

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 826**

51 Int. Cl.:

G01N 21/3554	(2014.01)	F26B 13/00	(2006.01)
E04F 13/16	(2006.01)	F26B 25/22	(2006.01)
E04F 15/10	(2006.01)	B29C 70/50	(2006.01)
G01N 21/3563	(2014.01)	D06M 15/423	(2006.01)
G01N 21/359	(2014.01)	D21H 17/51	(2006.01)
B32B 21/00	(2006.01)	B32B 29/06	(2006.01)
B32B 27/00	(2006.01)		
B32B 29/00	(2006.01)		
G01N 35/00	(2006.01)		
G01N 21/84	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2016 E 16200692 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3327424**

54 Título: **Procedimiento para la determinación del grado de reticulación de al menos una capa de resina prevista sobre una placa de soporte**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2019

73 Titular/es:

**FLOORING TECHNOLOGIES LTD. (100.0%)
SmartCity Malta SCM01, Office 406, Ricasoli
Kalkara SCM1001, MT**

72 Inventor/es:

**DR. KALWA, NORBERT y
DENK, ANDRE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 714 826 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 reticulación de al menos una capa de resina prevista sobre una placa de soporte

La presente invención se refiere a un procedimiento para la determinación del grado de reticulación de al menos una capa de resina prevista sobre una placa de soporte según la reivindicación 1.

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 por el uso como paneles para suelos, por ejemplo en forma de suelos laminados. Las placas de material de este tipo se fabrican habitualmente a partir de fibras de madera, virutas de madera o filamentos.

Para el uso de placas de material de este tipo por ejemplo como suelos laminados o paneles de pared es ventajoso y necesario un perfeccionamiento posterior de las placas de materia derivada de la madera. En el caso de suelos laminados, por ejemplo placas HDF fabricadas a partir de fibras de madera se dotan de múltiples decoraciones.

Para ello pueden prensarse papeles impregnados con resina decorativos sobre la superficie de la placa de materiales o se aplican mediante adhesión materias estratificadas que en primer lugar se prensan 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 a continuación se sellan con una resina o laca.

Los papeles impregnados con resina se obtienen mediante impregnación de las capas de papel en resinas sintéticas que contienen agua en canales de impregnación con posterior secado en un canal seco. Los materiales de impregnación contienen tras el proceso de impregnación una cantidad definida de resina y una humedad residual definida.

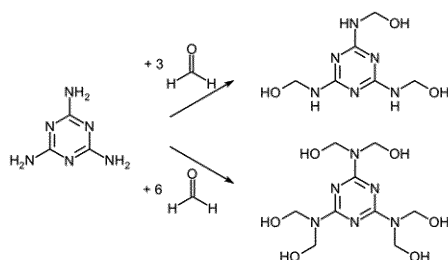
El campo de aplicación principal para materiales de impregnación es, a este respecto, la generación de superficies decorativas. Otras aplicaciones para papeles impregnados son la protección frente al desgaste, el refuerzo y la garantía de libertad de distorsión (simetría de tensión). Dependiendo de la aplicación se usan distintos papeles y resinas. Si se trata, por ejemplo, de la generación de una superficie decorativa, entonces se usan papeles decorativos impresos, que están impregnados con resinas de melamina y/o de urea y se han secado hasta obtener una humedad residual definida. Para la protección frente al desgaste se usan los denominados overlays (papeles que contienen α -celulosa), que se impregnan igualmente con resina de melamina y/o de urea e igualmente se secan hasta obtener una humedad residual definida. Para fines de refuerzo se usan en la mayoría de los casos papeles kraft a la sosa impregnados con resina fenólica. Estos se usan en la fabricación de laminados o placas compactas como la denominada capa de núcleo. En el caso de materiales de impregnación para garantizar la simetría de tensión en placas revestidas, se usan habitualmente papeles reciclados que pueden estar impregnados con todos los tres sistemas de resina mencionados o mezclas de los mismos. Lógicamente deben tener los papeles para el caso de aplicación respectivo una carga de resina definida. Ésta debe garantizar por un lado la función y debe evitar por otro lado a ser posible costes innecesarios.

Independientemente del fin de uso deben tener todos los materiales de impregnación el contenido de humedad residual ya mencionado. Éste permite, independientemente del tipo de procesamiento posterior (prensa de ciclo corto, de Conti o de varias etapas), la producción de productos cualitativamente buenos. La humedad residual es un índice del grado de reticulación de las resinas sintéticas usadas.

Las resinas usadas para la impregnación de capas de papel o también para el revestimiento directo de otras placas de soporte recorren en estos procesos distintos estados de polimerización y reticulación.

Esto se describe a continuación por medio de la resina de melamina-formaldehído que se usa con frecuencia en la fabricación de placas de materia derivada de la madera.

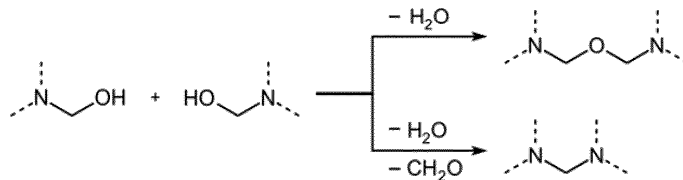
La melamina y el formaldehído reaccionan en primer lugar con formación de grupos metilol en los grupos amino de la melamina para dar productos solubles en agua (véase esquema I).



Esquema I

Estos monómeros de melamina-formaldehído están sujetos tras la adición de un catalizador adecuado, preferentemente de un ácido, a la policondensación, produciéndose el enlace de los monómeros a través de grupos éter y metileno y la formación de precondensados y policondensados de peso molecular superior (véase el esquema II).

5



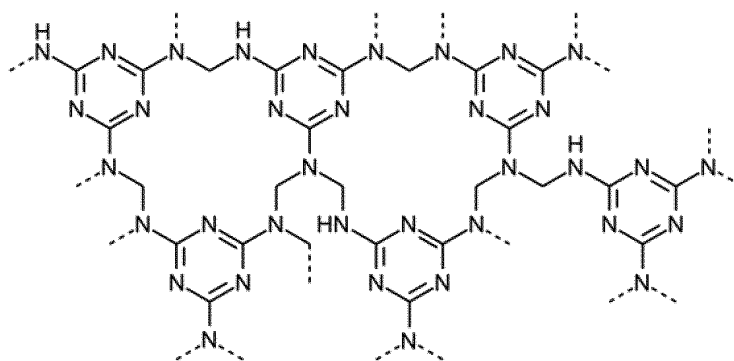
Esquema II

10

Los precondensados y policondensados se diferencian con respecto a su masa molar y a su solubilidad. Así, los precondensados de bajo peso molecular pueden disponer aún de una solubilidad en agua limitada, mientras que los policondensados de peso molecular superior son insolubles. La solubilidad en agua limitada de los precondensados está condicionada entre otras cosas mediante grupos metilol aún libres y el bajo grado de reticulación de los oligómeros en la mayoría de los casos aún lineales. Los precondensados son por consiguiente un producto intermedio de polimerización.

15

En el caso de un curado completo de los policondensados se llega a una fuerte reticulación con disociación de los grupos metilol aún existentes, formándose a través de grupos metileno plásticos reticulados de malla estrecha (véase el esquema III).



20

Esquema III

En el caso de las resinas sintéticas que curan a través de reacciones de condensación se diferencian, por tanto, los siguientes estados de resina:

25

- estado A: fácilmente soluble en disolventes, puede fundir, puede curar;
- estado B: tan sólo parcialmente soluble en disolventes, puede fundir, puede curar;
- estado C: insoluble, curado

30

En el caso del uso de capas de papel impregnadas para el perfeccionamiento de placas de materia derivada de la madera, por ejemplo, para paneles para suelo de más alta calidad es deseable que la resina de impregnación aún no esté curada completamente, sino que se encuentra preferentemente aún en el estado B parcialmente reticulado. Esto permite durante el procesamiento posterior en la prensa aún un flujo/formación de película en combinación con la reticulación posterior de las resinas sintéticas.

35

La determinación del estado B parcialmente reticulado, aún parcialmente soluble se realiza hasta ahora a través de una determinación de la humedad residual de una muestra mediante secado en un horno (105 °C, 5 min). Con este tipo de determinación de la calidad se disocia no sólo agua sino también una baja proporción de formaldehído de las resinas sintéticas. En el caso de esta denominada determinación de VC (VC = *volatile compounds*, compuestos volátiles) se trata por tanto de la determinación de un parámetro de suma. Las humedades de los materiales de impregnación se encuentran habitualmente en del 5 - 7 % en peso dependiendo del fin de uso. La determinación de la humedad residual es además de la determinación de la carga de resina la única prueba de calidad relevante, que se realiza en un canal de impregnación.

45

Con esta tecnología resultan ahora algunos problemas que pueden conducir a productos defectuosos o incluso a desecho. La reacción de reticulación descrita anteriormente (precondensación), que debía desarrollarse sólo en la prensa, se cataliza mediante ácidos que se han añadido a las resinas sintéticas durante la impregnación. Ahora en el proceso de impregnación mediante una conducción errónea de la temperatura en el secador puede producirse en primer lugar un sobresecado de los papeles, que se compensa a continuación mediante una nueva humidificación. Una determinación de la humedad residual proporciona valores en el extremo inferior del intervalo permitido, de modo que los materiales de impregnación se evalúan como cualitativamente buenos. En el procesamiento posterior se determina posteriormente que los materiales de impregnación dependiendo del fin de uso debido al sobresecado (unido con una reticulación demasiado fuerte) conducen a alteraciones de adherencia y transparencia, formación de burbujas etc.. Con ello, por tanto, una determinación de la humedad puede proporcionar los resultados falsos que se orientan sólo a la humedad residual. Esto se describe así por ejemplo en el documento DE 10 2015 105039. Allí se explica que a través de NIR (infrarrojo cercano) puede determinarse el curado de manera indirecta a través de la humedad.

Un problema que se produce con frecuencia igualmente es la superposición de materiales de impregnación. Mediante el ácido que se encuentra en los materiales de impregnación se produce incluso a temperatura ambiente una reticulación posterior lenta. Ésta conduce igualmente a que los materiales de impregnación ya no puedan usarse, dado éstos conducen a defectos de calidad similares a los materiales de impregnación sobresecados. Tampoco en este caso puede determinarse mediante una prueba para determinar la humedad residual ningún defecto de la calidad, dado que no se modifica la humedad en el apilamiento de materiales de impregnación empacquetados durante el curado posterior o bien la prueba mencionadas anteriormente con materiales de impregnación buenos o curados posteriormente no muestra ninguna diferencia. El defecto puede determinarse sólo mediante un prensado de la muestra de los materiales de impregnación. Esto es costoso y no proporciona con una muestra individual ninguna declaración rápida sobre todo un palé de materiales de impregnación. En el caso dudoso se desguaza un palé entero, aunque aún una parte de los materiales de impregnación se hubieran podido usar.

El motivo de los defectos de calidad se basa en que las resinas sintéticas ya no se encuentran en los dos casos ya en el estado B (reticulación parcial) sino en el estado C o próximo al estado C (reticulación completa). En este estado han reaccionado casi todos los grupos metilo que se encuentran en las distintas resinas sintéticas con disociación de agua o bien de formaldehído para dar puentes de éter o bien de metileno. Con ello ya no es posible en una prensa ningún flujo y ninguna reticulación posterior de las resinas sintéticas.

Una prueba sencilla – en lo posible libre de destrucción – no se conoce hasta ahora, de modo que mediante este problema se producen considerables daños. Incluso la eliminación de materiales de impregnación es para muchas empresas problemática, dado que la posibilidad más sencilla de eliminación, concretamente la combustión, no se encuentra a disposición para cada empresa. Tampoco hay que subestimar las pérdidas financieras. Un palé (1000 piezas, formato: 5,2 x 2,07 m) con papales decorativos impregnados puede tener un valor de varios miles de euros. El motivo de la producción del problema es que la impregnación de los papeles no se realiza con respecto a la carga, sino con frecuencia en números de piezas mucho mayores. Debido a ello se quisiera reducir costes, que en caso de tamaños de lote más pequeños se hacen sentir mucho más (pérdidas de arranque, detención mediante cambio de carga etc.).

A partir de las realizaciones hasta ahora puede distinguirse que actualmente no existe ningún método fiable para la determinación del grado de reticulación de capas de resina ya curadas previamente y parcialmente reticuladas en materiales de impregnación o también sobre otras placas de soporte. Más bien, el planteamiento hasta ahora de la determinación de la humedad residual mediante VC no es adecuado para determinar el grado de reticulación. De esto resultan considerables inconvenientes: ninguna determinación de la calidad rápida, inseguridad del proceso, costes más altos, defectos de calidad en productos. En Scherzer y Mehnert, (Process control of UV and EB curing of acrylates by in-line NIR Reflection Spectroscopy, Technical Proceedings, 2004) se describe un planteamiento para la determinación del curado por UV (*curing*) de acrilatos por medio de espectroscopía de reflexión NIR. Dado que se trata en este caso sin embargo de acrilatos, y por consiguiente de otra clase de polímero, este planteamiento no puede transferirse sin más para condensados de formaldehído.

Por tanto, la invención se basa en el objetivo técnico de desarrollar un procedimiento que remedie los defectos mencionados anteriormente. A este respecto debía permitir el procedimiento un análisis sin destrucción o consumo del material. Un análisis debía ser posible en una instalación de impregnación *on-line*. Para la comprobación de palés con materiales de impregnación debía estar a disposición un procedimiento móvil. También la comprobación del curado de resinas sobre placas de materia derivada de la madera debía ser posible. Un punto esencial debía ser una medición rápida incluyendo el análisis de datos.

El objetivo planteado se logra 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 reticulación de al menos una capa de resina de resina de formaldehído que puede curarse por calor, prevista sobre un material de soporte, en el que la al menos una capa de resina de formaldehído curada previamente se encuentra en un estado curado previamente sobre la superficie de una placa de soporte o como material de impregnación parcial o total de una capa de papel. El

presente procedimiento comprende a este respecto las siguientes etapas:

- 5 - registrar al menos un espectro NIR de la capa de resina de formaldehído curada previamente prevista sobre el al menos un material de soporte usando al menos un detector 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;
- 10 - determinar el grado de reticulación de la al menos una capa de resina de formaldehído curada previamente mediante comparación del espectro NIR determinado para la al menos una capa de resina de formaldehído curada previamente con al menos un espectro NIR determinado para al menos una muestra de referencia de la al menos una capa de resina de formaldehído con grado de reticulación conocido por medio de un análisis de datos multivariante (MDA), en el que el análisis de datos multivariante se realiza por toda la región espectral del espectro NIR determinado,
- 15 en el que el al menos un espectro NIR determinado para la al menos una muestra de referencia con una capa de resina de formaldehído curada previamente con grado de reticulación conocido se determinó previamente usando el mismo detector 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.
- 20 El presente procedimiento permite según esto la determinación del grado de reticulación de la capa de resina de formaldehído curada previamente prevista sobre el material de soporte, en el que el grado de reticulación corresponde preferentemente al grado de reticulación de una resina, cuyo curado se interrumpe en el estado de una polimerización incompleta, es decir se encuentra en el estado B. La capa de resina de formaldehído curada previamente que va a medirse se ha secado según esto no completamente, sino que se encuentra más bien en un estado secado previamente o también gelificado previamente. En este estado secado previamente, la resina tiene aún la capacidad de fluir y puede reticularse posteriormente en un procesamiento posterior. El estado curado previamente o bien secado previamente de la capa de resina de formaldehído permite entre otras cosas la aplicación de otras capas funcionales sobre la capa de resina de formaldehído ya existente en un momento posterior.
- 25 El presente procedimiento de la determinación del grado de reticulación de una capa de resina de formaldehído curada previamente prevista sobre un material de soporte usando espectroscopía NIR ofrece una alternativa a las comprobaciones que requieren tiempo y costosas descritas anteriormente del valor de VC o bien del valor de la humedad residual. Así se realiza la determinación del grado de reticulación usando un aparato un aparato de medición NIR en menos de un minuto, lo que permite una alta producción. Además, la medición está libre de destrucción. Los resultados de medición se almacenan automáticamente en forma electrónica y están a disposición para un posible uso posterior. Además pueden someterse a prueba muestras de varias instalaciones en breve tiempo para determinar el grado de curado. En esta medición se realizan en un segundo docenas de mediciones NIR, de modo que se garantiza también una seguridad estadística de los valores.
- 30 Usando un detector NIR se genera con ayuda de la radiación NIR un espectro NIR de la capa de resina curada previamente prevista sobre el material de soporte, que presenta picos específicos para la capa de resina. La radiación NIR se conduce durante la medición sobre la muestra que va a analizarse, donde interactúa ésta con las partes constituyentes de la muestra y se refleja o se dispersa. Un detector NIR recoge la radiación NIR reflejada y genera un espectro NIR, que incluye la información química de la muestra. Así, por ejemplo, los grupos metilol libres existentes en una resina de formaldehído reflejan la señal de medición distinta a la de los éteres de metileno o puentes de metileno que se forman durante el curado con disociación de agua o formaldehído.
- 35 El espectro 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 vibración armónica de grupos N-H. En aprox. 1450 nm puede distinguirse una primera vibración armónica del enlace O-H del agua. Debido al solapamiento de las bandas de absorción mencionadas aparece la banda de agua como hombro izquierdo de la banda ancha.
- 40 Una comparación y la interpretación de los espectros NIR se realiza de manera razonable por toda la región espectral registrada. Esto se realiza con el análisis de datos multivariante MDA. En procedimientos de análisis multivariante se someten a estudio al mismo tiempo normalmente varias variables estadísticas. Para ello se reduce el número de variables contenido en un conjunto de datos, sin reducir al mismo tiempo la información contenida en esto.
- 45 Si bien se conoce a partir del documento EP 1750128 A2 usar la espectroscopía NIR para la determinación del estado de madurez, en particular de la viscosidad de composiciones duroplásticas, tal como masas moldeables de SMC, sin embargo debe realizarse en este caso una comprobación del estado de madurez a través de una cubierta (en este caso lámina de soporte). Para la preparación de masas moldeables de SMC se aplican fibras cortadas sobre la lámina de soporte en forma de una película delgada y a continuación se cubre con resinas duroplásticas.
- 50 Tras la cubierta de esta capa de resina por medio de otra lámina de soporte recorre esta disposición a modo de sándwich un segmento de rodillos, en el que se consiguen una impregnación de las fibras y una compactación del

producto semiacabado que va a obtenerse. Por medio de la espectroscopía NIR se posibilita una medición a tiempo real libre de destrucción de la viscosidad de la composición duroplástica que madura.

5 A diferencia de esto, en el presente procedimiento, la capa de resina de formaldehído curada previamente no está cubierta, por ejemplo, por una lámina de polímero, de modo que puede realizarse una radiación directa de la capa de resina curada previamente con radiación NIR. En cuestión no se realiza, por consiguiente, ninguna comprobación del grado de reticulación de una resina curada previamente mediante una capa de material que cubre la capa de resina curada previamente tal como por ejemplo una lámina de polímero. Sólo así es posible una evaluación razonable, ya que una lámina tiene, dependiendo del material, bandas de absorción en distintos intervalos que
10 pueden solapar y/o cubrir bandas de la resina duroplástica. Esto hace más difícil una evaluación, incluso imposible en el caso más desfavorable. Sin lámina no existe este problema.

15 En una forma de realización preferente del presente procedimiento, la muestra de referencia con grado de reticulación conocido de la capa de resina de formaldehído curada previamente comprende una capa de resina de formaldehído prevista sobre un material de soporte, en el que el material de soporte y la capa de resina de la muestra de referencia son del mismo tipo que la muestra que va a medirse de material de soporte y capa de resina.

20 En otra forma de realización del presente procedimiento se realiza la determinación del grado de reticulación de la capa de resina curada previamente de la al menos una muestra de referencia tras el curado previo de la capa de resina por medio de al menos una muestra individual extraída de la muestra de referencia curada previamente. A este respecto se prefiere cuando el grado de reticulación de la capa de resina curada previamente de la muestra de referencia se determina por medio de al menos una, preferentemente al menos dos, tres, cuatro o más muestras individuales extraídas de las muestras de referencia de acuerdo con el ensayo de VC.

25 Para el ensayo de VC se pesa una muestra (habitualmente de 10 x 10 cm) y se seca durante 5 min a 105 °C. Tras el enfriamiento se pesa de nuevo la muestra. Después se determina la pérdida de masa partiendo del peso final y se indica como valor de porcentaje. El peso del papel determinado previamente sirve como base para la determinación de la carga de resina en porcentaje ((peso final – peso del papel / peso del papel) x 100).

30 La calibración se realiza mediante registro de un espectro NIR de una muestra de referencia curada previamente, que se somete a prueba a continuación para determinar la humedad residual por medio del ensayo de VC. Para ello se facilitan distintas muestras de referencia con capas de resina curadas previamente de manera distinta, pudiéndose variar el grado de curado previo mediante distintos tiempos y temperaturas de secado.

35 De esta manera se registran varios espectros de referencia de muestras curadas previamente de manera distinta.

40 A partir de los valores determinados en cada caso del grado de curado previo se forma un valor promedio, que se asigna al respectivo espectro NIR. De esta manera se registran varios espectros de referencia de placas revestidas con decoraciones distintas con respecto a los colores y grados de curado distintos. A partir de los espectros de referencia se crea un modelo de calibración que puede usarse para la determinación del grado de curado previo de una muestra no conocida. En la medición NIR (en línea o fuera de línea) se predice entonces directamente el resultado del ensayo de VC o bien la calidad del curado previo.

45 En el presente caso se realiza el análisis de datos multivariante a través del procedimiento de mínimos cuadrados parciales, *Partial Least Squares* (PLS Regression), de manera que puede crearse un modelo de calibración adecuado. La evaluación de los datos obtenidos se realiza preferentemente con un software de análisis, 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 entre otras cosas mediante técnicas de tratamiento previo especiales de los datos espectrales minimizar distintos factores de interferencia en la medición tales como naturaleza de la superficie de la muestra, cargas inactivas por infrarrojo en el revestimiento o distintos colores de las muestras y otros.
50

Tal como se ha citado, el material de soporte se encuentra en forma de una placa de soporte o capa de papel. Como capa de papel se usan por ejemplo papeles overlay, papeles decorativos o papeles kraft.

55 Los papeles overlay son papeles delgados que normalmente se han empapado ya con una resina de melamina convencional. Pueden obtenerse igualmente papeles overlay, en los que se han introducido mediante mezclado ya partículas resistentes a la abrasión, tal como por ejemplo partículas de corindón en la resina del overlay, para aumentar la resistencia a la abrasión.

60 Los papeles decorativos son papeles especiales para el perfeccionamiento de la superficie de materias derivadas de la madera, que permiten una alta diversidad de decoración. Así, además de las impresiones típicas de diversas estructuras de madera pueden obtenerse impresiones más extensas de formas geométricas o productos artísticos. No existe de manera factual una limitación en la elección del motivo. Para garantizar una capacidad de impresión óptima debe presentar el papel usado una buena lisura y estabilidad dimensional e igualmente debe ser adecuado para una penetración de una impregnación de resina sintética necesaria.
65

Los papeles kraft presentan una alta resistencia y están constituidos por fibras de celulosa, a las que se han añadido almidón, alumbre y cola para conseguir efectos de superficie aumentos de resistencia.

5 En una forma de realización preferente, el material de soporte está impregnado parcial o completamente con la resina, introduciéndose la resina en el material de soporte o bien penetrando en éste. Una impregnación se realiza en el caso del uso de capas de papel como material de soporte. En cuestión ha de entenderse por el término de "impregnación" un empapamiento completo o parcial de la capa de papel con la resina. Las impregnaciones de este tipo pueden aplicarse por ejemplo en un baño de impregnación, mediante rodillos, mediante rodillos reguladores, mediante aplicación por rasqueta o también mediante pulverización.

10 En otra forma de realización del presente material de soporte puede estar previsto también que la capa de resina no se introduzca en el material de soporte, sino que más bien se ha aplicado sobre la superficie del material de soporte. Esto es el caso en particular en el caso del uso de una placa de soporte como material de soporte. Según esto está dispuesta la al menos una resina curada previamente sobre al menos una superficie o bien un lado, es decir lado superior y/o lado inferior de la placa de soporte. Como superficie se entiende a este respecto una estructura de una o de múltiples capas sobre el material de soporte.

20 En el caso de una placa de soporte como material de soporte es ésta preferentemente una placa de una materia derivada de la madera, de plástico, una mezcla de materia derivada de la madera-plástico o un material compuesto, en particular una placa de virutas, de fibras de densidad media (MDF), de fibras de alta densidad (HDF), de virutas gruesas (OSB) o de madera contrachapada, una placa de fibras de cemento, placa de fibras de yeso y/o una placa de WPC (*wood plastic composites*, materiales compuestos de madera y plástico).

25 La superficie del material de soporte puede estar tratada en superficie, por ejemplo en el caso de una placa de soporte de madera puede estar pulida la superficie. En el caso de una placa de soporte de plástico, la superficie puede estar tratada con corona.

30 La capa de resina curada previamente puede encontrarse según esto como overlay líquido sobre una placa de soporte o como material de impregnación parcial o total de una capa de papel.

35 En el caso de un overlay líquido, la al menos una capa de resina curada previamente prevista sobre una placa de soporte presenta un espesor entre 10 y 150 µm, preferentemente entre 20 y 100 µm, en particular preferentemente entre 30 y 80 µm. A este respecto, la capa de resina puede comprender al menos una capa, preferentemente al menos dos capas, en particular preferentemente al menos tres capas aplicadas sucesivamente.

40 Como resina de formaldehído que puede curarse por calor se usa preferentemente una resina de melamina-formaldehído, una resina de melamina-urea-formaldehído o una resina de urea-formaldehído. Como resinas adicionales son posibles resinas epoxídicas, una resina de poliamida o una resina de poliuretano.

45 En principio podría estar previsto también una capa de resina curada previamente que se encuentra en forma de una capa de resina que puede curarse por UV y/o que puede curarse por haz de electrones (ESH). Para ello pueden usarse en particular lacas que contienen acrilato, que pueden curarse por radiación. Normalmente, las lacas que pueden curarse por radiación usadas contienen metacrilatos, tal como por ejemplo (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de epoxi o (met)acrilatos de uretano. Es concebible también que el acrilato usado o bien la laca que contiene acrilato contenga monómeros sustituidos o no sustituidos, oligómeros y/o polímeros, en particular en forma de ácido acrílico, éter acrílico y/o monómeros, oligómeros o polímeros de éster de ácido acrílico.

50 En una variante más extensa del presente procedimiento está previsto que el grado de reticulación de la al menos una capa de resina curada previamente se determine dentro (in-line, en línea) y/o fuera (off-line, fuera de línea) de una línea de producción del material de soporte dotado de una capa de resina curada previamente.

55 En el caso de la medición NIR en línea en la línea de producción se usa preferentemente un aparato de medición NIR móvil (tal como por ejemplo el aparato DA 7400 de la empresa Perten). En la medición en línea puede posicionarse la cabeza de medición que registra los espectros a este respecto en un sitio discrecional en la línea de producción. Ésta proporciona por material de impregnación o placa/material laminado etc. varios valores de medición. Al atravesar la cabeza de medición por una anchura de placa pueden detectarse también en este caso diferencias.

60 En el caso de la medición NIR fuera de línea fuera de la línea de producción pueden usarse tanto aparatos de medición móviles como también estacionarios (tal como por ejemplo el aparato DA 7250 de la empresa Perten).

65 Además de las aplicaciones anteriormente descritas para capas de resina curadas previamente en el sector decorativo es en general concebible y posible determinar y controlar el grado de reticulación / grado de secado de adhesivos y colas (tal como cola de urea, cola de melamina).

Tal como se ha explicado ya anteriormente puede usarse el presente procedimiento para distintos sistemas de resina (tal como epóxido, PU, poliamida etc.), debiéndose seleccionar en cada caso, dependiendo del sistema de resina, uno o varios picos que permiten una información sobre el estado del curado.

- 5 El presente procedimiento presenta una pluralidad de ventajas: posible medición en línea; pueden analizarse resinas sintéticas discrecionales; procedimiento de medición móvil y rápido; posible control de la producción.

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

10

La figura 1 dos espectros NIR de una muestra antes y tras una etapa de secado y

La figura 2 espectros NIR de la figura 1 tras corregir el desplazamiento de líneas base.

15 **Ejemplo de realización 1: Creación de una muestra de referencia y calibración**

En el caso de papeles impregnados se miden para la calibración de la medición NIR en primer lugar materiales de impregnación en distintos estados de secado con el detector NIR. Para ello se extraen materiales de impregnación de un canal de impregnación, que se habían producido con velocidades distintas. A este respecto se variaron hacia arriba y hacia abajo las velocidades en torno al valor óptimo conocido. Entonces se midieron las muestras por NIR y se determinó entonces en el horno el valor VC. Tras un secado durante cinco minutos se consigue el estado final curado (estado C). Tras el secado en el horno se miden las muestras una segunda vez con ayuda de la cabeza de medición NIR. Esta medición proporciona el punto final del secado.

25 Los espectros NIR registrados (véase la figura 1) de las cargas individuales muestran un desarrollo similar con una banda de absorción ancha en 1490 nm. Esta banda corresponde a la primera vibración armónica de enlaces N-H de la resina de melamina-formaldehído. En 1450 nm puede distinguirse otra banda que corresponde a la primera vibración armónica del enlace O-H del agua.

30 Debido al solapamiento de las bandas de absorción mencionadas aparece la banda de agua como hombro izquierdo de la banda ancha. La altura de la línea base representa la diferencia principal en los espectros. El desplazamiento de la línea base puede atribuirse al curado distinto (densidad, índice de refracción) de las dos muestras. Así muestra el espectro de la muestra tras el secado en el horno valores de absorción más bajos que antes del secado, ya que la luz irradiada se refleja o bien se dispersa más intensamente. Esto hace que las diferencias espectrales apenas puedan distinguirse o bien no puedan distinguirse debido a la modificación química de las muestras. La compensación del efecto de dispersión perturbador puede realizarse mediante distintos procedimientos del tratamiento previo de datos.

40 Tras la corrección del desplazamiento de línea base (véase figura 2) muestran los espectros la modificación de la intensidad de absorción de las bandas en 1450 nm (agua) y en 1490 nm (grupos N-H).

Entonces puede crearse una correlación entre los valores VC y los espectros NIR. La creación del modelo de calibración, que describe la relación entre los espectros NIR y los valores VC correspondientes, se realiza con el procedimiento de regresión multivariante (por ejemplo con MLR PCR, PLS etc.). La evaluación se realiza a través de todo el espectro. Cuanto durante más tiempo se seque la muestra en el horno, más alto es el grado de reticulación. A este respecto pueden medirse también muestras que tienen un valor VC más alto que lo pretendido habitualmente. Con la comprobación de estas muestras subsecadas puede conseguirse también un control mejorado del canal de impregnación (canal de secado). Las muestras subsecadas tienen un contenido de grupos metilol que se encuentra por encima del valor óptimo, las sobresecadas tienen un contenido de grupos metilol que se encuentra por debajo del valor óptimo. Por consiguiente es posible mediante el registro de los espectros NIR en combinación con una visualización un control del canal por medio del contenido de grupos metilol. Con estos datos, por tanto tras la calibración para los distintos sistemas de resina y papel puede hacerse una predicción básica sobre el estado del curado.

55 Las pruebas sobre el estado de curado pueden realizarse directamente en la salida de una instalación de impregnación. La cabeza de medición NIR proporciona en un minuto varios cientos de valores de medición, con lo que es posible un control del proceso continuo. Para las pruebas de la calidad en el almacenamiento puede operarse con un aparato de medición móvil.

60 La medición NIR de la reticulación puede realizarse directamente en la línea de producción (medición en línea) con un aparato móvil (DA 7400 empresa Perten) o en el laboratorio (medición fuera de línea) con un aparato estacionario (DA 7250 empresa Perten).

Ejemplo de realización 2:

5 En un canal de impregnación se imprime un overlay (gramaje: 25 g/m²) con una mezcla de resina de melamina y corindón. Toda la cantidad de carga se encontraba en aprox. 75 g/m², de los cuales eran aprox. 55 g de resina de melamina. El canal de impregnación se condujo con distintas velocidades. De las variantes de velocidad individuales se extrajeron muestras y se midieron con ayuda de la cabeza de medición NIR. A continuación se someten a estudio para determinar su valor VC. A este respecto se hallaron valores VC del 3,0 % al 8 %. Todas las muestras se miden tras el secado una segunda vez con la cabeza de medición NIR.

10 A partir de los espectros y los valores VC se creó a continuación una correlación que permitía una predicción del valor VC en otros patrones de overlay.

15 Este procedimiento puede usarse lógicamente también en sistemas en los que se aplican las resinas curadas previamente de manera directa sobre placas de materia derivada de la madera impresas o no impresas. Con estas placas se plantean los mismos problemas que en el caso de los papeles impregnados. También en este caso es importante conocer el estado de curado de la resina sintética que se encuentra sobre la placa. Esto se aplica tanto para una línea de producción encadenada en la que se realiza tras la carga de resina y el secado directamente el procesamiento posterior en una prensa de ciclo corto o Conti como también en una producción no encadenada en la que tiene lugar tras la carga de resina y el secado un almacenamiento intermedio. En el caso descrito es la
20 determinación del estado de reticulación tanto más importante, dado que a diferencia de los papeles impregnados, apenas es posible por lo demás una determinación de la calidad de los parámetros que van a determinarse habitualmente. Mediante una medición realizada directamente en la línea de producción, puede realizarse con desviaciones del estado teórico de manera inmediata una adaptación de los parámetros de producción. A este respecto puede tratarse del avance y el ajuste del secador (temperatura del aire, velocidad del aire y conducción del
25 aire). Por último existe la posibilidad de controlar el control del secador a través del estado de curado de la resina sintética.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la determinación del grado de reticulación de al menos una capa de resina de una resina de formaldehído que puede curarse por calor, prevista sobre un material de soporte, en donde la al menos una capa de resina de formaldehído curada previamente se encuentra en un estado curado previamente sobre la superficie de una placa de soporte o como material de impregnación parcial o total de una capa de papel, que comprende las etapas
- registrar al menos un espectro NIR de la capa de resina de formaldehído curada previamente prevista sobre el al menos un material de soporte usando al menos un detector 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 reticulación de la al menos una capa de resina de formaldehído curada previamente mediante comparación del espectro NIR determinado para la al menos una capa de resina de formaldehído curada previamente con al menos un espectro NIR, determinado para al menos una muestra de referencia de la al menos una capa de resina de formaldehído con grado de reticulación conocido, por medio de un análisis de datos multivariante (MDA), en donde el análisis de datos multivariante se realiza por toda la región espectral del espectro NIR determinado,
- en el que el al menos un espectro NIR determinado para la al menos una muestra de referencia con una capa de resina de formaldehído curada previamente con grado de reticulación conocido se determinó previamente usando el mismo detector 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 reticulación de la capa de resina de formaldehído curada previamente prevista sobre la capa de papel o la placa de soporte corresponde a una resina cuyo curado se interrumpió en el estado de una polimerización incompleta (estado B).
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la al menos una placa de soporte es una placa de materia derivada de la madera, en particular una placa de fibras de densidad media (MDF), de fibras de alta densidad (HDF) o de virutas gruesas (OSB) o de madera contrachapada, una placa de fibras de cemento y/o placa de fibras de yeso, una placa de óxido de magnesio, una placa de madera-plástico (WPC) y/o una placa de plástico.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la capa de papel es una capa de papel overlay, capa de papel kraft o capa de papel decorativo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa de resina de formaldehído curada previamente se encuentra como overlay líquido sobre la placa de soporte.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** la al menos una capa de resina de formaldehído curada previamente prevista sobre la placa de soporte como overlay 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 .
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la resina que puede curarse por calor comprende una resina de melamina-formaldehído, una resina de melamina-urea-formaldehído o una resina de urea-formaldehído.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la muestra de referencia con grado de reticulación conocido de la capa de resina de formaldehído curada previamente comprende una capa de resina de formaldehído prevista sobre una capa de papel o placa de soporte, en donde la capa de papel o la placa de soporte y la capa de resina de formaldehído de la muestra de referencia son del mismo tipo que la muestra que va a medirse de capa de papel o placa de soporte y capa de resina de formaldehído.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grado de reticulación de la capa de resina de formaldehído curada previamente de la al menos una muestra de referencia se determinó tras el curado previo de la capa de resina de formaldehído por medio de al menos una muestra individual extraída de la muestra de referencia curada previamente.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el grado de reticulación de la capa de resina de formaldehído curada previamente de la muestra de referencia se determina por medio de al menos una, preferentemente al menos dos, tres, cuatro o más muestras individuales extraídas de las muestras de referencia de acuerdo con el ensayo de VC.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grado de reticulación de la al menos una capa de resina de formaldehído curada previamente se determina dentro y/o fuera de una línea de

producción del material de soporte dotado de la capa de resina de formaldehído curada previamente.

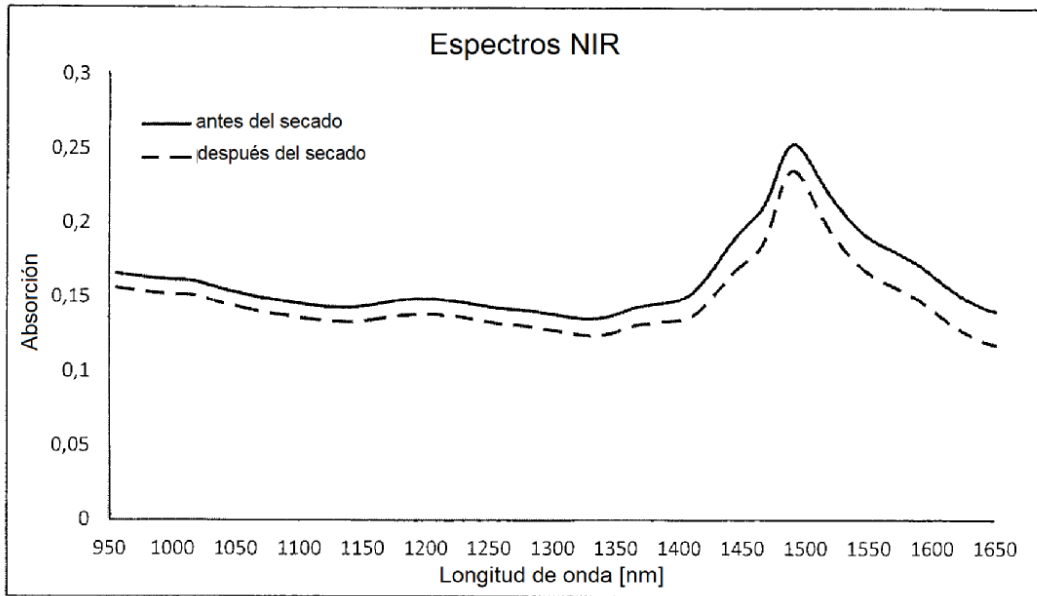


Figura 1

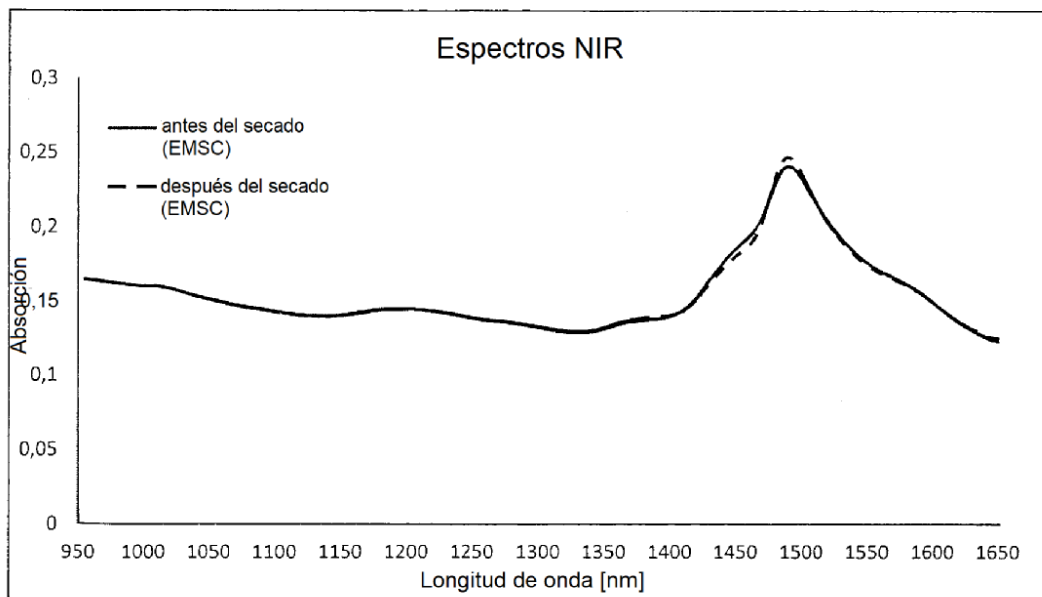


Figura 2