

Pinturas convencionales en base acuosa: un material no contaminante para señalización horizontal de carreteras.



La cifra anual consumida en Europa del Oeste es

1. Introducción

EN estudios, recientemente elaborados, sobre el mercado de la señalización horizontal en la Europa del Oeste se concluye que la cifra anual consumida de ma-

teriales empleados en el marcaje de pavimentos, asciende a unas 160 000 Tm, de las cuales, aproximadamente un 70%, corresponde a pinturas convencionales en base disolvente.

Esta cifra, indica que anualmente son vertidos, y por lo tanto, evaporados, alrededor de 28 millones de litros de disolventes orgánicos, al-

tamente contaminantes que, una vez iniciado su ciclo de "ataque al ecosistema" se convertirán en un sumando más dentro de los términos que constituyen la suma de factores de ataque ecológico.

De ahí que, cada vez más, dentro de la Comunidad Económica Europea se esté en la actualidad tendien-

Por: D^a Mercedes Olié Palá
Dr. D. Fernando Miranda Coronel
(Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Químicas,
Universidad Complutense de Madrid).
y Dr. D. Emiliano Moreno López
(Presidente del Grupo de Expertos del Centro
Europeo de Normalización (CEN):
"Señalización horizontal").



Para el marcado de pavimentos se emplea una pintura de 180 000 toneladas.

do a limitar tanto la cantidad de disolvente (vehículo volátil) como el empleo de pigmentos contaminantes: óxidos y cromatos de plomo, etc., en las pinturas convencionales. Dicha tendencia que abarca de una forma general a las pinturas, ya ha sido puesta en marcha en los Estados Unidos de Norteamérica para las

pinturas, y, en general, para los materiales de señalización horizontal. La legislación utilizada, es conocida como la ley del V.O.C. (Volatile Organic Content) que fija dicho parámetro en un valor máximo de 250 (gramos de disolvente por litro de pintura).

En general, todas las pinturas convencionales en base disolvente que se emplean en la actualidad (acrílica termoplástica, alcidica-clorocaucho y alcidica modificada) superan dicho valor y por tanto su utilización, de una forma teórica, sólo debería estar permitida en el caso de que su VOC se situase por debajo del máximo autorizado.

Consecuentemente y con el fin de proteger al máximo, tanto el medio ambiente como a las personas que llevan a cabo la operación de la aplicación de la señalización horizontal y población circundante, el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid se planteó, con la colaboración de la firma Rohm and Haas, la realización de un estudio sobre un sistema de señalización horizontal, basado en una pintura en base acuosa, cuyo VOC fuese inferior al máximo tolerado en los Estados Unidos que no sólo redujese la cantidad de disolvente a evaporar por metro cuadrado señalizado, sino que al ser éste en su gran mayoría agua, no produjese contaminación alguna.

2. Planteamiento y objetivos.

El objetivo fundamental de este trabajo se centró en llevar a cabo la selección de un material en base acuosa cuyas propiedades y características fundamentales fuesen, al menos, semejantes a las de los sistemas mayoritariamente empleados en Europa como pinturas convencionales para señalización horizontal (pinturas acrílicas termoplásticas y pinturas alcidicas modificadas).

Así, una vez formulada la pintura en base acuosa, se procedió a comparar ésta con una pintura acrílica termoplástica y con otra pintura alcidica modificada, ambas comerciales, mediante la evaluación de sus tiempos de secado a la rodadura obtenidos en las condiciones medioambientales más adversas.

De esta manera, pudo obtenerse la variación del tiempo de secado a la rodadura de cada material seleccionado, a dos temperaturas de ensayo, con la humedad relativa. En

“**A**nualmente son vertidos, y por tanto, evaporados, alrededor de 28 millones de litros de disolventes orgánicos, altamente contaminantes.”

todas las determinaciones, la velocidad del aire se mantuvo prácticamente nula con el fin de evitar corrientes que favoreciesen el secado, por “arrastré de vapor”, con lo que los tiempos de secado a la rodadura obtenidos son superiores a los que se obtendrían en obra (para un material y espesor de película húmeda semejantes) donde la velocidad del aire es distinta de cero.

3. Descripción de los materiales ensayados.

Para la formulación de la pintura en base acuosa se seleccionó, como resina, una emulsión acrílica al 50% en sólidos que por sus características poseía, a priori, un secado tanto a la rodadura como a eliminación total de disolvente (agua y mezcla de coalescentes) bastante más rápido que las de las emulsiones convencionales hasta ahora empleadas en un intento de utilizar éstas como ligantes para pinturas de señalización horizontal.

Por su parte, tanto la pintura acrílica termoplástica en disolución como la alcidica modificada fueron seleccionadas de entre las más utilizadas en Europa. En la Tabla-1, (ver página siguiente) pueden observarse las características más importantes de las formulaciones empleadas para cada pintura convencional estudiada.

Como puede observarse, la pintura acrílica en emulsión seleccionada posee un contenido en pigmento (dióxido de titanio, TiO_2) bastante más bajo que los otros dos materiales convencionales, aunque su concentración de pigmento en volumen (CPV) se sitúa en torno al 60%, ligeramente superior a la de la pintura alcidica con casi el doble de TiO_2 .

De esta manera, se partía de un material con un coste de formulación comparable al de una pintura convencional de naturaleza alcidica y cuyas propiedades físicas más im-

“Las pinturas acrílicas, a pesar de que los tiempos de secado en la emulsión siempre superen ligeramente a los de la termoplástica en disolución, ambas pinturas presentan un comportamiento similar.”

portantes (color, espesor de película seca a partir de una dosificación estándar, poder cubriente, estabilidad a la radiación UV, etc.) eran semejantes a las de los otros dos materiales ensayados.

Por último en la Tabla-II se han anotado tanto las dosificaciones empleadas de cada pintura convencional como sus espesores.

En esta misma tabla puede observarse que todos los materiales empleados fueron aplicados con el mismo espesor de película húmeda ya que este parámetro es el que condiciona los valores obtenidos en los demás.

4. Equipo y aparatos.

Para poder reproducir las condiciones de secado deseadas, se empleó la “cámara de secado” que aparece en la figura 1. Dicha cámara está equipada con un hidrómetro y con un termómetro, controlándose el valor de la humedad relativa deseado para el ensayo mediante la apertura adecuada tanto de las compuertas superiores como de las laterales.

Una vez estabilizada la temperatura y la humedad relativa en el interior de la cámara, se introducen las probetas, recién aplicadas, las cuales llevarán a cabo su proceso de secado en las condiciones ambientales previamente fijadas y, en todos los casos, sin circulación de aire (velocidad del aire, en el interior de la cámara, nula).

Las pinturas convencionales se aplicaron sobre probetas metálicas para así poder comprobar el espesor de película seca obtenido mediante el empleo de un “medidor magnético” de espesores.

Por su parte, el tiempo de secado a la rodadura se evaluó de acuerdo con la norma ASTM-D711.

PARAMETRO	TIPO DE PINTURA CONVENCIONAL		
	ALC	ACR	ACR-AGUA
TIPO Y PORCENTAJE (% en peso con respecto al total) DE DISOLVENTE	WHITE SPIRIT 25	TOLUENO 34	AGUA 16,7
V.O.C. (gr/litro)	376	469	100,2
Contenido en TiO ₂ (% en peso con respecto al total)	13	16	6,9
Contenido en ligante (% en peso con respecto al total)	17,2	17,7	15,3
*C.P.V. (%)	56,3	49,7	59,6
Coste aproximado (ptas/Kg) (solo materia prima)	118	166	124

*Concentración de pigmento en volumen

ALC: Aléidica modificada

ACR: Acrílica termoplástica

ACR-AGUA: Acrílica en emulsión

Tabla I: Características más relevantes de las formulaciones utilizadas en cada una de las pinturas convencionales utilizadas

5. Resultados experimentales e interpretación.

Entre los factores que deben tenerse en cuenta a la hora de seleccionar un material de señalización horizontal, de acuerdo con la realidad del mercado, pueden citarse como más importantes:

- Precio.
- Vida útil.
- Tiempo de secado a la rodadura.

Aunque dependiendo de cada responsable de conservación la importancia relativa de estos tres paráme-

tros puede variar, es un hecho constatado que el tiempo de secado a la rodadura condiciona la selección de los materiales según las características de obra a ejecutar. Así, en Estados Unidos, dicha propiedad es la más importante a la hora de decidir el tipo de material a emplear.

De esta manera, tal y como se ha mencionado anteriormente en el planteamiento y objetivos, y dado que para poder evaluar la vida útil de los distintos materiales es necesario su aplicación en campo, en esta fase de laboratorio se estudió la va-

PARAMETRO	TIPO DE PINTURA CONVENCIONAL		
	ALC	ACR	ACR-AGUA
DOSIFICACION (g/m ²)	450	420	525
ESPESOR PELICULA HUMEDA (μm)	300	300	300
ESPESOR DE PELICULA SECA (μm)	170	150	180
COSTE APROXIMADO DE GASTO DE MATERIAL (ptas/m ²)	53,1	69,7	65,1

ALC: Aléidica modificada

ACR: Acrílica termoplástica

ACR-AGUA: Acrílica en emulsión

Tabla II: Coste aproximado de gasto de pintura, dosificaciones y espesores aplicados para cada material estudiado



Figura 1. Cámara de secado.

riación del tiempo de secado (a la rodadura) de los distintos materiales ensayados con la humedad relativa a dos temperaturas, previamente seleccionadas.

5.1. Variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa.

a) Para una temperatura ambiente, $T_1 = 20^\circ \text{C}$.

En la figura 2 se representa la variación del tiempo de secado a la rodadura, con la humedad relativa, para las tres pinturas seleccionadas a la temperatura de 20°C .

Como puede observarse, la pintura que presenta mayores tiempos de secado en todo el intervalo de humedades ensayado es la alcidica modificada.

Por su parte las pinturas acrílicas, a pesar de que los tiempos de secado en la emulsión siempre superen ligeramente a los de la termoplástica en disolución, ambas pinturas presentan un comportamiento similar.

El mayor efecto, en valor absoluto, de la humedad relativa a esta temperatura de aplicación se produce sobre la pintura alcidica modificada, siendo comparables los correspondientes a las dos pinturas acrílicas.

b) Para una temperatura ambiente, $T_2 = 10^\circ \text{C}$.

En la figura 3 se representa la variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa, para las tres pinturas seleccionadas, a la temperatura de 10°C .

En este caso, la pintura que pre-

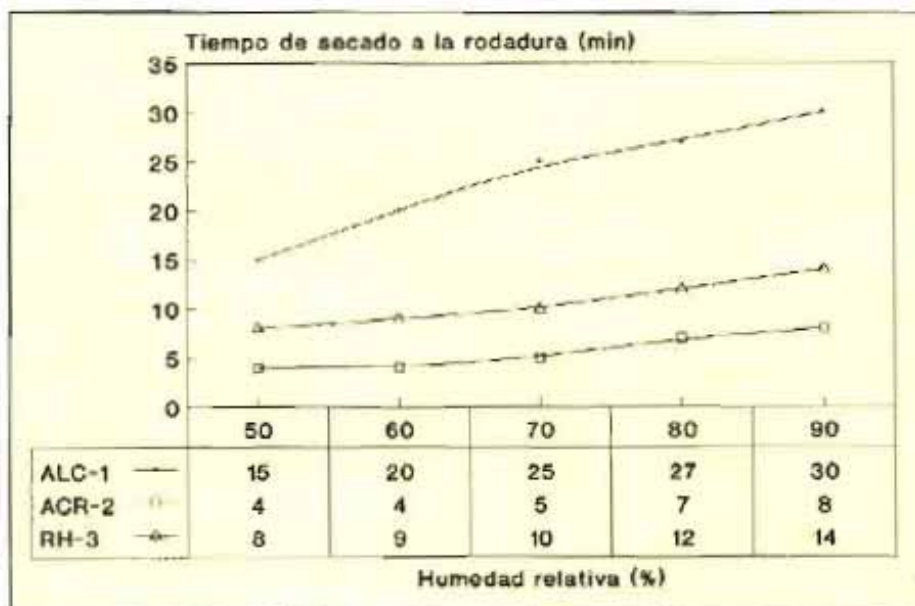


Figura 2

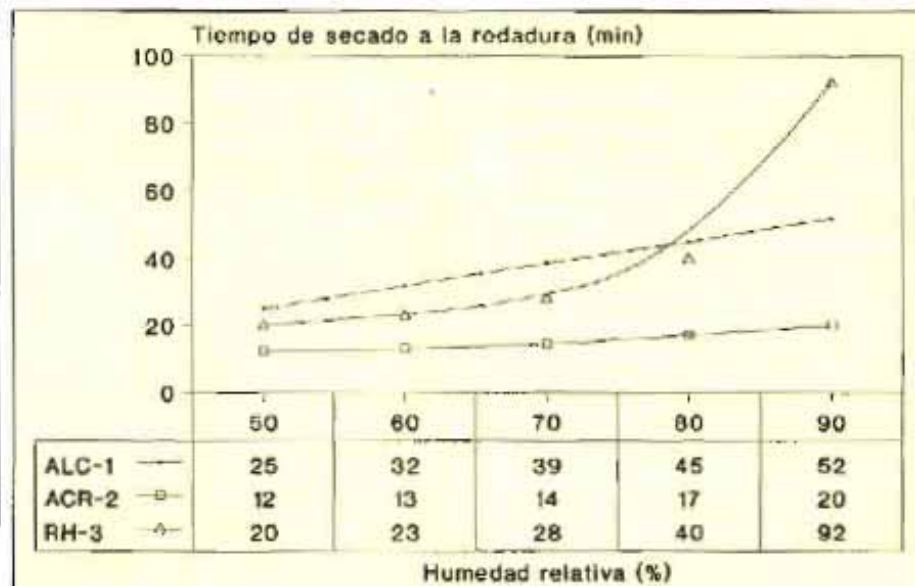


Figura 3

senta menores tiempos de secado vuelve a ser la acrílica termoplástica. Por su parte, la pintura alcidica modificada presenta los mayores tiempos hasta humedades del 80%. Por encima de este valor, la acrílica en emulsión aumenta exponencialmente superando los correspondientes tiempos de secado de la alcidica.

A esta temperatura de aplicación, 10°C , el mayor efecto, en valor absoluto, tiene lugar sobre la pintura acrílica en emulsión a partir del 70% de humedad relativa, mientras que el menor siempre tiene lugar sobre la acrílica termoplástica independientemente del valor de la humedad relativa.

5.2. Variación del tiempo de secado a la rodadura con la temperatura para los distintos valores de humedad relativa ensayados.

De arriba a abajo:

Fig. 2: Variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa, a la temperatura de 20°C .

Fig. 3: Variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa, a la temperatura de 10°C .

a) Para la pintura alcidica.

En la figura-4 (ver página siguiente) se representa la variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa, a las dos temperaturas de ensayo, para la pintura alcidica.

Como puede observarse, el aumento de la temperatura favorece el comportamiento, en lo que a tiempos de secado a la rodadura se refiere, de la pintura alcidica modificada.

Por otro lado, el aumento de la humedad relativa influye haciendo que

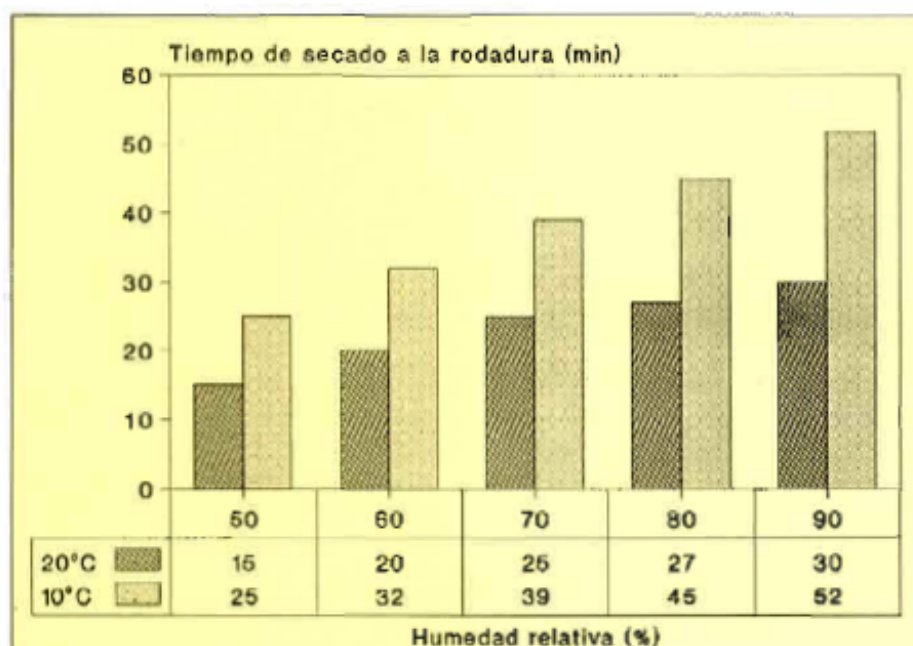


Figura 4: Variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa, de la pintura alcidica para cada temperatura de ensayo considerada.

la variación de los tiempos de secado, al pasar de mayor a menor temperatura, vaya siendo cada vez mayor.

Así, se observa que para el 90% de humedad relativa, el tiempo de secado aumenta en 22 minutos al pasar de 20 a 10°C mientras que para el 50% de humedad relativa este mismo tiempo sólo aumenta en 10 minutos. Ello indica que, en valor absoluto, el efecto de la temperatura es mucho más acusado a medida que aumenta la humedad relativa.

b) Para la pintura acrílica termoplástica.

En la figura-5 se representa la variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa, a las dos temperaturas de ensayo, para la pintura acrílica termoplástica.

Como puede observarse, la disminución de la temperatura hace que se incrementen los valores de los tiempos de secado a la rodadura aproximadamente al doble, para humedades altas por encima del 80% y al triple, para humedades por debajo de este valor. De esta manera, puede concluirse que en el caso de las pinturas acrílicas termoplásticas, el efecto de la humedad en el valor del tiempo de secado a la rodadura disminuye al situarse la humedad relativa por encima del 80%.

c) Para la pintura acrílica en emulsión.

En la figura-6 se representa la variación del tiempo de secado a la ro-

dadura con la humedad relativa, a las dos temperaturas de ensayo, para la pintura acrílica en emulsión.

Este material se comporta de la misma manera que las otras dos pinturas ensayadas experimentando una disminución en el tiempo de secado a la rodadura al aumentar la temperatura. Ello se hace muy notable al 90% de humedad.

Puede observarse que para el 90% de humedad relativa, el tiempo de secado disminuye en 78 minutos al pasar de 10 a 20°C mientras que para el 50% de humedad relativa, este mismo tiempo sólo disminuye en 12 minutos. Ello indica que, en valor absoluto, el efecto de la temperatura es mucho más acusado a medida que aumenta la humedad relativa.

Por último, en la Tabla III se recogen los incrementos de tiempo obtenidos, para material, al variar la humedad relativa y la temperatura.

De acuerdo con las variaciones

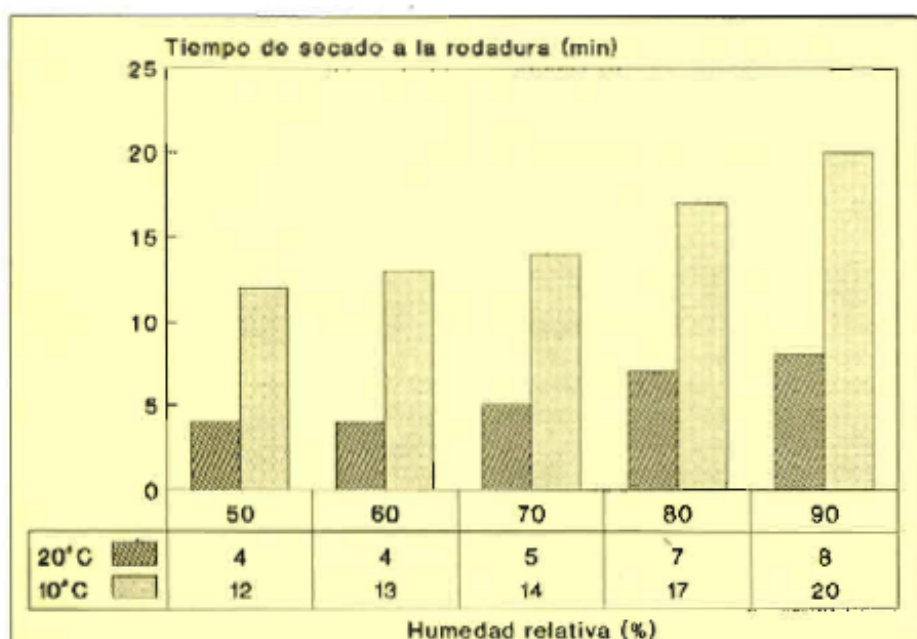


Figura 5: Variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa, de la pintura acrílica termoplástica, para cada temperatura de ensayo considerada.

Tabla III. Incrementos obtenidos en el tiempo de secado a la rodadura al valor las condiciones ambientales.

	ALC	ACR	ACR-H ₂ O
T=20°C;50-90% HR	15 min	4 min	5 min
HR=50%;20-10°C	10 min	8 min	12 min
T=10°C;50-90%HR	27 min	8 min	72 min
HR=90%;20-10°C	22 min	12 min	78 min

T=20°C;50-90% HR: Temperatura elevada y HR variable
 HR=50%;20-10°C: Humedad relativa baja y T variable
 T=10°C;50-90%HR: Temperatura baja y HR variable
 HR=90%;20-10°C: Humedad relativa elevada y T variable

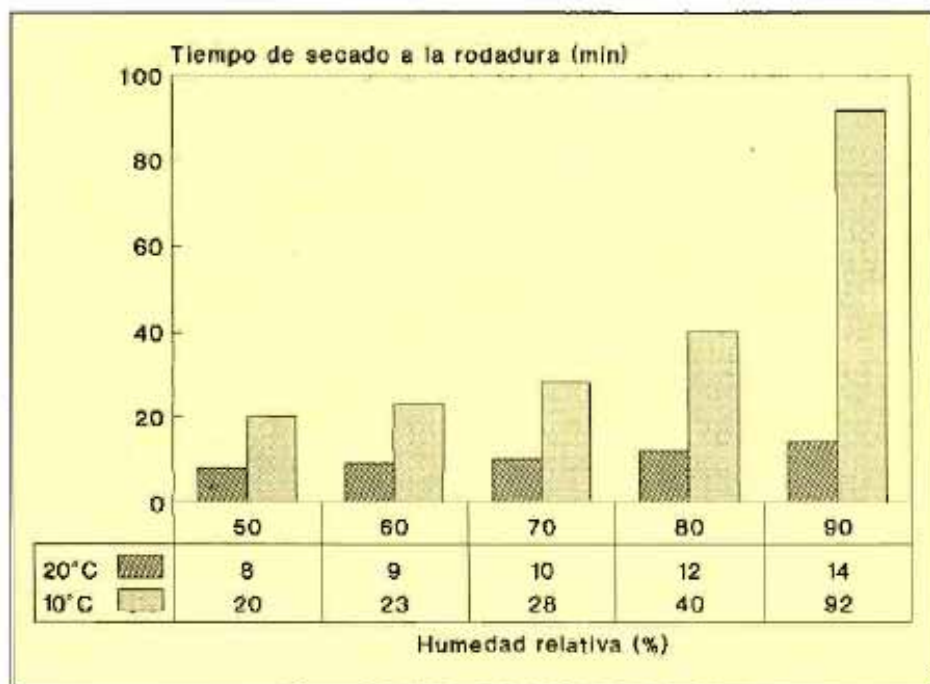


Figura 6: Variación del tiempo de secado a la rodadura con la humedad relativa, de la pintura acrílica en emulsión acuosa, para cada temperatura de ensayo considerada.

encontradas, comparando los efectos producidos por la variación de HR y T se deduce, para cada material:

ALC: Los mayores incrementos se encuentran al variar la humedad, por lo que este tipo de materiales son más sensibles a los cambios de humedad relativa que a las variaciones de temperatura.

ACR y ACR-H₂O: Los mayores incrementos se obtienen, en todos los casos, al variar la temperatura, por lo que estas pinturas son más sensibles a los cambios de temperatura que a los de humedad relativa. En el caso particular de la pintura

acrílica en emulsión, la máxima afluencia en el valor del tiempo de secado a la rodadura se obtiene cuando la temperatura ambiente es baja, independientemente de la humedad relativa, o cuando la humedad relativa es elevada, independientemente de la temperatura.

6. Conclusiones

La pintura acrílica termoplástica es la que presenta menores tiempos de secado para todas las condiciones ambientales ensayadas. La alcidica, por su parte, salvo para condiciones

“Puede concluirse que en el caso de las pinturas acrílicas termoplásticas, el efecto de la humedad en el valor del tiempo de secado a la rodadura disminuye al situarse la humedad relativa por encima del 80%.”

de humedad relativa elevada y temperatura baja, presenta los mayores tiempos de secado. Finalmente, la acrílica en emulsión presenta tiempos intermedios más cercanos a la acrílica termoplástica que a la alcidica, excepto cuando se combinan condiciones de elevada humedad relativa (superior al 80%) con bajas temperaturas ambientales (inferiores a 10°C).

Esta situación se debe a la naturaleza física del proceso de secado de los dos materiales acrílicos frente a la naturaleza física y química del secado de la alcidica. En esta última, además de ser necesaria la evaporación del disolvente, para la formación de la película, se requiere que el O₂ atmosférico actúe sobre los dobles enlaces contenidos en el aceite de modificación. La diferencia de comportamiento entre los dos materiales acrílicos radica en la naturaleza de los disolventes: tolueno y metiletilcetona para la termoplástica, agua para la pintura en la emulsión.

En condiciones favorables de humedad relativa y temperatura ambiente, (considerando la velocidad del aire nula) los materiales estudiados pueden clasificarse, de acuerdo con el valor del tiempo de secado a la rodadura, de más a menos rápidos, en:

ACR-2 < RH-3 << ALC-1

La pintura que mejor se adapta a todas las condiciones ambientales, incluyendo las más desfavorables, es la acrílica termoplástica. No obstante, y a la vista de los resultados obtenidos, la pintura acrílica en emulsión no contaminante podría sustituir a los materiales acrílicos y alcidicos actualmente utilizados en señalización horizontal de carreteras ya que por un lado, sus tiempos de



La pintura acrílica en emulsión no contaminante podría sustituir a los materiales acrílicos y alcidicos actualmente utilizados en señalización horizontal.



En general, la pintura que mejor se adapta a todas las condiciones ambientales, incluyendo las más desfavorables, es la acrílica termoplástica.

secado a la rodadura se encuentran dentro de límites aceptables incluso, inferiores a los de los materiales alifáticos y por otro, desde el punto de vista de los costes de fórmula, la pintura acrílica en emulsión se sitúa en el mismo orden que los otros materiales ensayados.

7. Bibliografía

- Dahms, G. and Hafner, O. "Emulsification of Paint-Binder resins to create water-based formulations". Paint and Resin, pp 13-15. Agosto (1988).
- Eckersley, S.T. y Rudin, A. "Mechanism of film formation from polymer latexes". Journal of Coatings Technology. Vol. 62, nº 780. Enero (1990).
- Flick, E.W. "Industrial Water-based Paint Formulations". Noyes Publications. USA (1988).
- Ginesta, II. "Las pinturas industriales al agua. Estado actual y perspectivas futuras". Ingeniería Química, pp 47-56. Noviembre (1986).
- Harris, R.R. "Modern water based industrial coatings". Journal of Coatings Technology, pp 35-37. Enero (1989).
- Juffermans, J.P.H. "The chemistry and physics of low emission coatings". Progress in Organic Coating. Vol. 17, pp. 15-39 (1989).
- Marlowe, I. "European legislation concerning VOC emissions in the manufacturing industry". Pigment and Resin Technology, pp 8-9. Septiembre (1991).
- Moreno, E. "Influencia del sustrato en las propiedades ópticas de las marcas viales". Tesis Doctoral. Facultad de Químicas. Universidad Complutense de Madrid (1991).
- Oliet, M. "Influencia de los factores ambientales sobre el proceso de secado de pinturas empleadas en señalización horizontal de carreteras". Tesina de Licenciatura. Facultad de Químicas. Universidad Complutense de Madrid. (1991).
- Parker, D. "Tecnología de los recubrimientos de superficie". Enciclopedia de la Química Industrial. 1ª Edición, Tomo 7. Editorial Urmo. Bilbao (1970).
- Parvani, R. and Shukla, M.C. "Water soluble clear coating compositions and their film properties". Pigment and Resin Technology, pp. 4-7. Septiembre (1991).
- Sauret, G. "Nuevas tendencias en resinas para fabricación de pinturas en el contexto de la legislación medioambiental europea". XI Simposio Técnico ASEFAP.
- Swaraj, P. "Surface Coatings". 2ª Edición. Editorial John Wiley. New Delhi (1985).
- Tey, J. "Las pinturas al agua. Influencia de las resinas acrílicas en su fabricación". Química e Industria, Vol. 28, nº 4, pp. 95-96. Abril (1982).
- Turner, G.P.A. "Introduction to paint chemistry and principles of paint technology". 3ª Edición. Editorial Chapman and Hall. London (1988).
- Wiley, P. "Pigment Handbook". 1ª Edición, Vol. I. Editorial Paton. New York (1973).