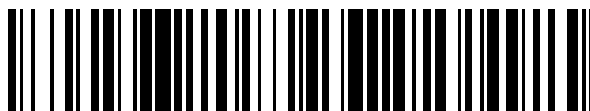


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 455**

51 Int. Cl.:

E01C 7/18 (2006.01)

E01C 19/10 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2009** **E 09706785 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015** **EP 2250216**

54 Título: **Utilización de una mezcla exotérmica para la fabricación de un aglomerado bituminoso**

30 Prioridad:

01.02.2008 FR 0850644

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

11.05.2015

73 Titular/es:

**INNOPHOS, INC. (100.0%)
259 Prospect Plains Road
Cranbury, NJ 08512, US**

72 Inventor/es:

**LESUEUR, DIDIER;
DELFOSE, FRÉDÉRIC y
MARTIN, JEAN-VALÉRY**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 535 455 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

Utilización de una mezcla exotérmica para la fabricación de un aglomerado bituminoso.

La presente invención se refiere a la utilización de una mezcla de aditivos que entran en la composición de materiales para carreteras, en particular unos aglomerados bituminosos, así como a un procedimiento de utilización de esta mezcla. La utilización de esta mezcla en dichas formulaciones permite incrementar la temperatura del aglomerado en contacto con el agua. Este incremento en la temperatura mejora considerablemente las condiciones de utilización y de aplicación de los materiales para carreteras y también mejora sus propiedades mecánicas.

El aglomerado bituminoso es una mezcla de por lo menos unos granulados y un aglutinante bituminoso. Típicamente y de manera no limitativa, se malaxa una cantidad suficiente de aglutinante, para obtener 1 a 15 partes másicas de bitumen residual con 85 a 99 partes másicas de granulado (considerando su peso seco). Dependiendo de la composición y especialmente de la estructura granular, existen unos aglomerados continuos o discontinuos, gruesos, delgados, muy delgados e incluso ultra-delgados, abiertos (o también drenantes o porosos), grumosos o semigrumosos, densos o semi-densos, almacenables o no, etc., que son bien conocidos por el experto en la materia, generalmente normalizados y descritos, por ejemplo en el trabajo de 2 volúmenes "Les enrobés bitumineux" editado conjuntamente por l'union des syndicats des industries routières de France (USIRF) y la Revue Générale des Routes et Aérodrômes (Paris, 2001). Se pueden añadir aditivos o bien al aglutinante, o bien al granulado o bien al aglomerado. La fabricación del aglomerado, es decir, la manera de mezclar los constituyentes, se puede obtener de varias formas. Generalmente se distinguen dos familias de procedimientos: los procedimientos "en caliente" y los procedimientos denominados "en frío". Más recientemente, han aparecido unos procedimientos denominados "tibios" (warm) o "medio tibios" (half-warm), intermedios entre los dos. La distinción entre los procedimientos depende esencialmente de la temperatura de los granulados.

En el procedimiento denominado "en caliente", los granulados se calientan en unos dispositivos denominados "secadores" con el fin de secarlos, permitiendo así que el bitumen se adhiera bien al granulado. El bitumen también se calienta a unas temperaturas del orden de 160°C con el fin de reducir su viscosidad y permitir un buen revestimiento de los granulados. El aglomerado así formado se aplica a continuación caliente (típicamente a más de 150°C) en la calzada y después se compacta también caliente, garantizando la temperatura inicialmente elevada su manejabilidad. El material se rigidiza entonces a medida que se enfría.

En los procedimientos "en frío", los granulados no se secan y se mezclan tal cual, es decir, con su humedad natural y a temperatura ambiente. El bitumen puede entonces tener varias formas, siendo la más común la de una emulsión de bitumen que permite así obtener un producto poco viscoso y por lo tanto manejable a temperatura ambiente. La emulsión algunas veces se calienta ligeramente a temperaturas del orden de 50°C. Otro medio, todavía inusual pero cada vez más utilizado, consiste en espumar el bitumen caliente (típicamente 160°C) en contacto con un poco de agua inyectada directamente en el bitumen de acuerdo con unos procedimientos adecuados, para mezclar a continuación esta espuma con el granulado con su humedad natural. Se pueden añadir unos aditivos al bitumen y/o al agua inyectada para modificar las propiedades de la espuma, especialmente su estabilidad y su volumen.

Los procedimientos denominados "tibios" o "medio-tibios" todavía de uso marginal, y cuyo nombre es a veces diferente del propuesto en la presente memoria (semi-caliente, etc.), pero que el experto en la técnica sabrá reconocer claramente, consisten en recalentar ligeramente el granulado, pero no lo bastante como para secarlo por completo, o secarlo a temperaturas superiores a 100°C. Existen varios procedimientos, pudiendo el aglutinante ser añadido por ejemplo en las mismas formas que para los aglomerados en frío (emulsión o espuma de bitumen). Asimismo, y en particular cuando el objetivo es disminuir la temperatura de fabricación y de utilización de los aglomerados calientes, con el fin de limitar las emisiones de humo, esto puede requerir el empleo de aditivos o procedimientos originales con el fin de que el aglomerado mantenga un nivel de manejabilidad compatible con su utilización a temperaturas inferiores a las utilizadas habitualmente.

El aglomerado caliente es claramente predominante porque tiene la ventaja de asegurar una cohesión fuerte y casi inmediata del aglomerado final debido a un revestimiento uniforme de los granulados y a un enfriamiento rápido, pero no obstante tiene un cierto número de problemas. En efecto, las temperaturas necesarias para su utilización consumen mucha energía, lo cual tiene un impacto económico importante en el coste final del aglomerado bituminoso. Además, estas altas temperaturas incrementan las emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), polvo y humos, que son perjudiciales para el ambiente y para los trabajadores alrededor de estos materiales. Otra limitación surge de la necesidad de almacenar y transportar caliente el bitumen antes de su utilización final. Por último, la alta temperatura durante el malaxado provoca un envejecimiento acelerado del bitumen, lo cual limita su durabilidad, haciendo que la calzada sea más sensible a los fenómenos de agrietamiento.

Los otros procedimientos, tibios y medio tibios, ayudan a reducir estos inconvenientes, y los más eficaces en este sentido son, lógicamente, los procedimientos en frío. Sin embargo, éstos algunas veces tienen limitaciones, en particular de las propiedades mecánicas evolutivas en el tiempo, que generalmente se denominan con el término genérico de curado.

De este modo, en el caso de los aglomerados en frío con la emulsión de bitumen, estas evoluciones provienen de la ruptura de la emulsión, es decir, que va de un estado inicial donde el bitumen se dispersa en forma de gotas finas en una fase acuosa (emulsión) hacia un estado final donde el bitumen constituye una película que reviste los granulados. Esto surge no sólo de la presencia de agua a evacuar, que impide además una compactación tan eficaz como con aglomerados calientes, y también de las interacciones complejas entre la emulsión y el granulado.

En el caso de aglomerados en frío con la espuma de bitumen, estas evoluciones no se comprenden bien, y más probablemente surgen en parte de la presencia de agua a evacuar, que también impide una compactación de manera tan eficaz como con los aglomerados calientes.

Estos problemas hacen que los aglomerados en frío tengan unas propiedades mecánicas evolutivas en función del tiempo (se habla entonces de curado) y como consecuencia, pueden requerir algunas veces unos tiempos muy largos de reaperturas al tráfico para permitir el fraguado del material, ocasionando unas molestias incrementadas para los usuarios. Estos efectos se vuelven más marcados cuanto menor sea la temperatura ambiente y más alta la humedad, dificultando incluso arriesgando tecnológicamente la utilización de dichos materiales a temperaturas frías, típicamente por debajo de 10°C.

Los aglomerados tibios y medio tibios se exploran actualmente para aliviar estos problemas, pero a costa de un consumo de energía que permanece obviamente mayor que para un aglomerado en frío.

Los autores del documento WO 2005/028756 intentan resolver estos problemas elevando la temperatura del aglomerado bituminoso en frío, en el momento de su utilización, hasta 30 a 65°C con la ayuda de medios mecánicos (calentamiento por radiación infrarroja o ultravioleta u ondas de alta frecuencia o microondas o contacto con aire caliente). Sin embargo, esta etapa adicional requiere la utilización de un dispositivo especial de calentamiento y por lo tanto una modificación de los dispositivos para utilizar o fabricar aglomerados bituminosos en frío actuales. Además, esta etapa requiere energía para el calentamiento. Por lo tanto, sería interesante encontrar una solución menos complicada y con más ahorro de energía para los problemas de la técnica anterior.

Además, la solicitud francesa FR 2 901 279 se refiere a un aglutinante termofusible a base de asfalto o de bitumen que comprende por lo menos dos aditivos para descender la temperatura de fabricación del producto asfáltico con respecto a la del producto de base, siendo el primer aditivo un compuesto macromolecular, que está en el estado líquido a las temperaturas habituales de utilización del producto asfáltico, y siendo el segundo aditivo un derivado de ácido graso seleccionado de entre el grupo constituido por los diésteres de ácido graso y los éteres de ácido graso.

La patente US nº 6.248.257 describe por otra parte una fuente de calor portátil que se puede utilizar para recalentar alimentos, bebidas u otros. El aparato de calentamiento contiene una composición sólida que produce calor, que se puede almacenar durante largos periodos de tiempo, y activar mediante la adición de agua o de una solución acuosa. Las composiciones de producción de calor según la patente US nº 6.248.257 contienen un anhídrido de ácido, una sal de ácido, un anhídrido básico o una sal básica, pero no contienen ningún aglutinante bituminoso.

La solicitud francesa FR 2 658 524 se refiere a unas composiciones bituminosas obtenidas mediante la incorporación de residuos de polímeros termoplásticos, en particular, de los estériles de automóviles que contienen unas espumas de poliuretano y unas resinas termoendurecidas, así como a su procedimiento de preparación.

Por otro lado, la solicitud americana US 2006/0081374 se refiere a un procedimiento para proporcionar un calentamiento localizado en una formación subterránea, que comprende la etapa de colocar en un emplazamiento en la formación subterránea en cualquier orden;

- un producto químico exotérmico de hidratación, y
- una cantidad eficaz de agua en contacto con el producto químico de hidratación exotérmico para provocar una exotermia, y el calentamiento del emplazamiento

El producto químico exotérmico de hidratación se selecciona de entre el grupo constituido por un electrolito relativamente neutro, un óxido metálico, un hidróxido metálico, y un compuesto orgánico, todos capaces de exotermia sin generar una cantidad apreciable de gas, y preferentemente de entre el grupo constituido por el cloruro de aluminio, NaOH, KOH, sales de halógeno, las sales de sulfato, óxido de calcio, y sus mezclas.

Sin embargo, ninguno de estos documentos divulga ni sugiere la utilización de una mezcla exotérmica que contenga por lo menos i) un anhídrido de ácido o una sal de ácido y ii) un anhídrido básico o una sal básica como aditivo en un aglomerado bituminoso para aumentar la temperatura.

De este modo, los inventores han descubierto sorprendentemente que una mezcla de aditivos particulares, una vez mezclada con el aglomerado en frío, permite elevar su temperatura gracias a una exotermia con el agua. El incremento de la temperatura se puede obtener así sin tener que calentar de antemano el granulado o el aglutinante, y sin utilizar un dispositivo especial de calentamiento del aglomerado, permitiendo así unos ahorros sustanciales de

energía. Las ventajas de este incremento de temperatura son:

- mejorar la manejabilidad del aglomerado al reducir la viscosidad del aglutinante bituminoso y por lo tanto incrementar la compacidad en el lugar después de la aplicación y compactación;
- mejorar la cohesión y la velocidad de fraguado de cohesión del aglomerado bituminoso para obtener un endurecimiento acelerado de la superficie, limitando así los problemas de sensibilidad de la resistencia de las superficies de los aglomerados bituminosos en frío habituales;
- reducir el contenido de agua residual del aglomerado para incrementar la velocidad de curado de los aglomerados y reducir así el plazo de puesta en circulación de la superficie;
- incrementar las resistencias mecánicas al final del revestimiento;
- mejorar la calidad del revestimiento de los granulados, lo cual es determinante para la buena resistencia del aglomerado bituminoso ante la acción del agua, así como las agresiones de superficie;

Por lo tanto la presente invención se refiere a la utilización de una mezcla exotérmica de por lo menos i) un anhídrido ácido o una sal de ácido y por lo menos ii) un anhídrido básico o una sal básica, en un aglomerado bituminoso que contiene agua, que puede ser un aglomerado bituminoso en frío, tibio o medio tibio, y en particular un aglomerado con la emulsión o con la espuma de bitumen, para incrementar la temperatura del aglomerado bituminoso.

Para comprender mejor la invención, parece útil dar las siguientes definiciones:

- por bitumen se entiende un bitumen para carreteras o cualquier composición que contiene esencialmente bitumen típicamente a más de 95% en masa y eventualmente uno o varios polímeros y/o uno o varios ácidos o bases y/o uno o varios emulsificantes y/o uno o varios viscosificantes y/o uno o varios fluidificantes y/o uno o varios plastificantes y/o cualquier otro aditivo que permita ajustar las propiedades de la composición. A título de ejemplo, se citarán los bitúmenes para carreteras, los bitúmenes puros, los bitúmenes derretidos o fluidificados, los bitúmenes modificados con polímeros, los bitúmenes semi-soplados, los bitúmenes parcialmente modificados por bitumen soplado, y todas las combinaciones de estos bitúmenes. Los bitúmenes modificados por polímeros están definidos por la norma NF EN 125291 y el documento "Guide Technique: emploi des liants modifiés, des bitumes spéciaux et des bitumes avec additifs en techniques routières" publicado por el Laboratoire Central des Ponts et Chaussées LCPC (ISSN 1151-1516 ISBN 2-7208-7140-4). Entre los polímeros que se pueden utilizar para modificar los bitúmenes, se pueden citar los copolímeros estireno-butadieno, los copolímeros estireno-isopreno, los copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA), los terpolímeros, tales como, por ejemplo, el compuesto de una cadena de etileno con unos grupos funcionales de acrilato de butilo y de glicidil acrilato de metilo que aseguran una buena estabilidad de la mezcla bitumen/polímero, los elastómeros y los plastómeros que mejoran en gran medida las resistencias al agrietamiento y a la formación de roderas. Por extensión, también se entiende un aglutinante sintético no bituminoso que busca reproducir las propiedades del bitumen excepto su color negro, que permite así obtener unos aglomerados bituminosos no negros;
- por aglutinante bituminoso se entiende cualquier composición que contiene bitumen y eventualmente uno o varios aditivos y/o uno o varios emulsificantes y/o uno o varios viscosificantes y/o uno o varios fluidificantes y/o uno o varios plastificantes y/o cualquier otro aditivo que permita ajustar sus propiedades. A título de ejemplo, se citarán los bitúmenes, los bitúmenes modificados con polímeros, las emulsiones de bitumen y la espuma de bitumen.
- por aglomerado bituminoso se entiende una mezcla de granulados calibrados y de un aglutinante bituminoso, que contiene eventualmente uno o varios aditivos, por ejemplo, unas fibras orgánicas o minerales, polvo de caucho, eventualmente de neumáticos reciclados, desechos diversos (cables, poliolefinas, etc.) así como sus mezclas en cualquier proporción. Su campo de uso preferido es la construcción de carreteras, pero también se puede utilizar para asegurar la estanqueidad de una obra o de una presa;
- por granulados se entiende unos granulados para carreteras de varios orígenes, incluyendo granulados que proceden de canteras o depósitos de grava, los productos de reciclaje como los agregados procedentes del fresado de aglomerados viejos, los desechos de fábricas, los materiales de construcción reciclados (hormigón de demolición, etc.), las escorias, los esquistos, los granulados artificiales de cualquier origen, y que proceden por ejemplo de cenizas de fondo de horno de incineración de residuos domésticos (MIOM), así como su mezclas en cualquier proporción. Los granulados tienen generalmente una granulometría elegida dentro del intervalo $0/D_{M\acute{a}x}$, siendo $D_{M\acute{a}x}$ el diámetro máximo del granulado tal como se define de acuerdo con la norma XP P 18-540 y generalmente oscila entre 4 y 31,5 mm. Los granulados contienen generalmente finos minerales, definidos como los granulados que pasan a través de un tamiz de 0,063 mm, naturales o de adición, por ejemplo finos calcáreos (carbonato de calcio), cemento o cal hidratada.

La mezcla exotérmica de los compuestos i) e ii), que sirve de aditivo de acuerdo con la presente invención, se describe particularmente en la patente de US nº 6.248.257.

Los ejemplos de anhídrido de ácido (compuesto i)) que se pueden utilizar en la mezcla exotérmica de acuerdo con la presente invención incluyen el pentóxido de fósforo (P_2O_5); el monofosfato de sodio; los anhídridos de ácido parcialmente hidratados tales como el ácido polifosfórico; otros óxidos no metálicos tales como, por ejemplo, B_2O_3 y BO ; los anhídridos de ácidos carboxílicos tales como el anhídrido acético, el anhídrido fórmico, el anhídrido propiónico, el anhídrido butírico, el anhídrido isobutírico, el anhídrido valérico, el anhídrido isovalérico, el anhídrido pivalico, el anhídrido caproico, el anhídrido caprílico, el anhídrido cáprico, el anhídrido láurico, el anhídrido malónico, el anhídrido succínico, el anhídrido glutárico, el anhídrido adípico, el anhídrido pimélico, el anhídrido ftálico y el anhídrido maleico o una mezcla de éstos. El pentóxido de fósforo y el monofosfato de sodio o sus mezclas son especialmente ventajosos en el marco de la presente invención. El pentóxido de fósforo es aún más particularmente ventajoso.

Los ejemplos de anhídridos básicos (compuesto ii)) que se pueden utilizar en la mezcla exotérmica de acuerdo con la presente invención incluyen los óxidos básicos, parcialmente hidratados, por ejemplo, el óxido de calcio o cal (CaO), que es bien conocido en la técnica anterior por contener ciertos hidróxidos de calcio. Otros ejemplos de anhídridos básicos incluyen los óxidos de metales seleccionados de entre el litio, el sodio, el potasio, el "rubenium", el cesio, el magnesio, el estroncio y el bario. Así, estos óxidos incluyen Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , MgO (magnesia), CaO (cal), SrO , y BaO . La cal (CaO) y la magnesia (MgO) o sus mezclas son particularmente ventajosas en el marco de la presente invención. La cal CaO es todavía más ventajosa.

En el marco de la presente invención, el término "sal de ácido" se refiere a una sal que, después de diluirse en agua, disminuye el pH de la solución acuosa por debajo de 7, y el término "sal básica" se refiere a una sal que, después de disolución en agua, aumenta el pH de la solución acuosa por encima de 7.

De este modo, unos ejemplos de sales ácidas (compuesto i)) que se pueden utilizar en la mezcla exotérmica de acuerdo con la presente invención incluyen el cloruro de aluminio ($AlCl_3$), el cloruro de Zinc ($ZnCl_2$), el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$), el cloruro de hierro ($FeCl_2$), el cloruro ferroso ($FeCl_3$) y el nitrato de hierro ($Fe(NO_3)_3$). El cloruro del aluminio es la sal de ácido preferida debido al alto incremento de calor que genera.

Las sales básicas (compuesto ii)) que se pueden utilizar en la mezcla exotérmica de acuerdo con la presente invención son el acetato de sodio, el benzoato de sodio y el ascorbato de potasio. El acetato del sodio es la sal básica preferida.

Las mezclas exotérmicas ventajosas en el marco de la presente invención son las que tienen una o varias de las siguientes propiedades: 1) la producción relativamente grande de calor por peso durante la reacción con el agua; 2) la formación de productos de reacción no clasificados como peligrosos en el sentido de la legislación en vigor, especialmente en Europa (directivas 1967/548/CE y 1988/379/CE y sus actualizaciones sucesivas) y en Norteamérica, en la clasificación de sustancias y preparaciones. Ventajosamente, el compuesto i) es un anhídrido de ácido y el compuesto ii) es un anhídrido básico. En particular, el producto o los productos de reacción no deben provocar ningún deterioro de una o de varias de las propiedades físico-químicas de uno o de varios de los constituyentes del aglomerado, ni tener una clasificación tóxica o ecotóxica de acuerdo con las normas en vigor.

La mezcla exotérmica del pentóxido de fósforo y de cal o la mezcla exotérmica del monofosfato de sodio y de magnesia o la mezcla exotérmica de pentóxido de fósforo y de magnesia son especialmente ventajosas en el marco de la presente invención.

La mezcla exotérmica de pentóxido de fósforo y de cal es incluso más ventajosa en el marco de la presente invención a causa de la creación sustancial de calor debido a las reacciones de hidratación y de neutralización.

En efecto, en el marco de la presente invención, el calor se produce por la hidratación de por lo menos uno de entre los anhídridos de ácido, sal de ácido, anhídrido básico o sal básica. También se produce calor adicional al neutralizar los productos de hidratación ácidos o básicos obtenidos. Ventajosamente, las reacciones sucesivas o simultáneas que producen calor dan un producto final con un pH comprendido entre 4 y 10 y ventajosamente entre 6 y 8.

Unos ejemplos de composición de la mezcla exotérmica de acuerdo con la presente invención se presentan en la tabla 1 siguiente (la cantidad de agua en peso no se incluye en la tabla):

Tabla 1

Compuesto i) (ácido)	Compuesto ii) (base)	Producto obtenido después de la reacción	Producción de calor en kJ/kg
$AlCl_3$	MgO	$Al(OH)_3 + MgCl_2$ (ac)	2349
$FeCl_3$	MgO	$Fe(OH)_3 + MgCl_2$ (ac)	1465
P_2O_5	MgO	$Mg_3(PO_4)_2$ (s)	1968

Compuesto i) (ácido)	Compuesto ii) (base)	Producto obtenido después de la reacción	Producción de calor en kJ/kg
AlCl_3	Na_2O	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} (\text{ac})$	3903
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Na_2O	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} (\text{ac})$	1435
NaHCO_3	Na_2O	$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{ac})$	1251
FeCO_3	Na_2O	$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{ac}) + \text{FeO}$	1505
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Na_2O	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$	2335
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Na_2O	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$	2617
B_2O_3	Na_2O	$\text{NaBO}_2 (\text{ac})$	2708
B_2O_3	Na_2O	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 (\text{s})$	2038
P_2O_5	Na_2O	$\text{Na}_3\text{PO}_4 (\text{ac})$	3915
P_2O_5	Na_2O	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 (\text{ac})$	3615
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Na_2O	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 (\text{ac})$	2512
P_2O_5	CaO	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s})$	2407
FeCl_3	CaO	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CaCl}_2 (\text{ac})$	1454
AlCl_3	CaO	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CaCl}_2 (\text{ac})$	2363
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$	CaO	$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_3$	1765
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	CaO	$\text{CaC}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$	1463
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	CaO	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 (\text{ac})$	1619

Ventajosamente, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención, es decir, los compuestos i) e ii) de la mezcla exotérmica y por lo tanto los anhídridos y las sales, está en forma sólida o líquida a temperatura ambiente y de manera ventajosa en forma sólida. De hecho, esta característica permite un fácil manejo de la mezcla exotérmica.

5 La relación másica entre (el anhídrido de ácido o la sal de ácido) y (el anhídrido básico o la sal básica) en las mezclas exotérmicas de acuerdo con la presente invención puede variar mucho. Esta relación másica de los compuestos se selecciona generalmente para incrementar la producción de calor y dar un producto de reacción neutra. Así, un exceso en peso de los compuestos i) o ii) de la mezcla exotérmica puede ser necesario para obtener la reacción.

Ventajosamente, se utiliza una relación másica de los compuestos ácidos y básicos comprendidos respectivamente entre 1/99 y 99/1. Ventajosamente, esta relación está comprendida entre 70/30 y 30/70 e incluso más ventajosamente entre 55/45 y 45/55.

15 La selección de los compuestos particulares de la mezcla exotérmica que produce calor de acuerdo con la presente invención también depende de la cantidad de calor deseado para una aplicación particular. Ventajosamente, en el marco de la presente invención, es interesante obtener un incremento de temperatura del aglomerado de 1 a 100°C, y ventajosamente, de 5 a 20°C, a pesar de la temperatura inicial del aglomerado.

20 Generalmente, se eleva la temperatura para controlar la temperatura cuando se aplica el aglomerado.

Por temperatura de aplicación del aglomerado se entiende la temperatura del aglomerado durante la dispersión o compactación.

25 La elección de la elevación de temperatura se realiza asimismo teniendo en cuenta eventualmente el transporte, de tal manera que el aglomerado tenga la temperatura requerida para su aplicación.

30 La mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se activa al ponerse en contacto con el agua contenida en el aglomerado, que puede proceder por ejemplo de la humedad natural del granulado, del agua introducida durante la fabricación del aglomerado o incluso de la emulsión de bitumen y/o en los agregados. Se puede incluir un retardador en la mezcla exotérmica para regular, típicamente demorar, la producción de calor de la mezcla exotérmica. Dicho retardador por lo tanto permite controlar la exotermia y, en particular, la cinética de producción del calor. El retardador limita el acceso a uno de los constituyentes de la fórmula por los otros reactivos constitutivos de la fórmula considerada (limitación de la difusión de agua, reducción de la solubilidad de uno o de varios constituyentes, etc.). Dicho retardador también es elegido ventajosamente de entre la siguiente lista:

- Bórax, ácido bórico u ortobórico o más generalmente la mayoría de los compuestos a base de borato
- 40 - Cloruro de sodio
- Ácido tartárico y sus sales
- Ácido adípico y sus sales
- 45 - Ácido cítrico y sus sales

- Ácido glutárico y sus sales

- Ácido esteárico y sus sales

5 - Ácido oxálico y sus sales

- Ácido acetohidroxámico

- Los fluoruros y silicofluoruros

10 - Las sales alcalinas o alcalinotérreas de fosfatos y polifosfatos tales como el pirofosfato, el tripolifosfato, y el hexametfosfato

15 - Los productos comerciales tales como Acumer® 1000 de Rohm y Haas, Millsperse® 956 o Drewgard® 4006 de Ashland, etc.

La cantidad de retardador incluido en la mezcla exotérmica de acuerdo con la presente invención dependerá de la cantidad de calor deseado, en particular de los compuestos de la mezcla exotérmica, y del efecto de retardo deseado. Ventajosamente, el retardador representa aproximadamente entre 1 y 50% en peso de la mezcla exotérmica de acuerdo con la presente invención, de manera ventajosa entre 1 y 20% en peso de la mezcla exotérmica, y aún más ventajosamente entre 5 y 14% en peso de la mezcla exotérmica. Ventajosamente, el retardador permite retardar la generación de calor de varios minutos a varias horas (2 horas por ejemplo).

25 En un modo de realización particular de la invención, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se utiliza en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10% en peso con respecto al peso total de los granulados secos del aglomerado, ventajosamente entre 0,5 y 6% en peso con respecto al peso total de los granulados secos del aglomerado, y más ventajosamente entre 1 y 2% en peso con respecto al peso total de los granulados secos del aglomerado.

30 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un aglomerado en frío, tibio o medio tibio para revestimiento de carretera, revistiendo los granulados con un aglutinante bituminoso que contiene agua, ventajosamente en emulsión o en forma de una espuma de bitumen, caracterizado por que se añade una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención a los granulados y/o a la mezcla granulados / aglutinante bituminoso que contiene agua, para obtener un incremento de temperatura del aglomerado, ventajosamente comprendida entre 5 y 35 20°C. De este modo, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención permite por ejemplo que se extienda el período de aplicación de los aglomerados en frío, en particular a temperaturas externas por debajo de 10°C, y más específicamente entre -10°C y 10°C. De una manera similar, también se puede utilizar para ajustar las propiedades mecánicas iniciales, es decir durante la aplicación, o finales, es decir, una vez en su lugar, de los aglomerados tibios o medio tibios.

40 Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser utilizado para fabricar cualquier tipo de aglomerados bituminosos en frío, tibios o medio tibios, y ventajosamente para un aglomerado que contiene un aglutinante bituminoso en forma de emulsión o de espuma de bitumen.

45 Los granulados utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser cualquier tipo de granulados tal como se han definido anteriormente.

En un modo de realización ventajoso, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se añade en los granulados y/o finos antes del revestimiento con el aglutinante bituminoso que contiene agua.

50 En otro modo de realización ventajoso, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se añade durante el revestimiento de los granulados con el aglutinante bituminoso que contiene agua, es decir, durante el malaxado de los granulados y del aglutinante bituminoso que contiene agua.

55 En un tercer modo de realización ventajoso, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se añade en el aglomerado bituminoso después de su aplicación, ventajosamente después de que se dispersa y antes o después de que se compacte.

60 En cada uno de estos tres modos de realización, si es necesario un retardador, éste se añade al mismo tiempo que la mezcla exotérmica.

De acuerdo con otro modo de realización ventajoso, los compuestos i) e ii) de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se incorporan por separado con uno de los otros compuestos del aglomerado (granulados y aglutinante bituminoso que contiene agua) para provocar una exotermia cuando se juntan. Por ejemplo, el compuesto i) puede mezclarse con el granulado y el compuesto ii) puede mezclarse con el aglutinante bituminoso que contiene agua para que la exotermia se produzca durante el malaxado de los granulados con el aglutinante. El retardador, si se

utiliza, también podría introducirse con uno y/o el otro de los reactivos.

De este modo, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se puede añadir o bien al granulado, o bien también a una fracción dada de los granulados (finos minerales, arena, gravilla, etc.) o directamente en el aglomerado cuando se fabrica, durante su utilización (en la dispersión, compactación o incluso poco antes o poco después de una de estas etapas) o incluso después de su utilización. El aglomerado se aplica generalmente por una etapa de dispersión sobre la calzada y una etapa de compactación. Generalmente, después del revestimiento, el aglomerado obtenido puede ser almacenado y después transportado al lugar de trabajo para ser aplicado, si el revestimiento no se realiza en el lugar de trabajo.

De este modo, el aglomerado bituminoso en frío se puede calentar por adición de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención y eventualmente de un retardador, antes de la dispersión, es decir, después del revestimiento y antes o después del transporte al sitio de la aplicación, si ha lugar, haya o no una fase de almacenamiento, y/o durante la dispersión y/o después de la dispersión durante la compactación.

El incremento de temperatura por gracias a la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención conduce en particular al incremento de la temperatura del aglutinante y el agua presentes en el aglomerado. El incremento de la temperatura del aglutinante modificará considerablemente su viscosidad y por lo tanto mejorará la calidad de aglomerado y la funcionalidad del aglomerado, por ejemplo, su aptitud para la compactación.

La presente invención también se refiere a un aglomerado bituminoso susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención. Ventajosamente, este aglomerado comprende el producto de reacción entre los compuestos i) e ii) de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención. Este producto de reacción también puede aportar además unas propiedades ventajosas al aglomerado de acuerdo con la invención. En efecto, rigidiza el bitumen más que los finos utilizados habitualmente y mejora la resistencia del aglomerado al agua. Esto es en particular el caso cuando el producto de reacción es hidroxiapatita (fosfato tricálcico obtenido por reacción de la mezcla exotérmica cal + anhídrido fosfórico con el agua).

De este modo, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención permite no sólo mejorar la aplicación y el curado de los aglomerados de acuerdo con la invención mientras evita un sobre coste de energía, sino también obtener un aglomerado con propiedades mecánicas mejoradas y una mejor resistencia al agua, y gracias al producto de reacción, un bitumen con una mejor rigidez.

Ventajosamente, el aglomerado de acuerdo con la invención comprende de 5 a 12%, preferentemente de 7 a 10% en peso de aglutinante con respecto al peso de los granulados.

El aglomerado de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, una grava en emulsión o una grava en espuma, un hormigón bituminoso en frío, un aglomerado denso o poroso en frío, un aglomerado colado en frío, o un aglomerado procedente del reciclaje en el sitio o en central de una calzada antigua.

Ventajosamente, el aglutinante bituminoso del aglomerado de acuerdo con la invención se selecciona de entre los bitúmenes de carretera, los bitúmenes puros, los bitúmenes derretidos o fluidificados, los bitúmenes modificados por polímeros, los bitúmenes semi-soplados, los bitúmenes parcialmente modificados por bitumen soplado y/o sus mezclas, utilizados tal como están o en emulsión, o incluso en forma de espuma.

Los aglomerados de acuerdo con la invención (en frío u obtenidos mediante procedimientos tibios o medio tibios) tienen unas propiedades mecánicas mejoradas, en particular en lo que se refiere al periodo de aplicación y de curado.

La presente invención también se refiere a la utilización del aglomerado de acuerdo con la invención para la fabricación de una superficie de carretera.

La presente invención también se refiere a la utilización de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención directamente en una emulsión de bitumen. Esta emulsión se puede usar, por ejemplo, sola en todas las aplicaciones de la emulsión, por ejemplo las capas de agarre, los revestimientos superficiales, los revestimientos de sellado o de curado, o también se pueden usar en presencia de granulados en un aglomerado. La mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se introduce después, por ejemplo cuando la emulsión se aplica por medio de una esparcidora, una rampa, una boquilla, etc., o cualquier medio utilizado.

La presente invención también se refiere a un granulado destinado a un aglomerado bituminoso en frío, caliente, tibio o medio tibio a base de aglutinante bituminoso que contiene agua, caracterizado por que contiene una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención.

Ventajosamente, el granulado también comprende un retardador, elegido ventajosamente de entre el ácido bórico o el tripolifosfato.

Por último, la presente invención también se refiere a la utilización de una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención para secar los granulados y/o finos destinados a un revestimiento de carretera.

Ventajosamente, estos granulados y/o finos están destinados a ser utilizados en un aglomerado bituminoso en frío, caliente o tibio basado en un aglutinante bituminoso en emulsión.

En efecto, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención se puede usar con una mezcla granular sola, natural (arcilla, grava, etc.) o compuesto, es decir, en ausencia de aglutinante bituminoso, con el fin de modificar su contenido de agua.

La invención se podrá entender mejor con referencia a las figuras y ejemplos siguientes.

La figura 1 representa el aumento máximo de temperatura (en °C) obtenido en función de la cantidad (en % en peso con respecto al peso total de los granulados secos) de mezcla exotérmica de acuerdo con la invención (monofosfato de sodio / magnesia: 60/40) presente en una composición de granulados (200 g) y de agua (20 g).

La figura 2 representa el tiempo de fraguado (en minutos), es decir, el tiempo necesario para que 100 g de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención (monofosfato de sodio / magnesia: 60/40) reaccione con 80 g de agua, en función de la cantidad de retardador (ácido bórico) presente en la composición en porcentaje en peso con respecto al peso total de la magnesia presente en la composición.

La figura 3 representa el aumento de temperatura máximo (DT) en °C en función de la relación molar magnesia / pentóxido de fósforo (Mg/P) para una composición que contiene 200 g de granulados de carretera, 20 g de agua y 1 o 2% en peso con respecto al peso total de granulados secos de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención (MgO/P₂O₅).

La figura 4 representa la norma del módulo complejo (en MPa a 15°C y 10 Hz) de 3 fórmulas de hormigón bituminoso en frío probadas en función del tiempo de curado (en días) a 18°C y 55% de humedad relativa, no conteniendo la fórmula 1 (F1) mezcla exotérmica según la invención, conteniendo la fórmula 2 (F2) 1% en peso con respecto al peso total de granulados secos de cemento Portland y comprendiendo la fórmula 3 (F3) 1% en peso con respecto al peso total de los granulados secos de una composición exotérmica de acuerdo con la invención (o cemento de fosfomagnesia = mezcla de magnesia y de monofosfato de sodio).

La figura 5 representa la desviación de temperatura entre la muestra de un aglomerado colado en frío (ECF) y la temperatura ambiente (T-Tamb) en °C para una fórmula ECF 1 de referencia que no contiene mezcla exotérmica de acuerdo con la invención y una fórmula ECF 2 que contiene 2% en peso con respecto al peso total de los granulados secos de una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención (cal viva/pentóxido de fósforo: 77/23).

La invención está ilustrada por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Demostración de la exotermia

Se añaden diversos contenidos de una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención a una composición que contiene unos granulados de carretera de la cantera Pt. Pierre y agua, para demostrar el potencial de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención en proporciones cercanas a las consideradas para un trabajo en carretera. La mezcla exotérmica de acuerdo con la invención que se usa en este ejemplo es una mezcla de monofosfato de sodio y magnesia en proporciones en masa de 60 y 40%, respectivamente. Los constituyentes se dejan inicialmente durante por lo menos una noche a 20°C.

La exotermia se cuantifica mediante el aumento de temperatura medida entre la referencia, sin mezcla exotérmica, y la composición que contiene los granulados, agua y una cantidad creciente de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención. La medición se realiza en un matraz Dewar utilizando un termopar sumergido en el núcleo de la composición. La desviación de la temperatura así observada se ilustra en la figura 1.

Composiciones en masa de las composiciones:

Granulados: 200 g

- 40% de 0/4,
- 18% 4/6,
- 42% 6/10.

Agua: 20 g

Mezcla exotérmica de acuerdo con la invención (monofosfato de sodio / magnesia (60/40)): de 0 a 90 g.

Resulta que la composición exotérmica de acuerdo con la invención, cuando se introduce en una cantidad suficiente, permite generar una exotermia que aumenta en más de 10°C la temperatura de la composición granulados / agua en proporciones cercanas a las consideradas en las composiciones bituminosas.

Ejemplo 2: Influencia de la adición de un retardador en la reacción entre la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención y el agua (llamada fraguado del cemento)

En este ejemplo, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención es una mezcla de monofosfato de sodio y de magnesia. El retardador utilizado es ácido bórico. El fraguado del cemento de fosfomagnesia formado por la reacción de la mezcla exotérmica con el agua depende de la intensidad de la exotermia. Unas mediciones de fraguado por medio de la prueba con el penetrómetro Vicat de acuerdo con la norma NF P15-413 de usanza entre los profesionales de fabricación de cemento, permite cuantificarlo. En la figura 2 se muestra el tiempo de fraguado observado de esta manera.

Composiciones en masa de las composiciones:

Agua: 80 g
Mezcla exotérmica monofosfato de sodio / magnesia (60/40): 100 g
Retardador H_3BO_3 : 0 a 16 g

Resulta que un retardador adecuado permite retrasar el tiempo de reacción de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención con agua, lo cual se refleja, para este ejemplo, en unos tiempos de fraguado que varían desde varios minutos hasta 2 horas.

Ejemplo 3: Otro ejemplo de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención

Se utilizan granulados de carretera de la cantera Pt. Pierre del ejemplo 1 para realizar otras composiciones que contienen agua y varias cantidades de otra mezcla exotérmica de acuerdo con la invención, para demostrar el potencial de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención en unas proporciones cercanas a las consideradas para un trabajo en carretera.

En este ejemplo, la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención es una mezcla de magnesia (MgO) y de pentóxido de fósforo (P_2O_5 en varias proporciones molares (entre 0,5 y 2). Los constituyentes se dejan inicialmente durante por lo menos una noche a 20°C.

La exotermia se cuantifica por el aumento en la temperatura máxima medida entre la temperatura de referencia, sin mezcla exotérmica, y la composición que contiene proporciones en masa de 1 a 2% de la mezcla de acuerdo con la invención con respecto al peso total de los granulados secos. La medición se realiza en un matraz Dewar utilizando un termopar sumergido en el núcleo de la composición. La desviación de la temperatura así observada se ilustra en la figura 3.

La composición en masa de las composiciones:

Granulados: 200 g, de los cuales

- 40% 0/4,
- 18% 4/6,
- 42% 6/10.

Agua: 10 g

Mezcla exotérmica de MgO / P_2O_5 con diferentes relaciones molares: 1 a 2% en masa con respecto al peso total de los granulados secos.

Al igual que las mezclas exotérmicas a base de MgO y monofosfato de sodio, las mezclas que contienen magnesia y anhídrido fosfórico permiten generar una significativa exotermia, y ello para cantidades pequeñas.

Ejemplo 4: Utilización de una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención en una fórmula de hormigón bituminoso en frío

Los constituyentes de varias fórmulas de hormigón bituminoso en frío (BBF) que se describen a continuación, se mezclan en un mezclador SRC 50/1 de SR Consulting y el aglomerado bituminoso obtenido de esta manera se compacta para obtener unas piezas cilíndricas de prueba con un diámetro de 160 mm y una altura de aproximadamente 150 mm con un contenido de burbujas de 17%. Después se almacenan las piezas de prueba a 18°C y 55% de humedad relativa durante varias semanas y se mide la norma de su módulo complejo a 15°C y

10 Hz en una prensa hidráulica de marca MTS en función del tiempo de almacenamiento (figura 4).

La mezcla exotérmica de acuerdo con la invención que se usa en este ejemplo es un cemento de fosfo-magnesia obtenido mezclando 60% en masa de magnesita y 40% en masa de monofosfato de sodio.

La emulsión de bitumen que se utiliza es una emulsión catiónica de ruptura lenta que contiene 60% de bitumen de tipo ECL-60 (de acuerdo con la norma NF T65 011), fabricado por Eurovia.

Composiciones

Fórmula F1 de referencia (en partes en masa):

Emulsión de bitumen ECL-60:	9
Agua total:	7
Granulado 0 / 10 Pt. de Pierre:	100

Fórmula F2 de referencia (en partes en masa):

Emulsión de bitumen ECL-60:	9
Agua total:	7
Cemento Portland:	1
0 Granulado 0 / 10 Pt. de Pierre:	100

Fórmula F3 de acuerdo con la invención (en partes en masa):

Emulsión de bitumen ECL-60:	9
Agua total:	7
Cemento de fosfo-magnesia:	1
Granulado 0 / 10 Pt. de Pierre:	100

Resulta ser que una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención añadida a un aglomerado en frío tal como un BBF, permite mejorar sus propiedades mecánicas, en particular en el periodo de curado, permitiendo obtener un módulo más alto después de por lo menos 6 días de curado.

Ejemplo 5: Utilización de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención en una fórmula de aglomerado bituminoso colado en frío

Los constituyentes de varias fórmulas de aglomerado colado en frío (ECF), que se describen a continuación y que se previamente almacenados durante una noche en un recinto climatizado a 5°C, se mezclan a mano en un bol esmaltado y el ECF obtenido de esta manera se esparce en una oblea con un espesor de aproximadamente 1 cm. Se desliza un termopar en la oblea, que pesa aproximadamente 1 kg y se mide la temperatura en función del tiempo (figura 5). La temperatura del ECF de referencia (ECF 1), es decir que no contiene la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención, aumenta en función del tiempo, debido a los intercambios térmicos con el exterior, ya que las obleas se colocan sobre una mesa de laboratorio, en donde la temperatura ambiente es de aproximadamente 20°C. La diferencia entre la curva del ECF de referencia y la del ECF que contiene la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención permite cuantificar la exotermia aportada por la mezcla de acuerdo con la invención al ECF.

La mezcla exotérmica de acuerdo con la invención que se usa en este ejemplo, es una mezcla de cal viva y pentóxido de fósforo (relación en masa 77/23), preparada en pastillas y triturada previamente. Es el último constituyente introducido durante el mezclado de los distintos componentes de la fórmula del ECF, es decir, justo antes de la preparación de la oblea.

Se debe especificar que las fórmulas de ECF generalmente contienen una solución acuosa de agente tensoactivo catiónico a 10-15% en masa, denominado en adelante "retardador de fraguado del ECF". No se debe confundir esta solución con un posible retardador de acuerdo con la invención, como el que se describe en el ejemplo 2. En este ejemplo se trata de una mezcla de ADP 5 proporcionada por Probisa.

La emulsión de bitumen utilizada es una emulsión catiónica de ruptura lenta que contiene 60% de bitumen ECL-2d [de acuerdo con las especificaciones españolas descritas en "Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes" (PG 3) (2ª ed., Madrid: Liteam, 2001), fabricado por Probisa.

Composiciones

Fórmula ECF1 de referencia (en partes en masa):

Granulado Montorio 0/6:	100
-------------------------	-----

Emulsión ECL-2d:	11,7
Agua total:	10,8
Cemento Portland:	0,5
Retardador de fraguado del ECF:	0,45

Fórmula de ECF2 de acuerdo con la invención (en partes en masa):

Granulado Montorio 0/6:	100
Emulsión ECL-2d:	11,7
Agua total:	10,8
Mezcla exotérmica:	2
Retardador de fraguado del ECF:	0,45

Resulta ser que una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención, cuando se añade a una fórmula de aglomerado en frío tales como los ECF, permite generar una exotermia que aumenta en más de 8°C la temperatura del ECF inicialmente a 5°C, con respecto a un ECF que no lo contiene.

Ejemplo 6: Efecto de rigidización del producto de la reacción de la mezcla exotérmica de acuerdo con la invención con el agua

Con el fin de simular el producto de reacción de una de las mezclas exotérmicas de acuerdo con la invención con el agua, se añadió a un bitumen de carretera 70/100 Repsol, 33% en masa de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (fosfato tricálcico proporcionado por Innophos), que se obtendría haciendo reaccionar cal y anhídrido fosfórico con agua de según el ejemplo 5.

A título de comparación, se añadieron las mismas cantidades de varios finos minerales que se usan comúnmente en el trabajo de carretera: finos naturales obtenidos de un granulado calcáreo, un cemento Portland común y un carbonato de calcio.

Las propiedades mecánicas del bitumen modificado de esta manera fueron evaluadas por el incremento de su temperatura de ablandamiento, de acuerdo con la norma NF EN 1427. Los resultados obtenidos están reunidos en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

	Hidroxiapatita	Cemento Portland	Carbonato de calcio	Finos calcáreos
Cambio en la temperatura de ablandamiento (en °C)	12,4	2,9	2,6	4,2

Resulta así que el producto de reacción con el agua de una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención, tiene la capacidad de rigidizar el bitumen de manera mucho más eficaz que los finos que se emplean normalmente en la profesión.

Ejemplo 7: Mejora de la resistencia al agua de un aglomerado bituminoso gracias a la presencia del producto de reacción de una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención con el agua

De la misma forma que en el ejemplo anterior, el producto de reacción con el agua de una de las mezclas exotérmicas de acuerdo con la invención fue incorporado en un aglomerado bituminoso.

La fórmula de este aglomerado corresponde a un aglomerado semi-denso S20 de acuerdo con las especificaciones españolas descritas en el "Pliego de Prescripciones Generales Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes" (PG 3) (2ª ed., Madrid: Liteam, 2001). Contiene los siguientes ingredientes:

Bitumen 40/50 Cepsa-Proas: 4,5 partes por 100 partes de granulado seco (4,5%)
 Arena 0/6: 35%
 Grava fina 6/12: 32%
 Grava 12/20: 33%

A este aglomerado se le añaden 3,5% de finos de adición, que pueden ser carbonato de calcio o una mezcla de carbonato de calcio (1,25%) y de hidroxiapatita (2,25%) idénticos a los material del ejemplo 6 anterior.

Las muestras fueron evaluadas con la ayuda de la prueba de compresión por inmersión de acuerdo con la norma española NLT-162 que mide la resistencia a la compresión simple de una muestra de prueba seca (R) y después de la inmersión en el agua (r). La relación r/R indica la resistencia al agua del material.

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

	Unidades	Aglomerado 1	Aglomerado 2
Finos calcáreos	%	3,5	1,25
Hidroxiapatita	%		2,25
Densidad	g/cm ³	2,49	2,46
R	MPa	4,07	3,85
r	MPa	3,09	3,13
r/R	%	76,0	81,3

5

Resulta que la presencia del producto de la reacción con el agua de una mezcla exotérmica de acuerdo con la invención tiene la capacidad de mejorar la resistencia al agua de un aglomerado bituminoso.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una mezcla exotérmica de por lo menos i) un anhídrido de ácido o una sal de ácido y de por lo menos ii) un anhídrido básico o una sal básica, en un aglomerado bituminoso en frío, tibio o medio tibio a base de aglutinante bituminoso que contiene agua, ventajosamente un aglutinante bituminoso en emulsión o una espuma de bitumen, para aumentar la temperatura del aglomerado bituminoso.
2. Procedimiento de fabricación de un aglomerado bituminoso en frío, tibio o medio tibio para recubrimiento de carretera mediante revestimiento de granulados con un aglutinante bituminoso que contiene agua, ventajosamente un aglutinante bituminoso en emulsión o una espuma de bitumen, caracterizado por que se añade una mezcla exotérmica de por lo menos i) un anhídrido de ácido o una sal de ácido y de por lo menos ii) un anhídrido básico o una sal básica a los granulados y/o a la mezcla de granulados / aglutinante bituminoso que contiene agua, para obtener un aumento en la temperatura del aglomerado, comprendida ventajosamente entre 5 y 20°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la mezcla exotérmica:
 - a) se añade a los granulados y/o finos antes del revestimiento con el aglutinante bituminoso que contiene agua, o
 - b) se añade cuando tiene lugar el revestimiento de los granulados con el aglutinante bituminoso que contiene agua, o
 - c) se añade al aglomerado bituminoso después de su aplicación, ventajosamente después de su esparcido y antes de su compactación o después de su compactación.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado por que un retardador, seleccionado ventajosamente de entre el ácido bórico o el tripolifosfato, se añade al mismo tiempo que la mezcla exotérmica.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que el anhídrido de ácido se selecciona de entre el pentóxido de fósforo, el monofosfato de sodio y sus mezclas.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el anhídrido básico se selecciona de entre la cal, la magnesita y sus mezclas.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que la mezcla exotérmica está constituida por el pentóxido de fósforo y la cal.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que la cantidad de mezcla exotérmica está comprendida entre 0,1 y 10% en peso con respecto al peso total de los granulados secos del aglomerado, ventajosamente entre 0,5 y 6% en peso con respecto al peso total de los granulados secos del aglomerado.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado por que la relación en masa anhídrido de ácido o sal de ácido / anhídrido básico o sal básica está comprendida entre 70/30 y 30/70, ventajosamente entre 55/45 y 45/55.
10. Granulado destinado a un aglomerado bituminoso en frío, tibio o medio tibio a base de aglutinante bituminoso que contiene agua, caracterizado por que contiene una mezcla exotérmica de por lo menos i) un anhídrido de ácido o una sal de ácido y de por lo menos ii) un anhídrido básico o una sal básica.
11. Granulado según la reivindicación 10, caracterizado por que comprende además un retardador, seleccionado ventajosamente de entre el ácido bórico o el tripolifosfato.
12. Utilización de una mezcla exotérmica de por lo menos i) un anhídrido de ácido o una sal de ácido y de por lo menos ii) un anhídrido básico o una sal básica para secar los granulados y/o finos destinados a un recubrimiento de carretera, estando los granulados y/o finos destinados a ser utilizados en un aglomerado bituminoso en frío, tibio o medio tibio a base de aglutinante bituminoso que contiene agua.
13. Aglomerado bituminoso susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que comprende el producto de la reacción entre i) un anhídrido de ácido o una sal de ácido y ii) un anhídrido básico o una sal básica.
14. Aglomerado bituminoso según la reivindicación 13, caracterizado por que comprende de 5 a 12%, preferentemente de 7 a 10% en peso de aglutinante bituminoso con respecto al peso de los granulados.
15. Aglomerado bituminoso según cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado por que el aglutinante

bituminoso se selecciona de entre los bitúmenes de carretera, los bitúmenes puros, los bitúmenes derretidos o fluidificados, los bitúmenes modificados por polímeros, los bitúmenes semi-soplados, los bitúmenes parcialmente modificados por bitumen soplado y/o sus mezclas.

5 16. Utilización del aglomerado según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 para la fabricación de un recubrimiento de carretera.

17. Utilización de una mezcla exotérmica de por lo menos i) un anhídrido de ácido o una sal de ácido y de por lo menos ii) un anhídrido básico o una sal básica en una emulsión de bitumen.

10 18. Utilización según la reivindicación 17, caracterizada por que dicha emulsión de bitumen se utiliza como capa de agarre, revestimiento de superficie, revestimiento de sellado o de curado.

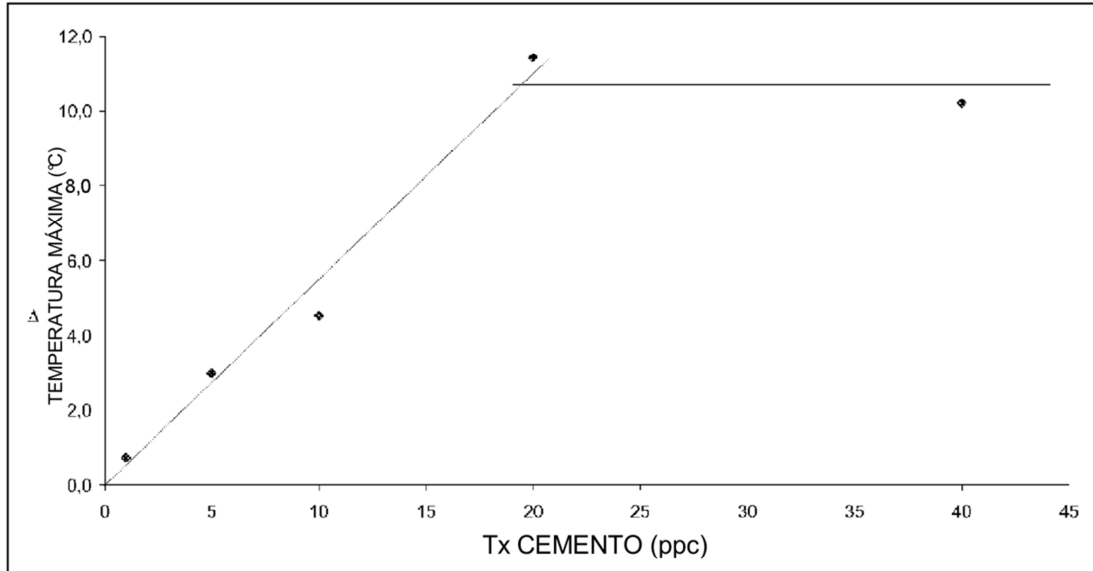


FIG. 1

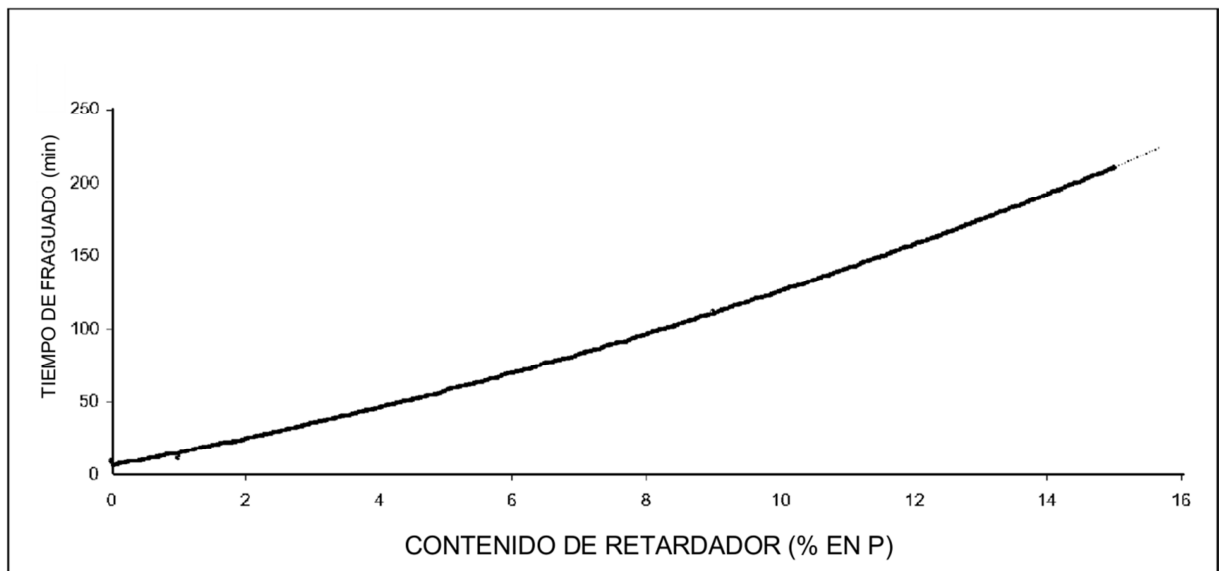


FIG. 2

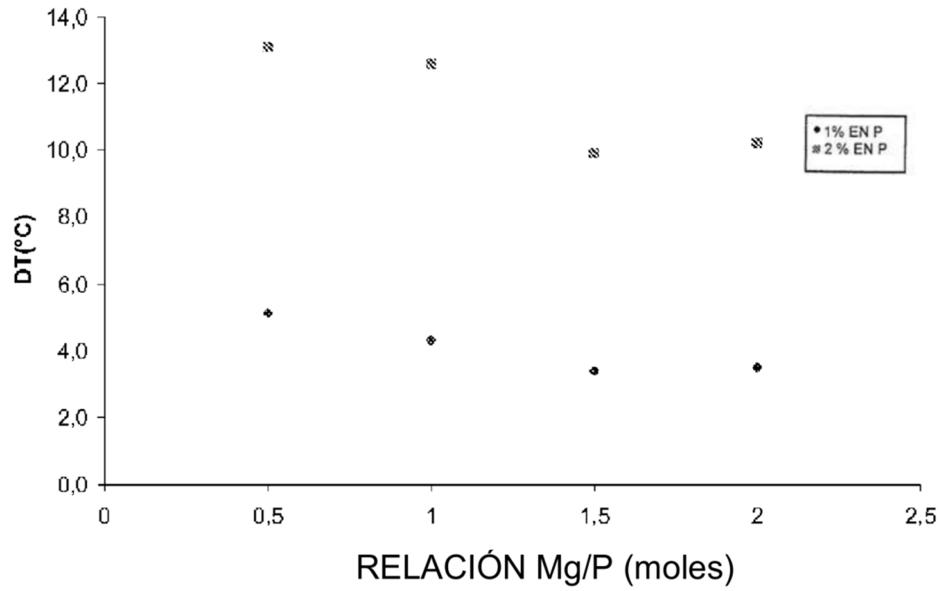


FIG. 3

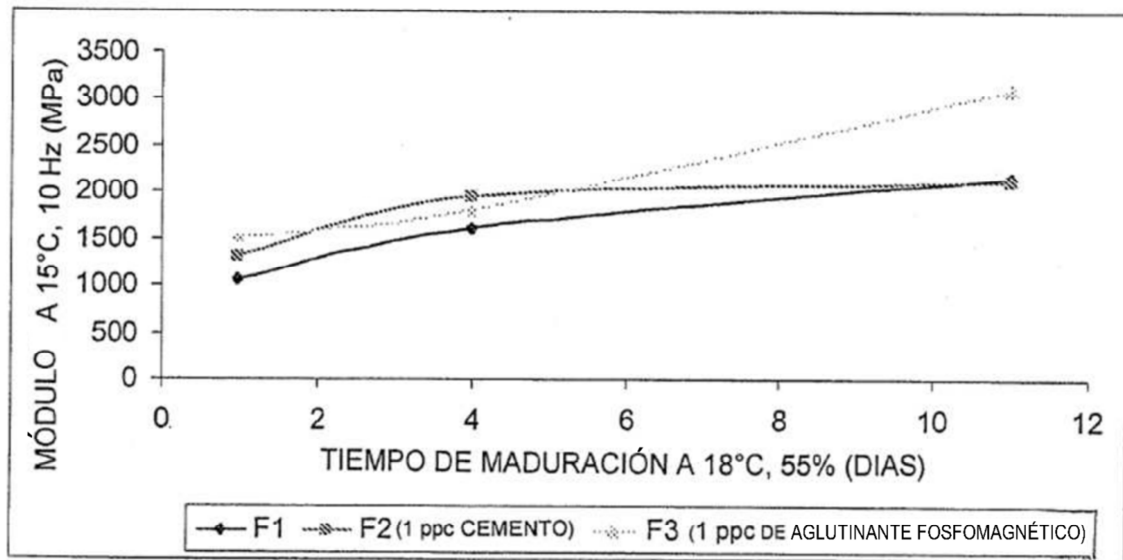
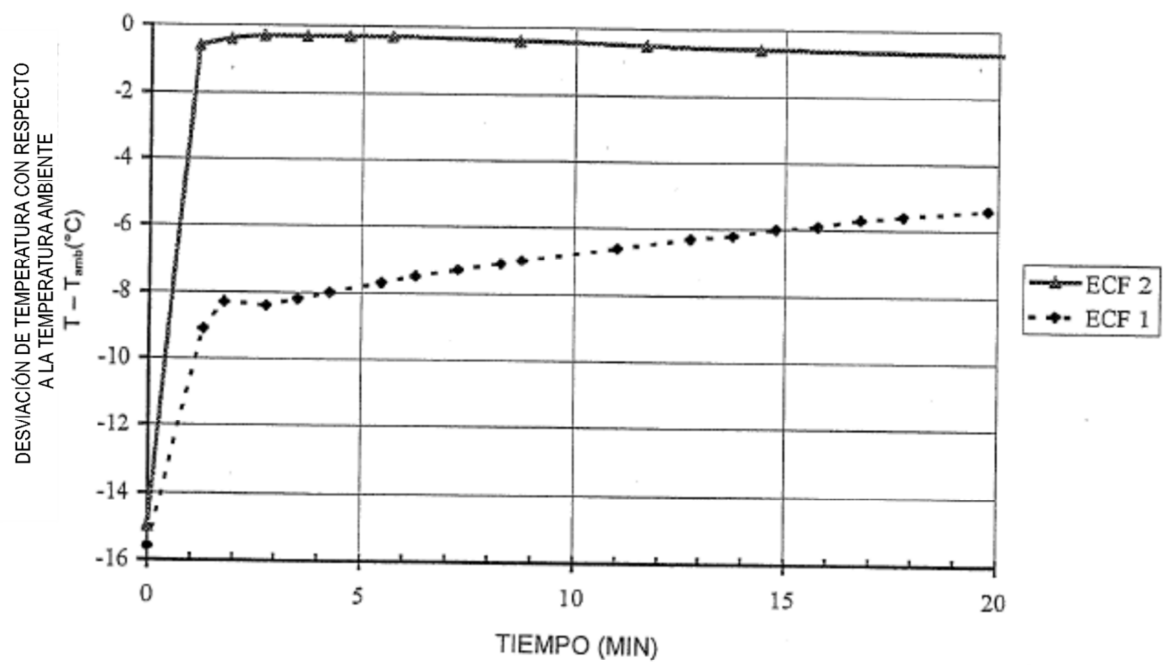


FIG. 4

**FIG. 5**