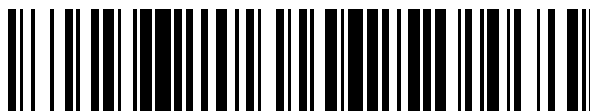


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 494**

51 Int. Cl.:

G01N 21/359 (2014.01)

G01N 21/3563 (2014.01)

G01N 21/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2016** **E 16166988 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 3238934**

54 Título: **Procedimiento para la determinación del grado de curado de al menos una capa de resina que contiene formaldehído, puede curarse por calor y está dispuesta sobre una placa de materia derivada de la madera**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2018

73 Titular/es:
SWISS KRONO TEC AG (100.0%)
Museggstrasse 14
6004 Luzern, CH

72 Inventor/es:
BRAUN, ROGER;
DENK, ANDRE y
KALWA, NORBERT, DR.

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 673 494 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

Procedimiento para la determinación del grado de curado de al menos una capa de resina que contiene formaldehído, puede curarse por calor y está dispuesta sobre una placa de materia derivada de la madera

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la determinación del grado de curado de al menos una capa de resina que contiene formaldehído que puede curarse por calor dispuesta sobre una placa de materia derivada de la madera según la reivindicación 1 y al uso de un detector de NIR para la realización del procedimiento según la reivindicación 13.

10 **Descripción**

Las placas de materia derivada de la madera como materiales de soporte se usan en los más diversos sectores y están ampliamente extendidas. Así se conocen placas de materia derivada de la madera entre otras cosas a partir del uso como paneles para suelo, por ejemplo en forma de suelos laminados. Las placas de materia de este tipo se fabrican habitualmente a partir de fibras de madera, virutas de madera o hebras. Para el uso de placas de materia de este tipo por ejemplo como suelos laminados o paneles de pared es ventajoso y necesario un ennoblecimiento posterior de las placas de materia derivada de la madera. En el caso de suelos laminados, por ejemplo las placas HDF fabricadas a partir de fibras de madera se dotan de múltiples decoraciones.

20 Para ello pueden aplicarse mediante prensado papeles decorativos impregnados con resina sobre la superficie de la placa de materia o pueden aplicarse mediante adhesión materias estratificadas, que se prensan en primer lugar a partir de varios papeles impregnados con resina para dar un laminado, sobre una materia derivada de la madera. También pueden aplicarse decoraciones en la impresión directa sobre la placa de materia derivada de la madera, que se sellan a continuación con una resina o laca.

25 La resina que se usa para estas superficies decorativas es habitualmente una resina de melamina. Ésta se prepara en una reacción de condensación a partir de melamina y formaldehído.

Se sabe que la determinación del curado de una resina de melamina, que se ha curado en un proceso de prensado, es un instrumento importante para la determinación de la calidad de superficie. Un curado demasiado fuerte conduce a una fragilización, que en etapas de mecanizado posteriores (serrado, perforación, fresado etc.) puede conducir a grietas. Un curado demasiado bajo puede conducir a malas propiedades de superficie en cuanto a la resistencia frente a productos químicos y/o desgaste. Esto se aplica más cuando es mayor la probabilidad de que la superficie se vea expuesta a una carga específica con más frecuencia. Como ejemplos se mencionan en este caso solo una superficie de trabajo en un laboratorio, que está en contacto con más frecuencia con productos químicos agresivos o una superficie de suelo que se carga mucho mecánicamente mediante el tránsito.

35 La determinación del curado de una capa de resina se realizó anteriormente de manera preferente con ayuda de los denominados colorantes Kition. A este respecto se llevó a ebullición la muestra durante un tiempo definido en una solución acidificada del colorante en agua. El grado de la descoloración proporcionaba una indicación sobre el curado (poca coloración = curado fuerte, fuerte coloración = curado bajo). Sin embargo debía cortarse en cada caso una muestra del patrón que va a analizarse y debía llevarse a ebullición.

40 Más tarde se recurrió a determinar el curado por medio del denominado ensayo con ácidos. A este respecto se solicita la superficie durante un espacio de tiempo definido con un ácido mineral diluido (ácido clorhídrico 4 molar). A continuación se evalúa la modificación del grado de brillo y/o del color. A este respecto el curado es más fuerte cuanto menos pueda observarse la pérdida del grado de brillo/color. Sin embargo necesita tiempo también esta prueba, lo que conduce a que se fabriquen productos que incumplen las normas de calidad hasta que no se conozca el resultado de la prueba. También en este caso debe cortarse en primer lugar una muestra de una placa más grande (formato: hasta 2800 x 2070 mm). La placa de la que se ha cortado la muestra, debe alimentarse debido al recorte a la segunda selección o bien a la mercancía defectuosa. Además es totalmente problemática la manipulación con un ácido mineral semiconcentrado. Además se muestran también ciertas dependencias del resultado del color del papel decorativo usado o de la fragilización de la superficie de resina de melamina. Esto dificulta la evaluación en particular en caso de decoraciones muy claras y realizaciones de superficie mates. La prueba representa sin embargo únicamente solo una prueba puntual. Una afirmación fiable sobre el curado de toda la carga de producción no puede realizarse. También la optimización de los tiempos de prensado puede realizarse solo muy lentamente, dado que la prueba de los patrones de la producción incluyendo la extracción de las muestras necesita casi una hora. Esto conduce a que hasta conocer un resultado posiblemente se haya producido de manera acabada ya la carga de producción.

60 La publicación de T. Scherzer y R. Mehnert, "Process Control of UV and EB Curing of Acrylates by in-line NIR Reflection Spectroscopy", RadTech UV & EB Technical Conference Proceedings, 2004, describe un procedimiento que se basa en mediciones de reflexión espectroscópica en la zona espectral de infrarrojo cercano para la determinación del grado de curado de capas de acrilato sobre distintos materiales de soporte, entre otros placas de materia derivada de la madera. A este respecto se relaciona la integral sobre el pico de acrilato a 1620 nm de la capa curada con respecto a la correspondiente integral de una capa no curada.

65 Los procedimientos convencionales para la determinación del grado de curado de una resina aplicada sobre una placa de materia presentan por consiguiente una serie de inconvenientes: pérdida de tiempo, riesgos para la salud por ácido, resultados no seguros y repetibles en cada caso, una prueba invasiva que destruye la placa de materia

derivada de la madera, altos costes y de baja a ninguna flexibilidad.

Por tanto, la invención se basa en el objetivo técnico de desarrollar un procedimiento, que permita conclusiones rápidas y repetibles sobre el curado de una capa de polímero aplicada sobre una placa de materia, tal como una capa de resina de melamina. El procedimiento debía funcionar a este respecto a ser posible sin destrucción y debía prescindir del uso de productos químicos tóxicos. Tampoco debían alterar la medición efectos que se producen mediante la estructura de superficie o mediante una fragilización.

El objetivo planteado se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

Según esto se facilita un procedimiento para la determinación del grado de curado de al menos una capa de polímero dispuesta sobre una placa de soporte. El presente procedimiento comprende a este respecto las siguientes etapas:

- registrar al menos un espectro de NIR de la capa de polímero dispuesta sobre la al menos una placa de soporte tras el curado de la capa de polímero con la placa de soporte usando al menos un detector de NIR en un intervalo de longitud de onda entre 500 nm y 2500 nm, preferentemente entre 700 nm y 2000 nm, en particular preferentemente entre 900 nm y 1700 nm;
- determinar el grado de curado de la al menos una capa de polímero mediante comparación del espectro de NIR determinado para la al menos una capa de polímero con al menos un espectro de NIR determinado para al menos una muestra de referencia de la al menos una capa de polímero con grado de curado conocido por medio de un análisis de datos multivariante (MDA),
- en el que se determinó el al menos un espectro de NIR determinado para la al menos una muestra de referencia con grado de curado conocido de la al menos una capa de polímero tras el curado de la capa de polímero con la placa de soporte usando el mismo detector de NIR en un intervalo de longitud de onda entre 500 nm y 2500 nm, preferentemente entre 700 nm y 2000 nm, en particular preferentemente entre 900 nm y 1700 nm previamente, es decir antes del registro del espectro de NIR de la muestra o bien capa de polímero que va a medirse. De acuerdo con la invención se trata en el caso de la placa de soporte de una placa de materia derivada de la madera y en el caso de la capa de polímero de una capa de resina que contiene formaldehído que puede curarse por calor, realizándose la determinación del grado de curado tras el prensado de la capa de resina que contiene formaldehído con la placa de materia derivada de la madera y realizándose el análisis de datos multivariante a través de toda la zona espectral registrada del espectro de NIR.

El presente procedimiento permite según esto la determinación del grado de curado de una capa de polímero dispuesta sobre una placa de soporte por ejemplo en forma de una resina, representando el grado de curado en particular una función del grado de condensación o bien grado de polimerización o bien grado de reticulación del polímero usado. Además permite el presente procedimiento también una medición continua, de modo que puede reaccionarse a tiempo ante modificaciones en los productos previos (por ejemplo la temperatura de la placa, nueva carga, impregnados etc.) o en las condiciones de producción (por ejemplo temperatura, aceite térmico de la prensa, tiempos de prensado etc.).

El presente procedimiento de la determinación del grado de curado de una capa de polímero dispuesta sobre una placa de soporte con ayuda de la espectroscopía NIR ofrece una alternativa a las pruebas del grado de curado que requieren tiempo costosas anteriormente descritas. Así se realiza la determinación del grado de curado usando un aparato de medición de NIR en menos de un minuto, lo que permite un alto flujo de muestras. Además, la medición está libre de destrucción. Los resultados de la medición se almacenan de manera automática en forma electrónica y se encuentran a disposición para una posible reutilización. Además pueden comprobarse muestras de varias instalaciones en tiempo breve para determinar el grado de curado.

Un aspecto esencial es que el grado de curado de la capa de polímero prevista sobre la placa de soporte se determina tras el curado de la capa de polímero, es decir en particular tras el prensado de la al menos una capa de polímero con la placa de soporte.

Usando un detector de NIR se genera con ayuda de la radiación NIR un espectro de NIR de la capa de polímero aplicada o bien prevista sobre la placa de soporte, que presenta para la capa de polímero picos específicos. La radiación NIR se conduce durante la medición sobre la muestra que va a analizarse, donde ésta interacciona con las partes constituyentes de la capa de polímero de la muestra y se refleja o se dispersa. Un detector de NIR capta la radiación NIR reflejada y genera un espectro de NIR, que contiene la información química de la muestra. Durante esta medición se realizan en un segundo docenas de mediciones de NIR, de modo que también se garantiza una seguridad estadística de los valores.

El presente procedimiento para la determinación del grado de curado de una capa de polímero sobre una placa de soporte usando un detector de NIR aprovecha la circunstancia de que la radiación NIR no penetra toda la placa de materia, es decir no penetra la capa de polímero y placa de soporte, sino que se refleja en la superficie de la placa de materia. La radiación NIR penetra según esto en el presente procedimiento única y exclusivamente por la capa de polímero, por ejemplo capa de resina y se refleja por la superficie de la placa de materia derivada de la madera.

La radiación NIR reflejada se capta por el detector de NIR y el espectro de NIR determinado se usa para la determinación del grado de curado.

El espectro de NIR de una muestra revestida por ejemplo con resina de melamina-formaldehído presenta una clara banda de absorción ancha con un máximo de absorción en aprox. 1490 nm. Esta banda corresponde a la primera oscilación armónica de grupos N-H. En aprox. 1445 nm puede distinguirse una primera oscilación armónica del enlace O-H del agua. La banda de absorción en 1590 nm corresponde a la 1ª oscilación armónica de los grupos O-H de celulosa de la fibra de madera. Debido al solapamiento de las tres bandas de absorción mencionadas aparece la banda de agua como hombro izquierdo y la banda de celulosa como hombro derecho de la banda ancha. Además se reconoce una banda de absorción en 1210 nm. Esta banda corresponde a las 2ª oscilaciones armónicas de los enlaces C-H.

Una comparación y la interpretación de los espectros NIR se realiza de acuerdo con la invención por medio de toda la zona espectral registrada. Esto se realiza con el análisis de datos multivariante MDA. En caso de métodos de análisis multivariantes se someten a estudio normalmente varias variables estadísticas al mismo tiempo. Para ello se reduce el número de variables contenido en un conjunto de datos, sin reducir al mismo tiempo la información contenida en esto.

En el presente caso se realiza el análisis de datos multivariante a través del procedimiento de la regresión de mínimos cuadrados parciales, *partial least squares* (PLS), de manera que puede crearse un modelo de calibración adecuado. La evaluación de los datos obtenidos se realiza preferentemente con un software de análisis adecuado, tal como por ejemplo con el software de análisis SIMCA-P de la empresa Umetrics AB o The Unscrambler de la empresa CAMO.

En una primera variante de realización del presente procedimiento se determina el grado de curado de la al menos una capa de polímero tras el curado o prensado de la capa de polímero con la placa de soporte dentro de una línea de producción de la placa de materia (medición en línea). En esta variante en línea se determina según esto el grado de curado en el proceso de producción en funcionamiento. Esto permite un control y una intervención directos en el proceso de producción.

En el caso de la medición de NIR en línea en la línea de producción se usa preferentemente un aparato de medición de NIR móvil (tal como por ejemplo el aparato DA 7400 de la empresa Perten). En la medición en línea puede colocarse la cabeza de medición, que registra los espectros, a este respecto en un sitio cualquiera en la línea de producción. Ésta proporciona por placa/laminado etc. varios valores de medición. Mediante un atravesamiento de la cabeza de medición por una anchura de placa pueden detectarse también en este caso diferencias. Con esto puede generarse durante una producción una pluralidad de valores medición distintos que en el caso del "ensayo con ácidos" convencional descrito anteriormente. También se detectan rápidamente modificaciones en el curado mediante modificaciones de temperatura en la prensa, mediante modificaciones en los impregnados etc. y pueden interceptarse mediante adaptación de los parámetros de procedimiento etc. Mediante la posibilidad de hacer atravesar la cabeza de medición sobre las placas que van a analizarse, pueden analizarse mejor y más rápidamente también problemas de producción. Cuando por ejemplo en una prensa es distinto en distintas zonas el calentamiento de las placas de calentamiento, esto puede conducir a distintos curados. Esto puede detectarse ahora rápidamente. Con ayuda del ensayo con ácidos esto es posible solo difícilmente o no es posible en absoluto.

En una segunda variante de realización del presente procedimiento se determina el grado de curado de la al menos una capa de polímero tras el curado o prensado de la capa de polímero con la placa de soporte fuera de una línea de producción de la placa de materia (medición fuera de línea). En esta variante se extrae o bien se descarga según esto una placa de materia recién prensada y curada de la línea de producción y se mide fuera de línea por ejemplo en un laboratorio separado en el contexto de un control de calidad rutinario.

En el caso de la medición de NIR fuera de línea fuera de la línea de producción pueden usarse tanto aparatos de medición de NIR móviles como estacionarios (tal como por ejemplo el aparato DA 7250 de la empresa Perten). El uso de aparatos de medición de NIR móviles permite además una comprobación del curado en el estado incorporado de la placa de materia derivada de la madera (por ejemplo tablero de trabajo, suelo etc.). Esto ahorra tiempo y costes y evita la destrucción de productos libres de defectos. Las alternativas consisten actualmente en el desmontaje de una pieza de construcción o elemento de suelo con posterior estudio destructor en el laboratorio.

En otra tercera variante de realización del presente procedimiento se determina el grado de curado de la al menos una capa de polímero tras el curado o prensado de la capa de polímero con la placa de soporte dentro y fuera de una línea de producción de la placa de materia (combinación de medición en línea y fuera de línea). En esta tercera variante de procedimiento se realiza por consiguiente una combinación de en línea (dentro de la línea de producción) y fuera de línea (fuera de la línea de producción por ejemplo como medición de laboratorio). Es ventajoso a este respecto que las intervenciones de control permanentemente posibles con la medición en línea dentro del proceso de producción en funcionamiento, con la medición de laboratorio conectada posteriormente experimentan un tipo de contracomprobación/verificación. Esto es relevantemente importante en particular en procesos complejos.

En una forma de realización preferente del presente procedimiento comprende la muestra de referencia con grado de curado conocido de la capa de polímero una capa de polímero aplicada sobre una placa de soporte (o bien una

capa de polímero prensada con la placa de soporte), siendo la placa de soporte y la capa de polímero de la muestra de referencia del mismo tipo que la muestra que va a medirse de placa de soporte y capa de polímero; es decir la composición de la muestra que va a medirse y de la muestra de referencia son del mismo tipo.

- 5 En otra forma de realización del presente procedimiento se realiza la determinación del grado de curado de la al menos una capa de polímero de la al menos una muestra de referencia tras el curado o prensado de la capa de polímero con la placa de soporte por medio de al menos una muestra individual extraída de la muestra de referencia curada. A este respecto es preferentemente cuando el grado de curado de la capa de polímero de la muestra de referencia se determina por medio de al menos una, preferentemente al menos dos, tres, cuatro o varias muestras
10 individuales extraídas de las muestras de referencia de acuerdo con el ensayo con ácidos con ácido clorhídrico 4 M.

La calibración se realiza mediante registro de un espectro de NIR de una muestra de referencia curada, que se somete a prueba a continuación para la determinación del curado por medio del ensayo con ácidos. Para ello se facilitan distintas muestras de referencia con capas de polímero curadas de manera distinta, pudiéndose variar el
15 grado de curado mediante distintos tiempos de prensado y temperaturas de prensado.

En el caso de la calibración para una medición en línea se realiza el registro de los espectros de NIR pocos segundos tras el proceso de prensado directamente en la línea de producción. A continuación se somete a prueba la placa en los sitios donde se registraron los espectros de NIR por medio de un ensayo de curado convencional, tal
20 como el ensayo con ácidos, para la determinación del curado. De los resultados del ensayo con ácido para una placa se forma un valor medio y se asigna al espectro de esta placa.

En el caso de la calibración para una medición fuera de línea se extraen de una placa prensada varias muestras para la comprobación del curado. De las muestras se reconocen espectros con el aparato de NIR. Tras el registro de
25 los espectros de NIR se someten a prueba las muestras para la determinación del curado por medio de ácido.

De esta manera se registran varios espectros de referencia de placas curadas de distinta manera con por ejemplo distintas decoraciones de color (para la calibración de la medición en línea y/o fuera de línea).

- 30 A partir de los valores determinados en cada caso del grado de curado se forma un valor medio, que se asigna al respectivo espectro de NIR. De esta manera se registran varios espectros de referencia de placas revestidas con distintas decoraciones de color y distintos grados de curado. A partir de los espectros de referencia se crea un modelo de calibración, que puede usarse para la determinación del grado de curado de una muestra desconocida. En el caso de la medición de NIR (en línea o fuera de línea) se predice entonces directamente el resultado del
35 ensayo con ácidos o bien la calidad del curado.

En caso de decoraciones de color muy distintas también es concebible formar en cada caso agrupaciones de decoraciones, que presentan una distribución de color similar. La creación del modelo de calibración se realiza por medio de análisis de datos multivariante (MDA), realizándose una comparación y la interpretación de los espectros
40 de NIR de manera oportuna a través de toda la zona espectral registrada. En el caso de métodos de análisis multivariantes se somete a estudio al mismo tiempo normalmente varias variables estadísticas. Para ello se reduce el número variables contenido en un conjunto de datos, sin reducir al mismo tiempo la información contenida en esto.

- 45 En el presente caso se realiza el análisis de datos multivariante a través del procedimiento de la regresión de mínimos cuadrados parciales, *partial least squares* (PLS), de manera que puede crearse un modelo de calibración adecuado. La evaluación de los datos obtenidos se realiza preferentemente con un software de análisis adecuado, tal como por ejemplo con el software de análisis SIMCA-P de la empresa Umetrix AB o The Unscrambler de la empresa CAMO. Este programa permite minimizar, entre otras cosas mediante técnicas especiales de
50 pretratamiento de los datos espectrales, distintos factores de alteración en la medición tales como la naturaleza de superficie de las muestras, cargas inactivas con infrarrojo en el revestimiento o distintos colores de las muestras y otros.

En una forma de realización del presente procedimiento, la al menos una capa de polímero se selecciona del grupo que contiene al menos una capa de resina que puede curarse por calor.

- 55 La capa de polímero que va a medirse puede estar dispuesta directamente sobre la superficie de una placa de soporte no tratada o una placa de soporte tratada mecánicamente (por ejemplo por medio de pulido). Sin embargo es posible que la capa de polímero que va a medirse esté prevista sobre una capa pigmentada (por ejemplo capa de imprimación), capa de fondo (masilla UV o ESH) o capa de decoración (impresión directa o capa de papel decorativo). De acuerdo con la invención se usa una capa de resina que contiene formaldehído que puede curarse por calor como capa de polímero. Ésta puede estar constituida en particular por una resina de melamina-formaldehído, una resina de melamina-urea-formaldehído o una resina de urea-formaldehído.
60 La al menos una capa de resina que puede curarse por calor puede encontrarse además como overlay líquido o como impregnado de una capa de papel.

En el caso de un overlay líquido se aplica la resina líquida, que puede curarse por calor en una o varias capas sobre la placa de soporte y a continuación se cura. De manera correspondiente, la al menos una capa de resina que puede curarse por calor usada como overlay puede comprender al menos dos capas, preferentemente al menos tres capas
65

aplicadas sucesivamente. A este respecto es la cantidad de aplicación de las capas igual o distinta y puede ascender en cada caso a entre 1 y 50 g/m², preferentemente entre 2 y 30 g/m², en particular entre 5 y 15 g/m².

La capa de resina que puede curarse por calor usada como overlay puede contener además partículas resistentes a la abrasión, fibras naturales y/o sintéticas y también otros aditivos. Como partículas resistentes a la abrasión pueden usarse óxidos de aluminio (por ejemplo corindón), carburos de boro, dióxidos de silicio (por ejemplo esferas de vidrio), carburos de silicio. Como fibras naturales o sintéticas es concebible el uso de fibras de madera, fibras de celulosa, fibras de celulosa parcialmente blanqueadas, fibras de lana, fibras de cáñamo y fibras poliméricas orgánicas o inorgánicas. Como otros aditivos pueden añadirse agentes ignífugos y/o sustancias luminiscentes.

10 Un procedimiento para la aplicación de un overlay líquido con aditivos en varias capas se ha descrito entre otros en el documento EP 233 86 93 A1. En el ejemplo descrito en éste se realiza en primer lugar, tras la limpieza de la superficie de una placa de materia derivada de la madera, la aplicación de una primera capa de resina superior que contiene partículas resistentes a la abrasión (por ejemplo partículas de corindón) sobre una placa de materia derivada de la madera como placa de soporte, un secado de esta primera capa de resina, por ejemplo hasta obtener una humedad residual del 3-6 % en peso, aplicación posterior de una segunda capa de resina que contiene fibras de celulosa sobre la placa de materia derivada de la madera, secado repetido o bien secado inicial de la segunda capa de resina, por ejemplo hasta obtener una humedad residual del 3-6 % en peso, aplicación de una al menos tercera capa de resina que contiene partículas de vidrio sobre la placa de materia derivada de la madera con posterior secado inicial de la tercera capa de resina, por ejemplo igualmente hasta obtener una humedad residual del 3-6 % en peso y un prensado final de la estructura de capas con influencia de presión y temperatura.

15 En el caso de una capa de papel impregnada con la resina que puede curarse con calor puede ser ésta una capa de papel overlay, capa de papel decorativo o también un papel de contracción.

20 La al menos una capa de polímero que va a medirse por medio del presente procedimiento puede presentar un espesor entre 10 y 150 µm, preferentemente entre 20 y 100 µm, en particular preferentemente entre 30 y 80 µm. De acuerdo con la invención se usa como placa de soporte una placa de materia derivada de la madera, en particular una placa de fibras de densidad media (MDF), de fibras de densidad alta (HDF), de virutas gruesas (OSB) o de madera contrachapada, o una placa de madera-plástico, en particular una placa de material compuestos de madera y plástico, *wood plastic composite* (WPC). Tal como ya se ha mencionado anteriormente, pueden estar dispuestas entre la placa de soporte y la al menos una capa de polímero al menos una capa de imprimación y/o al menos una capa decorativa. La capa de imprimación usada a este respecto preferentemente comprende una composición de caseína como aglutinante y pigmentos inorgánicos, en particular pigmentos de color inorgánicos. Como pigmentos de color pueden usarse en la capa de imprimación pigmentos blancos tales como dióxido de titanio o sin embargo también otros pigmentos de color, tal como carbonato de calcio, sulfato de bario o carbonato de bario. La imprimación puede contener además de los pigmentos de color y de la caseína aún agua como disolvente. Se prefiere igualmente cuando la capa base pigmentada aplicada está constituida por al menos una, preferentemente por al menos dos, en particular preferentemente por al menos cuatro capas o aplicaciones aplicadas sucesivamente, pudiendo ser igual o distinta la cantidad de aplicación entre las capas o aplicaciones.

35 En cuestión, en otra forma de realización del procedimiento, en el caso de la aplicación de al menos una capa de imprimación sobre la placa de soporte puede aplicarse a continuación sobre la misma al menos una capa de fondo, por ejemplo en forma de una masilla UV o ESH.

40 La capa decorativa mencionada ya anteriormente puede aplicarse por medio de impresión directa. En el caso de una impresión directa se realiza la aplicación de una tinta de impresión pigmentada, a base de agua en el procedimiento de impresión en huecograbado o en el procedimiento de impresión digital, pudiéndose aplicar la tinta de impresión pigmentada a base de agua en más de una capa, por ejemplo en forma de dos a diez capas, preferentemente de tres a ocho capas.

45 En el caso de la impresión directa se realiza la aplicación de la al menos una capa decorativa tal como se ha mencionado por medio de un procedimiento de impresión en huecograbado analógico y/o de un procedimiento de impresión digital. El procedimiento de impresión en huecograbado es una técnica de impresión, en la que los elementos que van a reproducirse se encuentran como concavidades de un molde de impresión, que se colorea antes de la impresión. La tinta de impresión se encuentra sobre todo en las concavidades y se transfiere debido a la presión de apriete del molde de impresión y de las fuerzas de adhesión al objeto que va a imprimirse, tal como por ejemplo una placa de soporte de fibras de madera. Por el contrario, en la impresión digital se transfiere la imagen de impresión directamente desde un ordenador hacia una impresora, tal como por ejemplo una impresora láser o impresora de chorro de tinta. A este respecto se suprime el uso de un molde de impresión estático. En los dos procedimientos es posible el uso de colores y tintas acuosos o agentes colorantes a base de UV. Igualmente es concebible combinar las técnicas de impresión mencionadas de impresión en huecograbado y digital. Una combinación adecuada de las técnicas de impresión puede realizarse por un lado directamente sobre la placa de soporte o bien la capa que va a imprimirse o también antes de la impresión mediante adaptación de los conjuntos de datos usados electrónicos.

50 La placa de soporte dotada de una capa de polímero en forma de una capa de resina que puede curarse por calor puede dotarse igualmente de una estructura de estampado 3D, aplicándose por estampado la estructura superficial preferentemente en una prensa de ciclo corto opcionalmente de manera sincrónica a la decoración. La estructura 3D

se introduce mediante estampado o bien se introduce mediante presión preferentemente por medio de estructuras de estampado adecuadas. Las estructuraciones pueden realizarse usando cilindros estructurados, calandrias estructuradas o chapas de prensado estructuradas.

5 En el caso del uso igualmente mencionado anteriormente de una capa de papel impregnada con una resina que puede curarse por calor, tal como por ejemplo una capa de papel decorativo, se aplica ésta mediante laminación usando al menos un adhesivo, en particular un adhesivo de poliuretano o un adhesivo termoplástico, sobre la placa de soporte. Esto pasa habitualmente en una instalación de laminación.

10 En una forma de realización más amplia puede disponerse (preferentemente a continuación de la aplicación mediante laminación de la capa de papel impregnada sobre la placa de soporte) sobre la al menos una capa de papel decorativo impregnada al menos una capa de papel overlay impregnada y la estructura de placa de soporte, capa de papel decorativo y capa de papel overlay puede prensarse a continuación con al menos una contratracción prevista sobre el lado opuesto de la placa de soporte en una prensa de ciclo corto.

15 El presente procedimiento permite por consiguiente la determinación del grado de curado de una placa de materia derivada de la madera con las siguientes estructuras de capa:

20 a) placa de soporte de fibras de madera-capa de imprimación-capa de fondo-capa decorativa-capa de resina que puede curarse por calor (por ejemplo capa de resina de melamina-formaldehído), o

b) placa de soporte de fibras de madera-adhesivo-capa de papel decorativo impregnada con resina que puede curarse por calor eventualmente papel overlay impregnado con resina que puede curarse por calor.

25 El presente procedimiento para la determinación del grado de curado de una capa de polímero dispuesta sobre una placa de soporte se realiza en un dispositivo o bien línea de producción o acabado para la fabricación de placas de materia, que comprende al menos un dispositivo para la aplicación de al menos una capa de polímero sobre una placa de soporte, tal como por ejemplo de un overlay líquido o una capa de papel impregnada con una capa de polímero, al menos un dispositivo para el prensado de la capa de polímero con la placa de soporte, y al menos un detector de NIR para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que

30 a) al menos un detector de NIR está previsto dentro de la línea de producción en dirección del procesamiento tras el dispositivo de aplicación y el dispositivo de prensado; y/o

35 b) al menos un detector de NIR está previsto fuera de la línea de producción.

En la primera variante (en línea) es el detector de NIR por consiguiente parte de la línea de producción, mientras que en la segunda variante (fuera de línea) está previsto el detector de NIR de manera separada de la línea de producción, por ejemplo en un laboratorio de prueba adecuado.

40 Una combinación de estas dos variantes es igualmente concebible, según lo cual de manera correspondiente pueden estar previstos al menos un primer detector de NIR dentro de la línea de producción y al menos un segundo detector de NIR fuera de la línea de producción.

45 La invención se explica en más detalle a continuación con referencia a las figuras de los dibujos de un ejemplo de realización. Muestran:

la figura 1 un espectro de NIR de un revestimiento curado de un papel overlay impregnado y

50 la figura 2 un diagrama de un modelo de calibración de PLS.

Ejemplo de realización 1: creación de una muestra de referencia y calibración

55 La calibración se realiza mediante registro de un espectro de NIR de una muestra curada, que se somete a prueba a continuación para la determinación del curado por medio del ensayo con ácidos, y se realiza tal como sigue.

60 Las placas HDF impresas con distintas decoraciones (207 cm x 280 cm) se revisten en la instalación de revestimiento por medio de un cilindro de aplicación desde arriba con resina líquida de melamina-formaldehído o con un papel overlay impregnado con resina de MF y a continuación se prensan en una prensa de ciclo corto a 190-210 °C y 40 bar durante de 8 a 36 segundos. A este respecto se cura la capa protectora. Mediante la variación del tiempo de prensado y la temperatura de prensado se consiguen muestras con capas protectoras curadas de manera diferente.

65 En el caso de la calibración para una medición en línea se realiza el registro de los espectros de NIR pocos segundos tras el proceso de prensado directamente en la línea de producción. A continuación se somete a prueba la placa en los sitios, donde se registraron los espectros de NIR, por medio del ensayo con ácidos para la

determinación del curado. A partir de los resultados del ensayo con ácidos para una placa se forma un valor medio y se asigna al espectro de esta placa.

5 En el caso de la calibración para una medición fuera de línea se extraen de una placa prensada varias muestras de 10 cm x 10 cm para la comprobación del curado. De las muestras se reconocen espectros con el aparato de NIR de laboratorio. Tras el registro de los espectros de NIR se someten a prueba las muestras para la determinación del curado por medio de ácido.

10 De esta manera se registran varios espectros de referencia de placas curadas de manera distinta con distintas decoraciones de color (para la calibración de la medición en línea y/o fuera de línea).

15 El ensayo con ácidos se realiza tal como sigue. Sobre una placa enfriada hasta temperatura ambiente se añaden tres gotas de HCl 4 M. Tras un tiempo de actuación de 25 minutos se separa por lavado el ácido con agua. Por medio de la evaluación óptica y háptica de la superficie en el sitio de actuación se llega a una conclusión sobre la calidad del curado.

El ensayo con ácidos se evalúa tal como sigue:

Tabla 1

Resultado	Calidad del curado	Calidad de superficie
1	sobrecurado	el sitio tratado no es visible y no puede percibirse
2	ligeramente sobrecurado	
3	curado de manera óptima	apenas visible y ligeramente perceptible
4	ligeramente infracurado	
5	infracurado	claramente visible y muy rugosa

20 Para la calibración se correlaciona el resultado del ensayo con datos espectrales. La creación del modelo de calibración se realiza por medio de análisis de datos multivariante. Éste se realiza con un software de análisis adecuado por ejemplo con The Unscrambler de la empresa CAMO. Este programa permite minimizar, entre otras cosas mediante técnicas especiales de pretratamiento de los datos espectrales, distintos factores de alteración en la
25 medición tales como la naturaleza de superficie de las muestras, cargas inactivas con infrarrojo en el revestimiento o distintos colores de las muestras y otros. La influencia de color sobre la medición de NIR puede solucionarse adicionalmente mediante la formación de grupos de decoración, que presentan una distribución de color similar.

30 A partir de los espectros de referencia se crea un modelo de calibración, que puede usarse para la determinación (predicción) del curado de una muestra desconocida.

En la medición de NIR (en línea o fuera de línea) se predice entonces directamente el resultado del ensayo con ácidos o bien la calidad del curado.

35 **Un ejemplo de realización 2:** medición fuera de línea de un revestimiento de resina

40 El diagrama de la figura 2 muestra una representación gráfica de un modelo de calibración PLS para la determinación del curado de un grupo de decoración I, que contiene decoraciones con una distribución de color clara similar. Este modelo se usa para la determinación del curado de tres muestras desconocidas con una decoración, que tras su coloración se asigna al grupo de decoración I. Tras la medición de las tres muestras usando un aparato de laboratorio de NIR se calculan con ayuda del modelo de calibración el resultado del ensayo con ácidos o bien la calidad del curado.

45 Los resultados de la determinación del curado de las muestras desconocidas del grupo de decoración I están resumidos en la tabla 2.

Tabla 2

Número de muestra	Ensayo con ácidos (laboratorio)	Ensayo con ácidos (medición de NIR)
1	5	4,9
2	3	3,1
3	2	1,9

50 **Ejemplo de realización 3:** medición en línea de un revestimiento de resina

En la determinación en línea del curado se realiza la medición de NIR o bien el registro de los espectros de NIR directamente en la instalación de producción, igualmente tras el curado del revestimiento con resina.

55 Tras la creación de un modelo de calibración PLS se instala éste en el aparato medidor. Al pasar las muestras por debajo de la cabeza de medición se registran varios espectros de NIR del revestimiento. Con el modelo de

calibración se calcula a partir de los espectros registrados un curado promedio (ensayo con ácidos) del revestimiento. De esta manera se somete a estudio cada placa para determinar la calidad del curado durante la producción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la determinación del grado de curado de al menos una capa de resina que contiene formaldehído, puede curarse por calor y está dispuesta sobre una placa de materia derivada de la madera, tras el prensado de la capa de resina que contiene formaldehído con la placa de materia derivada de la madera, que comprende las etapas
- registrar al menos un espectro de NIR de la capa de resina que contiene formaldehído y está dispuesta sobre la placa de materia derivada de la madera tras el curado de la al menos una capa de resina que contiene formaldehído con la placa de materia derivada de la madera, usando al menos un detector de NIR en un intervalo de longitud de onda de entre 500 nm y 2500 nm, preferentemente de entre 700 nm y 2000 nm, en particular preferentemente de entre 900 nm y 1700 nm;
 - determinar el grado de curado de la al menos una capa de resina que contiene formaldehído mediante comparación del espectro de NIR determinado para la al menos una capa de resina que contiene formaldehído con al menos un espectro de NIR determinado para al menos una muestra de referencia de la al menos una capa de resina que contiene formaldehído, y con grado de curado conocido, por medio de un análisis de datos multivariante (MDA), realizándose el análisis de datos multivariante a través de toda la zona espectral del espectro de NIR determinado,
- en el que se determinó previamente el al menos un espectro de NIR determinado para la al menos una muestra de referencia con grado de curado conocido de la al menos una capa de resina que contiene formaldehído tras el curado de la capa de resina que contiene formaldehído con la placa de materia derivada de la madera usando el mismo detector de NIR en un intervalo de longitud de onda de entre 500 nm y 2500 nm, preferentemente de entre 700 nm y 2000 nm, en particular preferentemente de entre 900 nm y 1700 nm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el grado de curado de la al menos una capa de resina que contiene formaldehído tras el curado de la capa de resina que contiene formaldehído con la placa de materia derivada de la madera se determina dentro de una línea de producción de la placa de materia derivada de la madera.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el grado de curado de la al menos una capa de resina que contiene formaldehído tras el curado de la capa de resina que contiene formaldehído con la placa de materia derivada de la madera se determina fuera de una línea de producción de la placa de materia derivada de la madera.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grado de curado de la al menos una capa de resina que contiene formaldehído tras el curado de la capa de resina que contiene formaldehído con la placa de materia derivada de la madera se determina dentro y fuera de una línea de producción de la placa de materia derivada de la madera.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la muestra de referencia con grado de curado conocido de la capa de resina que contiene formaldehído comprende una capa de resina que contiene formaldehído aplicada sobre una placa de materia derivada de la madera, en donde la placa de materia derivada de la madera y la capa de resina que contiene formaldehído de la muestra de referencia son del mismo tipo que la muestra que va a medirse de placa de materia derivada de la madera y capa de resina que contiene formaldehído.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grado de curado de la al menos una capa de resina que contiene formaldehído de la al menos una muestra de referencia tras el curado de la capa de resina que contiene formaldehído con la placa de materia derivada de la madera se determinó por medio de al menos una muestra individual extraída de la muestra de referencia curada.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el grado de curado de la capa de resina que contiene formaldehído de la muestra de referencia se determina por medio de al menos una, preferentemente al menos dos, tres, cuatro o varias muestras individuales extraídas de la muestra de referencia de acuerdo con el ensayo con ácidos con ácido clorhídrico 4 M.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una capa de resina que contiene formaldehído está constituida por una resina de melamina-formaldehído, una resina de melamina-urea-formaldehído o una resina de urea-formaldehído.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una capa de resina que contiene formaldehído se encuentra como overlay líquido o como impregnado de una capa de papel.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una capa de resina que contiene formaldehído presenta un espesor de entre 10 y 150 μm , preferentemente de entre 20 y 100 μm ,

en particular preferentemente de entre 30 y 80 μm .

5 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una capa de resina que contiene formaldehído comprende al menos dos capas, preferentemente al menos tres capas aplicadas sucesivamente.

10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la placa de materia derivada de la madera es una placa de fibras de densidad media (MDF), de fibras de alta densidad (HDF) o de virutas gruesas (OSB) o de madera contrachapada, o es una placa de madera-plástico (WPC).

15 13. Uso de al menos un detector de NIR para la determinación del grado de curado de al menos una capa de resina que contiene formaldehído, puede curarse por calor y está dispuesta sobre una placa de materia derivada de la madera de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 dentro y fuera de una línea de producción para la fabricación de placas de materia derivada de la madera.

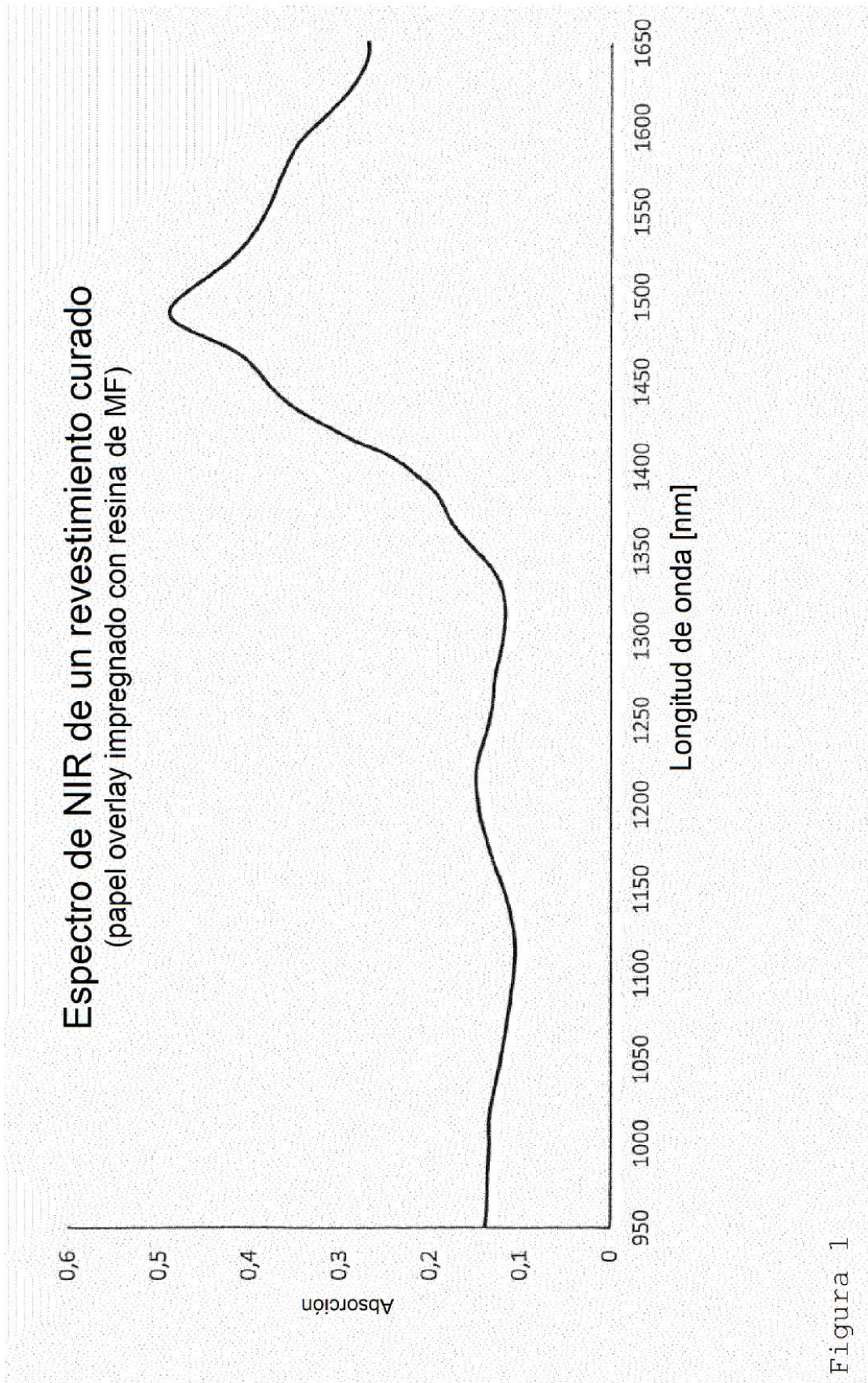


Figura 1

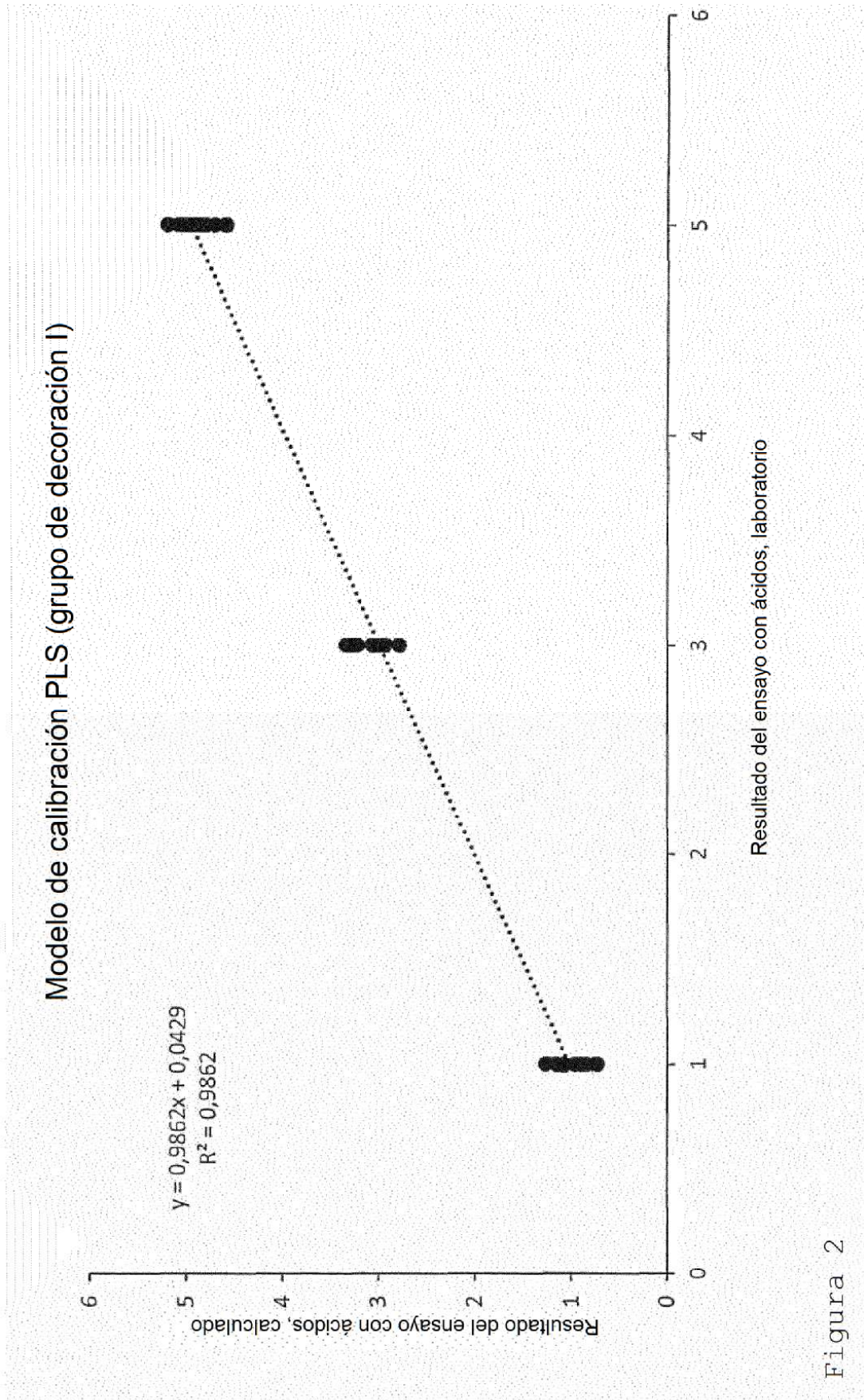


Figura 2