los EE.UU. 5.665.158 y 5.725.657 (propiedad del cesionario común del presente documento), Darwin *et al.* desvelaron el uso de agentes antiespumantes a base de oxialquilenamina para su uso con superplastificantes de policarboxilato. En la patente de los EE.UU. 6.139.623 (propiedad del cesionario común del presente documento), Darwin *et al.* desvelaron superplastificantes de policarboxilato emulsionados con un agente antiespumante usando un tensioactivo para estabilizar el superplastificante emulsionado y el agente antiespumante. El agente antiespumante podría seleccionarse de ésteres de fosfato (por ejemplo, dibutilfosfato, tributilfosfato), ésteres de borato, derivados de silicona (por ejemplo, polialquilsiloxanos) y polioxialquilenos que tienen propiedades antiespumantes. En la patente de los EE.UU. 6.858.661 (propiedad del cesionario común del presente documento), Zhang *et al.* desvelaron un reductor de agua de policarboxilato y un antiespumante de amina terciaria que tiene un peso molecular promedio de 100-1500 para crear una formulación de mezcla estable y ayudar a lograr un nivel controlable de aire incorporado en la mezcla de hormigón. 60 En la patente de los EE.UU. 6.545.067 (propiedad de BASF), Buchner *et al.* desvelaron mezclas de superplastificante de policarboxilato y polialquilenpoliamina butoxilada como antiespumante para reducir el contenido de poros de aire 65

de las mezclas de cemento. En la patente de los EE.UU. 6.803.396 (también propiedad de BASF), Gopalkrishnan *et al.* desvelaron mezclas de superplastificantes de policarboxilato y agentes desaireadores. Los desaireadores se basaban en polímeros de poliéter de bloque de bajo peso molecular, descritos como que contenían unidades de óxido de etileno y óxido de propileno y que se iniciaban utilizando grupos diamina o glicol reactivos. En la patente de los EE.UU. 6.569.924 (propiedad de MBT Holding AG), Shendy *et al.* desvelaron el uso de dispersantes de policarboxilato, un antiespumante insoluble en agua y agentes solubilizadores para solubilizar el antiespumante insoluble en agua. Dichos agentes solubilizadores actuaron aumentando la cantidad de componente oleoso dentro de la fase acuosa. Se adoptó un enfoque similar en la patente de los EE.UU. 6.875.801, en donde Shendy *et al.* describieron el uso de agentes solubilizadores de amina para estabilizar antiespumantes insolubles en agua. En la patente de los EE.UU. 8.187.376, Kuo *et al.* desvelaron un antiespumante de polialquilenpoliamina polialcoxilada, que podría desplegarse con uno o más agentes incorporadores de aire, incluyendo superplastificantes que contienen oxialquileno u otros agentes incorporadores de aire. En el documento US 2016/0340248, Chen y Kuo desvelaron una composición antiespumante de óxido de poliamina polialcoxilada.

Los presentes inventores creen que pueden incorporarse cantidades relativas de componentes de mezcla convencionales adicionales en las cantidades deseadas. Sin embargo, es preferible añadir dichos componentes independientemente después de que la suspensión líquida de los componentes (A), (B) y (C) se haya establecido. Los componentes de mezcla convencionales adicionales, como otro ejemplo, pueden incluir uno o más de los siguientes, elegidos de biocidas, aminas, silano, sílice pirógena, sílice precipitada, nanosílice, alúmina hidratada, silicato de magnesio, silicato de calcio, hidróxido de magnesio, cal, yeso, estabilizadores del pH, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), glicol, glicerina, materiales a base de arcilla tales como sepiolita y atapulgita, sulfonato de melamina, sulfonato de lignina, gluconato de sodio, sulfonato de naftaleno, silicato de litio, metilcelulosa, goma xantana, goma guar, goma welan, goma diután, potenciadores de la resistencia (Véase alcanolaminas y otros como se ha analizado anteriormente), aceleradores del fraguado, retardantes del fraguado, agentes reductores de la contracción, agentes de control de grietas, agentes expansivos, mezclas incorporadoras de aire, desaireantes, reductores de agua, agentes modificadores de la viscosidad, inhibidores de la corrosión, aditivos impermeabilizantes integrales, impermeabilizantes, compuestos de curado, mezclas reductoras de la permeabilidad, mezclas mitigantes de la reacción álcali-sílice, aditivos reductores de la eflorescencia, pigmentos y mezclas de los mismos.

En un decimotercer aspecto, la invención proporciona una composición de aditivo en donde la suspensión líquida que comprende los componentes (A), (B) y (C) tiene una viscosidad de al menos 500 cP y una viscosidad no superior a 6000 centipoise (cP), medida mediante el viscosímetro Brookfield LV, husillo de 64, 60 rpm, muestra de 21 °C, a temperatura ambiente. Más preferentemente, la viscosidad es de 750 a 3000 cP, y más preferentemente de 1000 a 1500 cP.

En un decimocuarto aspecto, la invención es una composición que comprende un aglutinante cementoso y la composición de aditivo como se describe en el presente documento. El aglutinante cementoso puede incluir cemento Portland y cualquiera de los materiales cementosos suplementarios (SCA) analizados anteriormente; o puede ser a base de otros cementos, tales como cemento de aluminato de calcio u otros materiales cementosos también analizados anteriormente. El contenido de material aglutinante cementoso de ejemplo puede estar dentro del intervalo de 200 a 700 kilogramos por metro cúbico, más preferentemente de 350 a 550, y mucho más preferentemente de 400 a 500 kilogramos por metro cúbico. La relación agua-materiales cementosos puede variar, por ejemplo, de 0,25 a 0,70, más preferentemente de 0,35 a 0,50 y mucho más preferentemente de 0,40 a 0,45. La composición cementosa también puede contener, por ejemplo, áridos finos (tamaño de tamiz inferior a 4,75 mm), áridos gruesos (tamaño de tamiz superior a 4,75 mm), microfibras, macrofibras hechas de diferentes materiales tales como sintéticos o acero, o cualquier mezcla de los anteriores.

También se desvela un método para modificar una composición cementosa hidratable que comprende mezclar en una composición cementosa hidratable (por ejemplo, hormigón, hormigón proyectado, mortero, cemento) la composición de aditivo de acuerdo con cualquiera de los aspectos primero a decimocuarto descritos anteriormente.

En un decimoquinto aspecto, la invención es un método para preparar una composición de aditivo para modificar composiciones cementosas hidratables, que comprende: mezclar entre sí un dispersante de cemento de polímero de policarboxilato y al menos una sílice coloidal para obtener una dispersión coloidal combinada; y, posteriormente, mezclar en la dispersión coloidal combinada al menos un compuesto de siloxano para obtener una suspensión líquida, estando presente el peso seco del polímero de policarboxilato en una cantidad no inferior al 1,5 % y no superior al 50 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida; estando presente el peso seco de la sílice coloidal en una cantidad no inferior al 1 % y no superior al 54 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida, teniendo las partículas de sílice un tamaño de partícula promedio de 5 a 150 nanómetros; y estando presente el al menos un compuesto de siloxano en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 50 % en peso (húmedo) basándose en el peso total de la suspensión líquida.

En un decimosexto aspecto, la invención proporciona un método en donde la mezcla del dispersante de cemento de polímero de policarboxilato y sílice coloidal para obtener la dispersión coloidal combinada, y la posterior mezcla en la dispersión coloidal combinada de al menos un compuesto de siloxano para obtener una suspensión líquida, se logran en las siguientes condiciones:

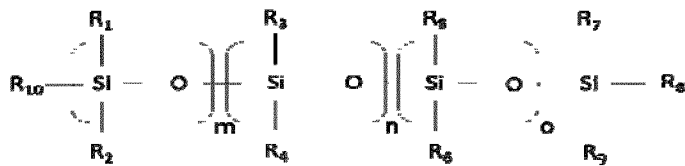
mezclar los componentes a una velocidad de mezcla de 1 a 1500 rpm (más preferentemente que varía entre 100 y 1000 rpm, y mucho más preferentemente que varía entre 300 y 600 rpm);

5 mezclar los componentes durante un período de 5 a 360 minutos (más preferentemente con una duración que varía entre 5 y 90 minutos, y mucho más preferentemente con una duración que varía entre 5 y 60 minutos); y

mezclar los componentes a una temperatura de -10 °C a +50 °C (y más preferentemente de 0 °C a +35 °C, y mucho más preferentemente a +10 °C a +30 °C).

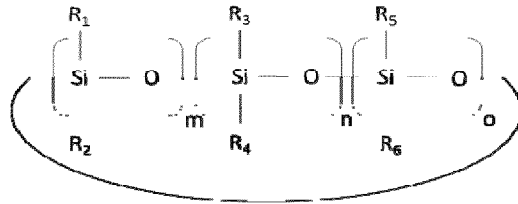
10 En un decimoséptimo aspecto, la invención proporciona un método en donde los componentes se mezclan a una velocidad de 300 y 600 rpm, durante un periodo de 5 a 60 minutos, a una temperatura de +10 °C a +30 °C. En otras palabras, cualquier combinación parcial o total de los componentes (A), (B) y (C) están sujeta a estos intervalos.

15 En un decimoctavo aspecto, la invención proporciona un método en donde el compuesto de siloxano tiene una estructura de cadena principal lineal representada por la Fórmula I



Fórmula (I)

20 o una estructura de cadena principal cíclica representada por la Fórmula II



Fórmula (II)

en donde

25 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ representan cada uno independientemente grupos hidrógeno, halógeno, epoxi, alquilo, amino, amido, aliloxi, alcoxi, cetoximato, aciloxi, amido de ácido o aminoxi; y

30 m, n, y o representan cada uno independientemente un número entero; y, en donde

en la Fórmula I, la suma de m + n + o = de 2 a 10; m es de 1 a 10, n es de 0 a 9, y o es de 0 a 9 y,

en la Fórmula II, la suma de m + n + o = de 3 a 10, m es de 1 a 10, n es de 0 a 7 y m es de 0 a 7.

35 En un decimonoveno aspecto, la invención proporciona un método para aplicar hormigón proyectado, que comprende: aplicar por pulverización sobre el sustrato una composición cementosa hidratable que comprende (A) un dispersante de cemento de polímero de policarboxilato, (B) al menos una sílice coloidal que tiene un tamaño promedio de partículas de sílice de 5 a 150 nanómetros, (C) al menos un compuesto de siloxano y (D) un aglutinante cementoso hidratable; en donde el dispersante de cemento de polímero de policarboxilato del componente (A) y la al menos una sílice coloidal del componente (B) se combinan en primer lugar entre sí para obtener una dispersión coloidal uniforme; después se mezcla al menos un componente de siloxano (C) en la dispersión coloidal uniforme para formar una suspensión líquida; y, posteriormente, la suspensión líquida se combina con el aglutinante cementoso hidratable del componente (D); y en donde, en la suspensión líquida que contiene los componentes (A), (B) y (C) antes de combinarla con el aglutinante cementoso hidratable del Componente (D), el peso seco del dispersante de cemento de polímero de policarboxilato del componente (A) está presente en una cantidad no inferior al 1,5 % y no superior al 50 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida; el peso seco de la solución de sílice coloidal del componente (B) está presente en una cantidad no inferior al 1 % y no superior al 54 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida; y el peso húmedo del compuesto de siloxano del componente (C) está presente en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 50 % en peso (húmedo) basándose en el peso total de la suspensión líquida. La suspensión líquida utilizada para modificar el aglutinante cementoso hidratable utilizado en la composición puede ser como se describe en el presente documento.

50

En otro aspecto adicional de la invención, las composiciones de ejemplo pueden introducirse en una mezcla de hormigón durante el suministro en tránsito, usando un sistema de dispensación automatizado, tal como los disponibles en VERIFI® LLC, una subsidiaria de GCP Applied Technologies Inc. de Cambridge, Massachusetts, EE.UU. Véanse, por ejemplo, las patentes de los EE.UU. n.º 8.118.473; 8.020.431; 8.746.954; y otras. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. n.º 8.989.905 de VERIFI® enseña el uso de un sensor de temperatura en el camión en combinación con dos tanques de mezcla. La presente invención permitiría que la suspensión líquida de los componentes (A), (B) y (C) ocupase solamente un tanque, permitiendo de este modo que el camión de suministro use los otros tanques para agua u otras mezclas.

Los siguientes ejemplos se dan como una ilustración específica de realizaciones de la invención reivindicada. Debe entenderse que la invención no se limita a los detalles específicos expuestos en los ejemplos. Todas las partes y los porcentajes de los ejemplos, así como del resto de la memoria descriptiva, son en porcentaje de peso a menos que se especifique otra cosa.

Además, cualquier intervalo de números mencionado en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, tal como el que representa un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, pretende incorporar de manera literal en el presente documento de manera expresa a modo de referencia o de otra manera, cualquier número que se encuentre dentro de tal intervalo, incluyendo cualquier subconjunto de números dentro de cualquier intervalo así mencionado. Por ejemplo, siempre que un intervalo numérico con un límite inferior, RL, y un límite superior RU, se desvele, se desvela específicamente cualquier número R que se encuentre dentro del intervalo. En particular, se desvelan específicamente los siguientes números R dentro del intervalo: $R = RL + k*(RU - RL)$, donde k es una variable que varía del 1 % al 100 % con un aumento del 1 %, por ejemplo, k es el 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % ... 50 %, 51 %, 52 % ...95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 % o 100 %. Asimismo, también se desvela específicamente cualquier intervalo numérico representado por dos valores cualquiera de R, como se calculó anteriormente.

Ejemplo 1

Como se muestra en la Fig. 6, los presentes inventores descubrieron que la resistencia a la compresión del hormigón que contiene sílice coloidal y siloxano lineal aumenta en un porcentaje mayor en comparación con la muestra de hormigón de control que contiene solamente sílice coloidal.

Se prepararon por lotes dos mezclas de hormigón con exactamente el mismo diseño de mezcla: una de las mezclas contenía sílice coloidal pero no siloxano; la segunda de las mezclas contenía tanto sílice coloidal como siloxano en donde cada uno se añadió individualmente a la mezcla de hormigón. A partir de las 6 horas en adelante, como se muestra en la Figura 6, la adición de siloxano contribuyó al desarrollo de la resistencia a edad temprana. Por lo tanto, 6 horas, 8 horas, 1 día, 7 días y 28 días después de la mezcla, se demostró que las ganancias de resistencia a la compresión (MPa) de la mezcla de hormigón que contiene la combinación de sílice coloidal/siloxano lineal proporcionan, respectivamente, el 57 %, 47 %, 90 %, 69 % y 61 % más de mejora en la resistencia en comparación con la mezcla de referencia que contenía solamente sílice coloidal.

Como se muestra en la Fig. 7, los presentes inventores descubrieron que la resistencia a la compresión de una mezcla de hormigón que contiene la composición de sílice coloidal/polímero de policarboxilato/aditivo de siloxano de la invención tenía una mayor potenciación de la resistencia temprana, en comparación con una muestra de hormigón de control que contenía solamente polímero de policarboxilato y sílice coloidal sin siloxano. Se repartió en lotes una mezcla de hormigón con una composición de mezcla en forma de una suspensión uniforme que tenía los siguientes componentes: sílice coloidal (el 20 % en peso seco de la suspensión líquida total), polímero de policarboxilato (el 18 % en peso seco de la suspensión líquida total) y siloxano lineal (el 20 % en peso húmedo de la suspensión líquida total). La suspensión líquida se dosificó a 8,7 ml/kg de material cementoso y se comparó con una mezcla cementosa de referencia que tenía el mismo diseño de mezcla pero incorporaba adiciones individuales de 4 ml/kg de reductor de agua de alto intervalo a base de policarboxilato y 4 ml/kg de sílice coloidal, pero sin el siloxano. Como se muestra en la Fig. 7, los inventores descubrieron que la composición de mezcla de sílice coloidal (20 % en peso seco de la suspensión líquida total), polímero de policarboxilato (18 % en peso seco de la suspensión líquida total) y siloxano lineal (20 % en peso húmedo de la suspensión líquida total) obtuvo un aumento en la resistencia temprana.

Por lo tanto, 8 horas, 1 día, 7 días y 28 días después de la mezcla, se demostró que las ganancias de resistencia a la compresión (MPa) de la mezcla de hormigón que contiene la combinación de sílice coloidal/policarboxilato/siloxano proporcionan, respectivamente, 16 %, 6 %, 35 % y 89 % más de mejora en la resistencia a edad temprana en comparación con la mezcla de referencia que contenía solamente el polímero de policarboxilato y la sílice coloidal pero sin siloxano.

Estos resultados de ganancia de resistencia, como se ilustra en la Fig. 7, son coherentes con las ganancias de resistencia ilustradas en la Fig. 6.

Ejemplo 2

La Fig. 8 ilustra el beneficio de usar un siloxano en combinación con un polímero de policarboxilato (también conocido como reductor de agua de alto intervalo o "HRWR"), en comparación con el uso del policarboxilato sin siloxano.

5 Se hizo una comparación entre una mezcla de control y una mezcla que contenía siloxano, donde ambas mezclas tenían el mismo tipo de HRWR y tasa de dosificación y también tenían un asentamiento similar de 20 ± 1 cm.

10 Como se muestra en la Fig. 8, cuando se añadió una dosis de siloxano de 4,4 ml/kg basada en el contenido de aglutinante cementoso a las muestras de mezcla de hormigón en cilindros metálicos que se muestran a la izquierda de la Fig. 8), la capacidad de acabado del hormigón mejoró significativamente en comparación con las muestras de mezcla de control en cilindros de metal que se muestran en el lado derecho de la Fig. 8. Las áreas cercanas a los bordes de los cilindros quedaron completamente limpias y mostraron superficies lisas después de un único movimiento de la llana, mientras que las muestras de mezcla de hormigón de control que no contenían el siloxano sino solamente policarboxilato fueron difíciles de acabar, no tenían una superficie tan lisa como las muestras de la izquierda y también mostraban bordes rugosos alrededor del cilindro.

15 **Ejemplo 3**

20 Como se muestra en la Fig. 9, los inventores evaluaron el beneficio de la presente invención sobre la capacidad de acabado de superficies de mezclas cementosas de pavimentos pegajosos.

25 Se seleccionó un diseño de mezcla de pavimento de hormigón "pegajoso" (diferente de los sometidos a ensayo anteriormente) que contenía un alto contenido de materiales cementosos (475 kg/m^3 de cemento de Tipo III con una relación de agua a materiales cementosos de 0,35) ya que se sabe que este tipo de mezcla es difícil de acabar (es decir, obtener una superficie lisa). Se añadieron dos tipos de siloxano (cíclico y lineal), usando dos métodos de adición diferentes, en los que el siloxano se añadió dentro de la mezcla de hormigón para un conjunto de mezclas y, en el otro conjunto, el siloxano se aplicó tópicamente mediante aplicación por pulverización. La mezcla de referencia, sin adición superficial (pulverización) o interna (lote) del tratamiento de mezcla, se usó como control con el fin de comparar la capacidad relativa de acabado de las muestras de mezcla.

30 Las muestras de mezcla se prepararon de la siguiente manera y sus superficies se fotografiaron en las Fig. 9A - 9E, de la siguiente manera:

- 35 **Mezcla 1 (Fig. 9A)** - Mezcla de referencia sin tratamiento interno o superficial
- Mezcla 2 (Fig. 9B)** - Superficie de mezcla tratada con siloxano lineal (dosis: 2,3 ml/kg)
- Mezcla 3 (Fig. 9C)** - Superficie de mezcla tratada con siloxano cíclico (dosis: 2,3 ml/kg)
- Mezcla 4 (Fig. 9D)** - Mezcla discontinua con siloxano lineal (dosis: 2,3 ml/kg)
- Mezcla 5 (Fig. 9E)** - Mezcla discontinua con siloxano cíclico (dosis: 2,3 ml/kg)

40 Todas las mezclas tuvieron un asentamiento de 25 ± 1 cm, flujo de asentamiento de 66 ± 3 cm, contenido de aire del $1 \pm 0,5$ % y una temperatura de mezcla de $21 \pm 0,5$ °C. Se pidió a cuatro individuos que acabaran las mezclas y clasificaran las mezclas según su facilidad de acabado (dos individuos acabaron los cilindros, los dos restantes acabaron los moldes de paneles).

45 Sus clasificaciones se resumen a continuación:

Operador 1 que acabó los moldes de paneles (clasificación 1-mejor, 5-peor)

- 50 1 - Mezcla 5 discontinua con siloxano cíclico
- 2 - Mezcla 4 discontinua con siloxano lineal
- 3 - Mezcla 3 superficie tratada con siloxano cíclico
- 4 - Mezcla 2 superficie tratada con siloxano lineal
- 5 - Mezcla 1 (Control de referencia) sin tratamiento interno o superficial

55 *Operador 2 que acabó los moldes de paneles (clasificación 1-mejor, 5-peor)*

- 60 1 - Mezcla 4 discontinua con siloxano lineal
- 2 - Mezcla 5 discontinua con siloxano cíclico
- 3 - Mezcla 3 superficie tratada con siloxano cíclico
- 4 - Mezcla 2 superficie tratada con siloxano lineal
- 5 - Mezcla 1 (Control de referencia) sin tratamiento interno o superficial

Operador 3 que acabó los cilindros (clasificación 1-mejor, 5-peor)

- 65 1 - Mezcla 4 discontinua con siloxano lineal
- 2 - Mezcla 5 discontinua con siloxano cíclico
- 3 - Mezcla 3 superficie tratada con siloxano cíclico

- 4 - Mezcla 2 superficie tratada con siloxano lineal
- 5 - Mezcla 1 (Control de referencia) sin tratamiento interno o superficial

Operador 4 que acabó los cilindros (clasificación 1-mejor, 5-peor)

- 5 1 - Mezcla 5 discontinua con siloxano cíclico
- 2 - Mezcla 4 discontinua con siloxano lineal
- 3 - Mezcla 3 superficie tratada con siloxano cíclico
- 4 - Mezcla 2 superficie tratada con siloxano lineal
- 10 5 - Mezcla 1 (Control de referencia) sin tratamiento interno o superficial

Como se desprende de las clasificaciones, los cuatro operadores coincidieron en que la adición de siloxano, tanto en forma de aditivo dentro del hormigón como en forma de aplicación tópica mejoró la capacidad de acabado de la muestra de hormigón. Aunque algunos operadores prefirieron un tipo de siloxano (lineal o cíclico) sobre otro, los cuatro operadores indicaron consistentemente que la adición integral de siloxano a la mezcla de hormigón fue más eficaz para mejorar la capacidad de acabado en comparación con la aplicación tópica (pulverización). Los presentes inventores creen que este resultado se debe a la modificación por el siloxano de la reología de la mezcla de hormigón cuando se añade en forma de una mezcla. La composición de hormigón parece hacerse más resbaladiza y menos pegajosa.

La repercusión del efecto del siloxano sobre la capacidad de acabado también puede observarse al comparar la Fig. 9A, en donde la mezcla de referencia (control) tenía una textura rugosa e irregular, con las Fig. 9D y 9E, en donde la mezcla de hormigón, en virtud de la adición de aditivo, mostró una suavidad significativamente mayor en el acabado de la superficie.

Ejemplo 4

Como se muestra en la Fig. 10, los inventores evaluaron el efecto sobre el desarrollo de la resistencia a edad temprana de muestras de la combinación de sílice coloidal y siloxano, y descubrieron que éstas proporcionaban un aumento que parecía sinérgico por naturaleza, en el sentido de que su efecto acumulativo superó con creces el mero efecto aditivo de sus contribuciones individuales a la resistencia.

Las mezclas de muestras se prepararon usando exactamente el mismo diseño de mezcla y las muestras se recogieron antes y después de la adición de sílice coloidal y siloxano. Se preparó una mezcla de referencia (control) sin sílice coloidal ni siloxano para la comparación. Como se muestra en la Fig. 10, se observó una mejora de la resistencia del 22 % cuando se añadieron 6,6 ml/kg de sílice coloidal a la mezcla, en comparación con la referencia. De forma similar, la resistencia a las seis horas mejoró en un 14 % cuando se añadieron 2,6 ml/kg de siloxano a la mezcla, en comparación con la referencia.

Cuando se añadieron a la mezcla las mismas dosificaciones de siloxano y sílice coloidal, los presentes inventores descubrieron sorprendentemente que la repercusión de esta combinación en la mejora de la resistencia fue un 10 % mayor que su contribución individual esperada (47 % obtenido frente al 37 % esperado asociado a un 22 % procedente de la sílice coloidal y un 14 % procedente del siloxano). Los presentes inventores creen que la incorporación de ambos productos químicos en la composición de mezcla proporcionó un efecto de dispersión sinérgico obtenido por ambos productos químicos dentro de la matriz cementosa.

Ejemplo 5

Como se muestra en la Tabla 1, los inventores evaluaron el porcentaje en peso requerido para cada componente basándose en el peso total de la suspensión líquida considerando y sin considerar su concentración sólida total, en peso seco y peso húmedo, respectivamente.

Tabla 1

	sílice coloidal		polímero de tipo peine a base de policarboxilato		siloxano lineal o cíclico	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Concentración de sólidos totales, %	10	60	30	100	100	100
% en peso (húmedo) en la suspensión líquida total	10	90	5	50	5	50
% en peso (seco) en la suspensión líquida total	1	54	1,5	50	5*	50*
Más preferido: % en peso (húmedo) en la suspensión líquida total	30	70	15	35	15	35

ES 2 959 318 T3

(continuación)

	<u>silice coloidal</u>		<u>polímero de tipo peine a base de policarboxilato</u>		<u>siloxano lineal o cíclico</u>	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Más preferido: % en peso (seco) en la suspensión líquida total	3	42	4,5	24,5	15*	35*
Mucho más preferido: % en peso (húmedo) en la suspensión líquida total	40	60	20	30	20	30
Mucho más preferido: % en peso (seco) en la suspensión líquida total	4	36	6	21	20*	30*
* El siloxano está compuesto por un 100 % de principios activos. Si el material se está secando, el siloxano se evapora. En esta tabla, para el siloxano, el peso seco es el peso húmedo.						

REIVINDICACIONES

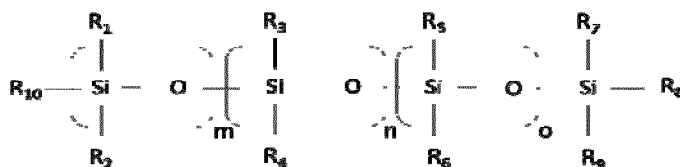
1. Una composición de aditivo para mezclas cementosas hidratables, que comprende:

5 una suspensión líquida que comprende (A) un dispersante de cemento de polímero de policarboxilato, (B) al menos una solución de sílice coloidal que tiene un tamaño promedio de partículas de sílice de 5 a 150 nanómetros y que está dispersada en una solución acuosa o no acuosa, en donde el peso seco de la solución de sílice coloidal está presente en una cantidad del 1 % al 54 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida, y (C) al menos un compuesto de siloxano en donde los átomos de silicio y los átomos de oxígeno están unidos dentro de una cadena principal lineal o cíclica;

10 estando presente el peso seco del dispersante de cemento de polímero de policarboxilato del componente (A) en una cantidad no inferior al 1,5 % y no superior al 50 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida;

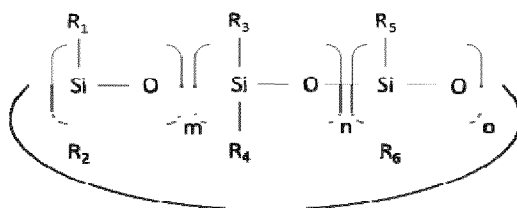
15 estando presente el peso húmedo del compuesto de siloxano del componente (C) en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 50 % en peso (húmedo) basándose en el peso total de la suspensión líquida; y en donde la composición de aditivo puede obtenerse mezclando en primer lugar los componentes (A) y (B) entre sí para obtener una dispersión coloidal uniforme; y, posteriormente, mezclar el componente (C) en la dispersión coloidal uniforme obtenida para formar la suspensión líquida.

20 2. La composición de aditivo de la reivindicación 1, en donde el compuesto de siloxano tiene una estructura de cadena principal lineal representada por la Fórmula I



Fórmula (I)

25 o una estructura de cadena principal cíclica representada por la Fórmula II



Fórmula (II)

en donde

30 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ representan cada uno independientemente grupos hidrógeno, halógeno, epoxi, alquilo, amino, amido, aliloxi, alcoxi, cetoximato, aciloxi, amido de ácido o aminoxi; y m, n, y o representan cada uno independientemente un número entero; y, en donde

35 en la Fórmula I, la suma de m + n + o = de 2 a 10; m es de 1 a 10, n es de 0 a 9, y o es de 0 a 9 y, en la Fórmula II, la suma de m + n + o = de 3 a 10, m es de 1 a 10, n es de 0 a 7 y m es de 0 a 7.

3. La composición de aditivo de la reivindicación 1, en donde el compuesto de siloxano es un dimetilsiloxano cíclico, elegido preferentemente de hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilopentasiloxano, dodecametilohexasiloxano, tetradecametilcicloheptasiloxano y mezclas de los mismos.

4. La composición de aditivo de la reivindicación 1, en donde el compuesto de siloxano es un dimetilsiloxano lineal, elegido preferentemente de hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano y tetradecametilhexasiloxano, y mezclas de los mismos.

45 5. La composición de aditivo de la reivindicación 1, en donde los componentes (A), (B) y (C) están presentes en la suspensión líquida en las siguientes relaciones: (A) del 1,5 % al 50 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; (B) del 1 % al 54 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; y (C) del 5 % al 50 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; y, más preferentemente, en las relaciones: (A) del 4,5 % al 24,5 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; (B) del 3 % al 42 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; y (C) del 15 % al 35 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; y, mucho más preferentemente, en las relaciones: (A) del 6 % al 21 % en peso seco del peso total de la suspensión líquida; (B) del 4 % al 36 % en peso

seco del peso total de la suspensión líquida; y (C) del 20 % al 30 % en peso húmedo del peso total de la suspensión líquida; en donde todos los porcentajes se basan en el peso total de la suspensión líquida.

5 6. La composición de aditivo de la reivindicación 1, que comprende además un componente elegido de biocidas, aminas, silano, sílice pirógena, sílice precipitada, nanosílice, alúmina hidratada, silicato de magnesio, silicato de calcio, hidróxido de magnesio, cal, yeso, estabilizadores del pH, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), glicol, glicerina, materiales a base de arcilla que se eligen preferentemente de sepiolita y atapulgita, sulfonato de melamina, sulfonato de lignina, gluconato de sodio, sulfonato de naftaleno, silicato de litio, metilcelulosa, goma xantana, goma guar, goma welan, goma diután, potenciadores de la resistencia y pigmentos.

10 7. La composición de aditivo de la reivindicación 1, que comprende además una mezcla de hormigón convencional elegida de aceleradores del fraguado, retardantes del fraguado, agentes reductores de la contracción, agentes de control de grietas, agentes potenciadores de la resistencia, agentes expansivos, mezclas incorporadoras de aire, desaireantes, reductores de agua, agentes modificadores de viscosidad/reología, inhibidores de la corrosión, aditivos impermeabilizantes integrales, impermeabilizantes, compuestos de curado, mezclas reductoras de la permeabilidad, mezclas mitigantes de la reacción álcali-sílice, aditivos reductores de eflorescencia y mezclas de los mismos.

15 8. La composición de aditivo de la reivindicación 1, en donde la suspensión líquida que comprende los componentes (A), (B) y (C) tiene una viscosidad de al menos 500 cP y una viscosidad no superior a 6000 centipoise, medida mediante el viscosímetro Brookfield LV, husillo de 64, 60 rpm, muestra de 21 °C, a temperatura ambiente.

9. Una composición que comprende un aglutinante cementoso y la composición de aditivo de la reivindicación 1.

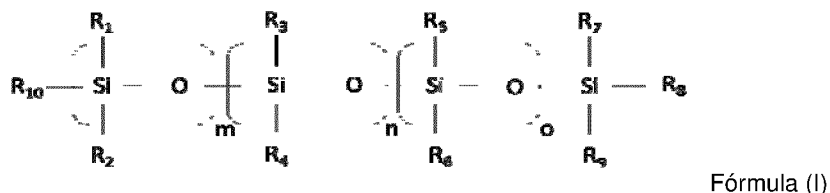
25 10. Un método para preparar una composición de aditivo, que comprende: mezclar entre sí un dispersante de cemento de polímero de policarboxilato y sílice coloidal para obtener una dispersión coloidal combinada; y, posteriormente, mezclar en la dispersión coloidal combinada al menos un compuesto de siloxano para obtener una suspensión líquida, estando presente el peso seco del polímero de policarboxilato en una cantidad no inferior al 1,5 % y no superior al 50 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida; estando presente el peso seco de la sílice coloidal en una cantidad no inferior al 1 % y no superior al 54 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida, teniendo las partículas de sílice un tamaño de partícula promedio de 5 a 150 nanómetros; y estando presente el al menos un compuesto de siloxano en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 50 % en peso (húmedo) basándose en el peso total de la suspensión líquida.

30 11. El método de la reivindicación 10, en donde la mezcla del dispersante de cemento de polímero de policarboxilato y sílice coloidal para obtener la dispersión coloidal combinada, y la posterior mezcla en la dispersión coloidal combinada de al menos un compuesto de siloxano para obtener una suspensión líquida, se logran en las siguientes condiciones:

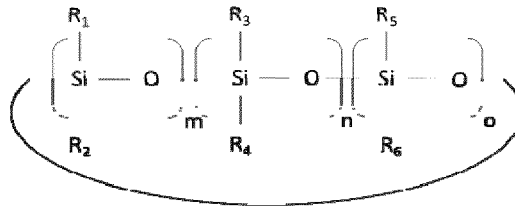
- 35 (A) Mezclar los componentes a una velocidad de mezcla de 1 a 1500 rpm;
 40 (B) Mezclar los componentes durante un período de 5 a 360 minutos; y
 (C) Mezclar los componentes a una temperatura de -10 °C a +50 °C.

45 12. El método de la reivindicación 11, en donde los componentes se mezclan a una velocidad de 300 y 600 rpm, durante un periodo de 5 a 60 minutos, a una temperatura de +10 °C a +30 °C.

13. El método de la reivindicación 10, en donde el compuesto de siloxano tiene una estructura de cadena principal lineal representada por la Fórmula I



50 o una estructura de cadena principal cíclica representada por la Fórmula II



Fórmula (II)

en donde

- 5 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ representan cada uno independientemente grupos hidrógeno, halógeno, epoxi, alquilo, amino, amido, aliloxi, alcoxi, cetoximato, aciloxi, amido de ácido o aminoxi; y m, n, y o representan cada uno independientemente un número entero; y, en donde en la Fórmula I, la suma de m + n + o = de 2 a 10; m es de 1 a 10, n es de 0 a 9, y o es de 0 a 9 y, en la Fórmula II, la suma de m + n + o = de 3 a 10, m es de 1 a 10, n es de 0 a 7 y m es de 0 a 7.

10

14. Un método para aplicar hormigón proyectado, que comprende:

15

aplicar por pulverización sobre el sustrato una composición cementosa hidratable que comprende (A) un dispersante de cemento de polímero de policarboxilato, (B) al menos una sílice coloidal que tiene un tamaño promedio de partículas de sílice de 5 a 150 nanómetros, (C) al menos un compuesto de siloxano y (D) un aglutinante cementoso hidratable;

20

en donde el dispersante de cemento de polímero de policarboxilato del componente (A) y la al menos una sílice coloidal del componente (B) se combinan en primer lugar entre sí para obtener una dispersión coloidal uniforme; después se mezcla al menos un compuesto de siloxano (C) en la dispersión coloidal uniforme para formar una suspensión líquida; y, posteriormente, la suspensión líquida se combina con el aglutinante cementoso hidratable del componente (D); y

25

en donde, en la suspensión líquida que contiene los componentes (A), (B) y (C) antes de combinarla con el aglutinante cementoso hidratable del Componente (D),

30

(i) el peso seco del dispersante de cemento de polímero de policarboxilato del componente (A) está presente en una cantidad no inferior al 1,5 % y no superior al 50 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida;

35

(ii) el peso seco de la solución de sílice coloidal del componente (B) está presente en una cantidad no inferior al 1 % y no superior al 54 % en peso (seco) basándose en el peso total de la suspensión líquida; y

(iii) el peso húmedo del compuesto de siloxano del componente (C) está presente en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 50 % en peso (húmedo) basándose en el peso total de la suspensión líquida.

15. El método de la reivindicación 14, en donde el aditivo se añade a la composición cementosa como parte del volumen integrado de hormigón en cualquier momento durante el procesamiento por lotes, en la planta de hormigón, en el lugar de trabajo; mientras esté en tránsito usando un sistema de dispensación automatizado; o aplicado sobre la superficie de hormigón plástico.

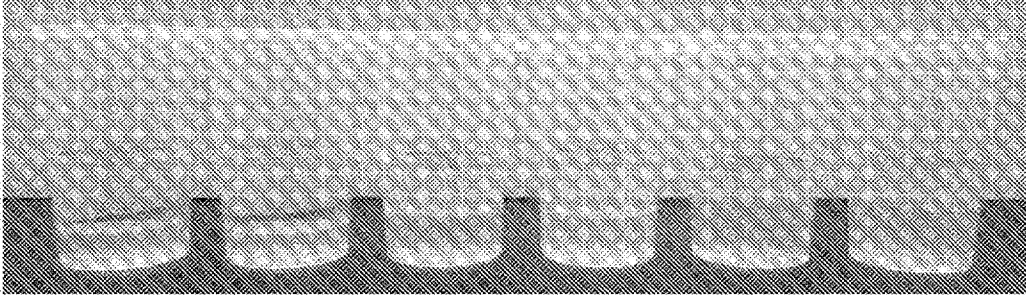


Fig. 1

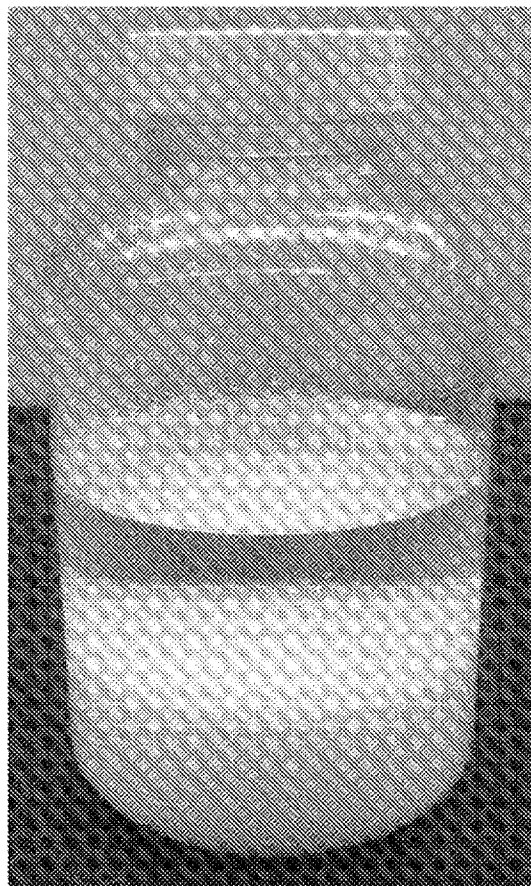


Fig. 2

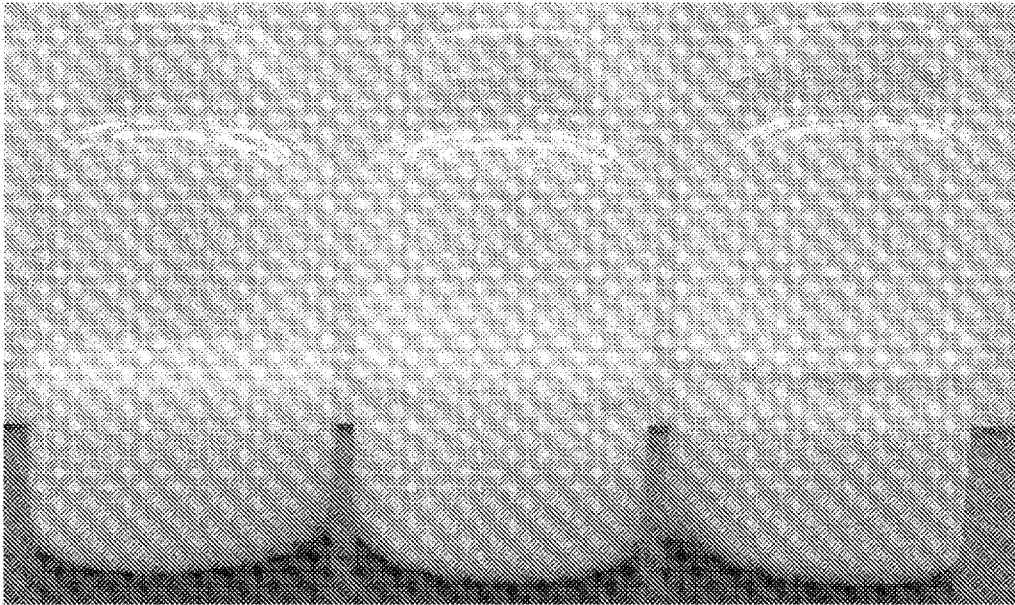


Fig. 3A

Fig. 3B

Fig. 3C

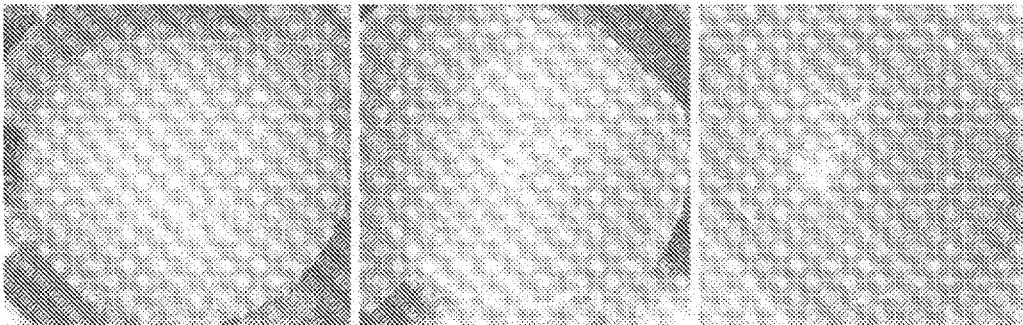


Fig. 4A

FIG. 4B

FIG. 4C

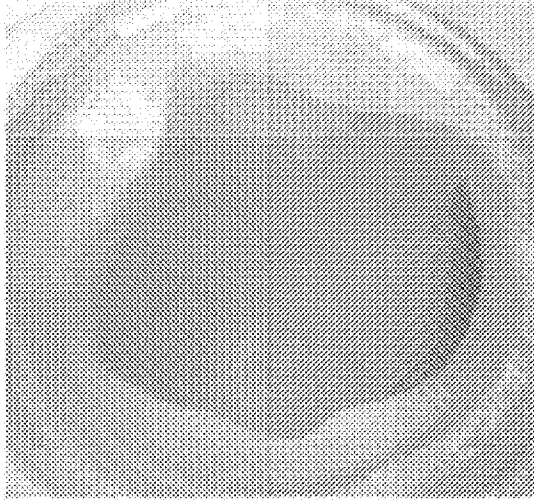


Fig. 5

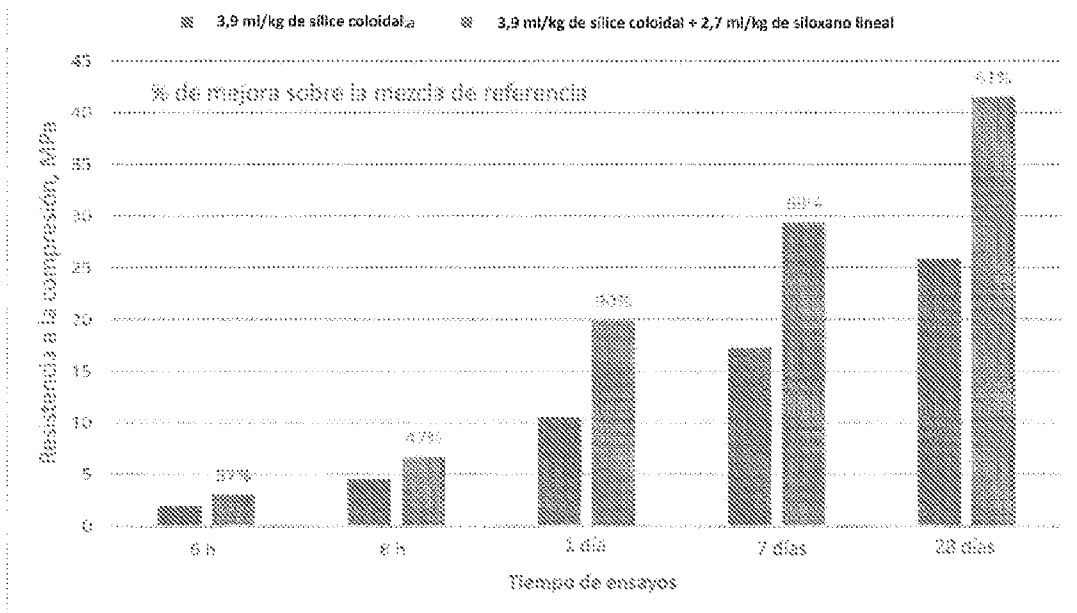


Fig. 6

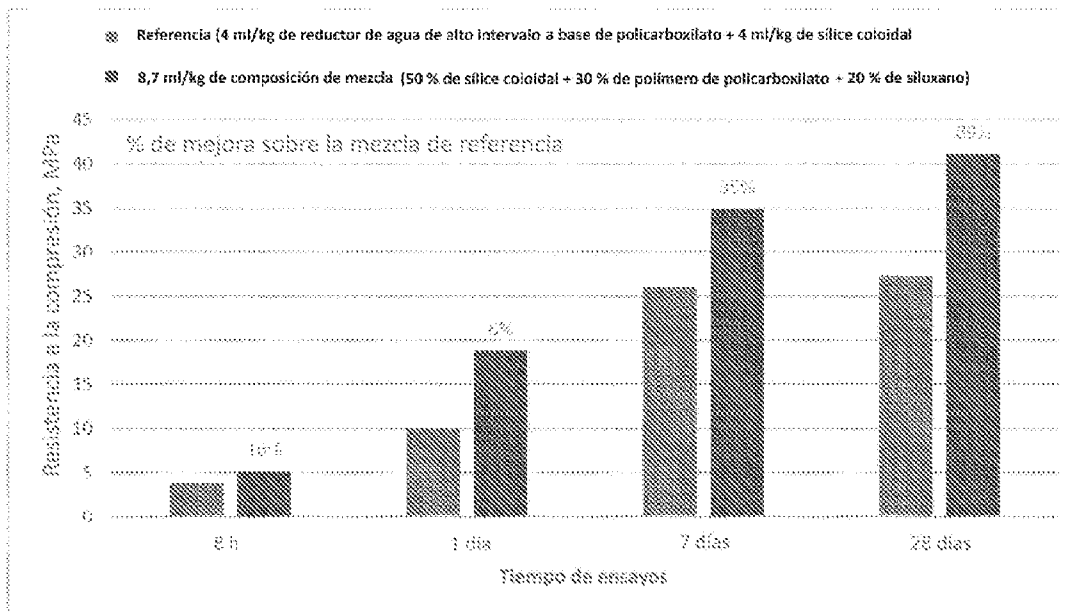


Fig. 7



Fig. 8

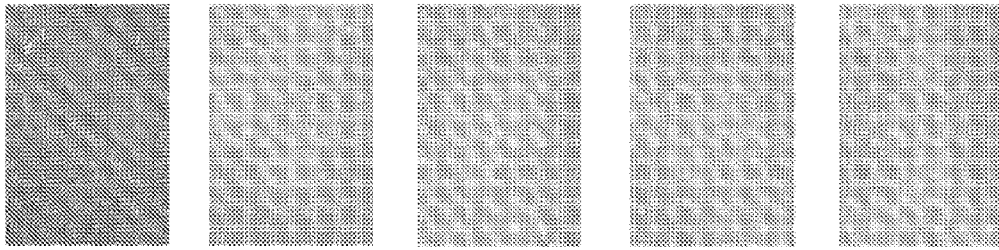


Fig. 9A

Fig. 9B

Fig. 9C

Fig. 9D

Fig. 9E

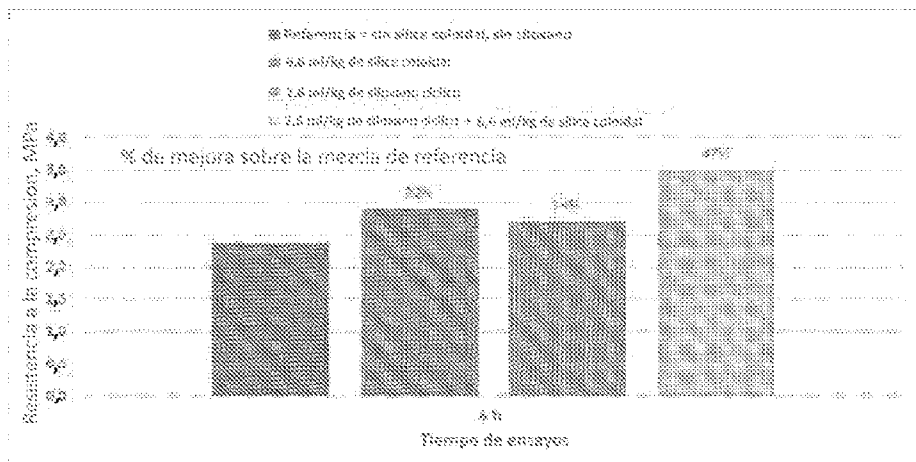


Fig. 10